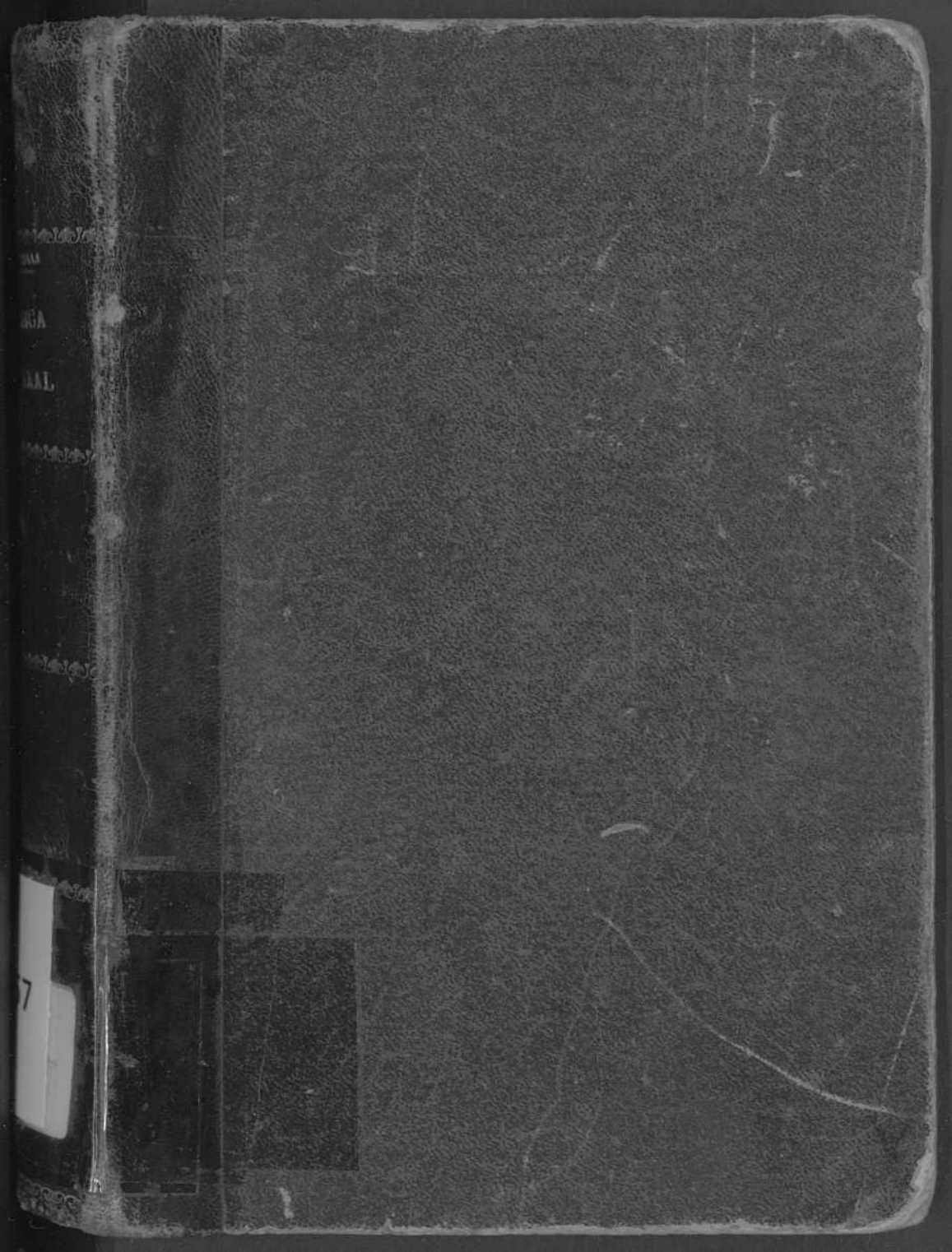


3208

D-30-381
ENRIQUE
MARTINEZ
LAIN-CALVO, 11
TEL. 305

TRATADO ELEMENTAL

DE

QUÍMICA GENERAL

Y

DESCRIPTIVA

BIBLIOTECA PUBLICA BURGOS

B.P. BURGOS
N.R. ---------
N.T. 24270
C.B.
24457

OTRAS OBRAS DEL AUTOR

Programa de Química general, ajustado a las explicaciones del autor en la Universidad de Madrid. Declarado de mérito por Real orden de 26 de julio de 1882, previo dictamen del Consejo de Instrucción pública.—*Octava edición*. Se halla de venta al precio de **una peseta** en Madrid, en casa de las hijas del autor, calle de la Magdalena, 14, primero, y en las principales librerías.

Ptomaínas y **Leucomaínas**: breve noticia histórica de su descubrimiento e importancia del mismo para la Química pura, la Biológica, la Patología, la Terapéutica, la Higiene y la administración de justicia. Discurso leído en la solemne inauguración del curso de 1887 a 1888 en la Universidad de Valladolid (segunda impresión). Se vende al precio de **dos pesetas y cincuenta céntimos** en los puntos mencionados.

Investigación del aceite de semillas de algodonero en los de olivas, por D. Santiago Bonilla Mirat y D. Angel Bellogín Aguasal. Precio, **una peseta**.

Toxicología del cloroformo: exposición de algunos datos prácticos que deben tenerse en cuenta en las investigaciones químico-legales de este anestésico, por los Doctores Bonilla y Bellogín *(agotada)*.

Memorias sobre los análisis químicos de las aguas minerales de *Puente Viesgo* (en colaboración con el Doctor López Gómez) y *Puente-Nansa* (Santander), del *Salugral* (Cáceres), del *manantial de San Miguel* (Betelu), provincia de Pamplona, de la *Fuente Sayud*, de Castromonte (provincia de Valladolid), de Gámiz-Ibarra (Vizcaya) (en colaboración con el Doctor Boyra) y del manantial de *Peñamata* (Mazarrón), Murcia.

Análisis químico de una de las piedras meteóricas, que cayeron en Madrid, del bólido del 10 de Febrero de 1896.—Madrid. 1896.

Precio de la novena edición de este Tratado de Química general: **20 pesetas** en rústica, en toda España.

TRATADO ELEMENTAL

DE

QUÍMICA GENERAL

Y

DESCRIPTIVA

PARA USO DE LOS ESTABLECIMIENTOS DE ENSEÑANZA

POR

SANTIAGO BONILLA MIRAT

Catedrático numerario que fué de esta asignatura en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central

BIBLIOTECA PÚBLICA BURGOS

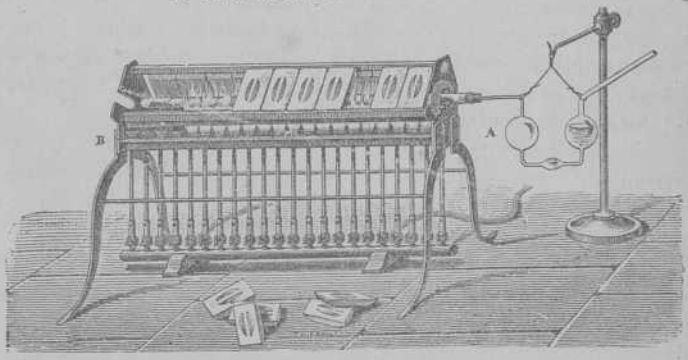
NOVENA EDICIÓN

REFORMADA Y AMPLIADA DE ACUERDO CON LOS ÚLTIMOS ADELANTOS DE LA CIENCIA

POR

ANGEL DEL CAMPO CERDAN

CATEDRÁTICO NUMERARIO DE ANÁLISIS QUÍMICA EN LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD CENTRAL



Imprenta de los Hijos de Gómez Fuentenebro

calle de Bordadores, 10.

MADRID

Es propiedad de las hijas del autor, quienes se reservan todos los derechos que la ley las concede.

PRÓLOGO DE LA PRIMERA EDICIÓN

Desde el primer curso que expliqué esta asignatura en la Universidad de Valladolid, he sido invitado varias veces a publicar un libro que se ajustase a mis explicaciones. Confieso ingenuamente que me ha faltado resolución para hacerlo durante los años transcurridos desde entonces, porque siempre he creído que era una empresa muy ardua escribir un libro en el que se hallen condensados los conocimientos fundamentales de esta ciencia, con la extensión 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 extenso de Química, que un libro elemental. Teniendo esto presente, no me habría decidido a dar a luz este libro, si una razón, poderosa a mi entender, no me hubiera impulsado a ello; a pesar de haber aconsejado a todos mis alumnos que se valiesen para estudiar la asignatura de los *Elementos de Química general*, del Sr. T. Muñoz de Luna, o del *Manual de Química general*, de don Antonio Casares, o de las *Lecciones elementales de Química moderna*, de Wurtz, traducidas por el Sr. Almera, o del *Compendio de las lecciones de Química general*, explicadas en la Universidad de Barcelona por el Dr. D. J. Ramón de Luanco, mi inolvidable profesor, o del *Curso elemental de Química*, del Dr. D. José Soler y Sánchez, o de las *Lecciones de Química general*, publicadas por mi querido compañero el Dr. D. Bartolomé Feliú y Pérez, o de algún 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, o que se van transmitiendo de unos a otros, he tenido ocasión de revisar algunos de dichos cuadernos, bastante extensos a 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 a la precipitación con que se toman las notas que sirven para formarles. El deseo de que desaparezcan aquéllas y de evitar a 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 va enriqueciendo, debemos, los que figuramos en última línea, limitar nuestra misión a dar a aquéllas la forma más apropiada para que puedan adquirirlas los que comienzan su estudio con el menor esfuerzo posible, 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 a 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 seguido ésta para constituirse.

De las diversas clasificaciones que se han ideado para exponer las especies químicas, creo que, hoy por hoy, la más preferible para la enseñanza de la Química general es la fundada en la *atomicidad* o *dinamicidad*, a pesar de sus defectos, y es la que sigo en este libro y en mis explicaciones, empleando la notación atómica para expresar las reacciones que en 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 a conocer a los alumnos el dualismo y los equivalentes, porque aún hay 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 da a conocer; ¿debemos hacer de peor condición al dualismo y los equivalentes, cuando aún no han pasado por completo a la historia? En esto me fundo para dar una idea de ellos, si bien muy sucinta, no siguiendo en esto a 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 éstos que indique cuáles son los rasgos más culminantes que les caracterizan; recordando dichas generalidades al terminar su estudio, se demuestra al alumno la importancia que en Química tienen la observación, la experiencia, la abstracción, la generalización, etcétera, como fuentes principales de su conocimiento.

También creo ventajoso para la enseñanza dar unidad a los conocimientos de la Química inorgánica y a los de la orgánica, procurando presentarlos reunidos donde quiera que es posible. De esta manera se contribuye a atenuar uno de los inconvenientes de la actual organización de esta asignatura, que teniendo materiales más que suficientes para un curso de lección diaria, se ve reducida a los estrechos límites de una lección alterna.

Muy lejos de mí la idea de creer que este libro es perfecto y supera a 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, a cuya benevolencia le confío; 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, Septiembre de 1880.

Santiago Bonilla Mirat.

ADVERTENCIAS DE LA NOVENA EDICION

Agotada la sexta edición en breve espacio de tiempo, durante el cual la muerte arrebató prematuramente a la ciencia y al cariño de sus deudos y amigos al autor, sus hijas, queriendo honrar la memoria de su padre, al mismo tiempo que atendiendo a indicaciones de varios compañeros y discípulos del finado, que manifestaron deseos de que no desaparezca obra tan a propósito para la enseñanza de la Química, dispusieron publicar la *séptima*, la *octava* y ahora la *novena* edición, con el objeto de corresponder, agradecidas, al favor que aquéllos han dispensado a las numerosas ediciones anteriores, agotadas en pocos años.

Encabezando la edición octava de esta obra y a guisa de prólogo, escribía el que suscribe, en 1911 en unión de su malogrado compañero, el catedrático que fué de la Universidad de Sevilla D. Jaime Ferrer, prematuramente desaparecido para la ciencia en el año actual, las siguientes líneas:

"Honrados con el encargo de revisar la edición anterior y ponerla al corriente de la Ciencia actual, al cumplir esta no fácil misión, hemos puesto en ella todo el afectuoso cuidado que reclamaban de consuno nuestro amor a la Ciencia de una parte, y nuestro amor a este libro de otra, en el que uno de nosotros conserva vivo el recuerdo, siempre grato, de aquellas primeras lecciones recibidas de su inolvidable maestro D. Santiago Bonilla.„

"Ha sido, por tanto, norma de nuestra conducta respetar lo más posible el criterio personal del autor, y así, sin perturbar el plan general de la obra, sin alterar su aspecto externo, sacrificando cuanto hemos podido nuestras propias iniciativas, procurando deducir de lo que él escribió en determinados puntos lo que hubiera escrito, de vivir ahora, en determinados otros, conservando, en fin, del modo más fiel que hemos sabido el espíritu dominante en todo el libro, hemos introducido *en el texto* de la edición presente todas aquellas innovaciones que hemos juzgado precisas para mantenerla al corriente de la Ciencia moderna y con la utilidad didáctica que siempre se le reconoció.„

Las mismas palabras, pueden servir exactamente, para presentar al público, esta *novena* edición, puesto que el mismo espíritu ha presidido a la introducción de aquellas variantes, que el tiempo y el progreso han hecho imprescindibles; someramente reseñadas éstas, consisten en lo siguiente: aparece la obra dividida en cuatro partes: química *teórica*, *inorgánica*, *orgánica* y *analítica*. En la primera, que *mutatis mutandi*, es la misma parte *general* de anteriores ediciones, a más de los retoques que la actualidad ha exigido en determinados asuntos (estado coloidal, cristalino, valencia, teoría iónica, radiactividad, catalisis, nomenclatura, etc.) han sido añadidas las leyes de *acción de masa*, *Le Chatelier y Gibbs* relativas a los sistemas en equilibrio, que ya no deben faltar en ningún libro de este género; se han incluído también, unas nociones de *electroquímica* y *fotoquímica* ya que hoy gozan de iguales títulos por lo menos que la *termoquímica*, por ser conocidas. La *teoría atómica* ha sido remozada, infundiéndole, con los modernísimos estudios acerca de la constitución del átomo, el criterio netamente realista de la *atomística* moderna. La *clasificación periódica*, presenta la nueva orientación, que el concepto del *número*

atómico le presta, habiendo incluído en sitio y extensión adecuados las modernísimas ideas acerca de los cuerpos *isotopos* e *isobaros*, el resurgimiento de las olvidadas ideas de Prout, las *trasmutaciones* radiactivas, etc., etc. La clasificación de los elementos por su valencia ha sido adaptada al momento actual, habiendo sido preciso por ello variar el sitio donde antes figuraban algunos cuerpos.

En *química inorgánica*, se han agregado un buen número de cuerpos, aislados o preparados modernamente, se han ampliado los datos referentes a otros cuya importancia o aplicaciones han crecido en estos últimos tiempos; se han incluído capítulos especiales concernientes a cuestiones importantes como *complejos inorgánicos*, *elementos radiactivos*, *tierras raras*, etc.; se ha ampliado notablemente lo relativo a las industrias más importantes (amoniaco y nítrico sintéticos, ácido sulfúrico, combustibles, abonos, cementos, vidrio, siderurgia, metalurgias diversas, etc.) y se han señalado nuevos métodos de preparación y nuevas aplicaciones, surgidos a veces, con motivo de la *guerra europea*.

Parecidas adiciones y reformas se han hecho en *química orgánica*, en la que se ha acentuado el caracter de modernidad iniciado ya en la edición anterior; los *gases de combate*, nuevos *explosivos*, *seda artificial*, etc., etc.; son ejemplos de aplicaciones recientes de dichos cuerpos, que han sido objeto de especial atención; del mismo modo, las nociones de *bioquímica* han sido ampliadas con las ideas actuales relativas a *lipoides*, *secreciones internas (harmozonas*, *hormonas*, etc.) y *vitaminas*, imprescindibles hoy, en la química fisiológica.

Las nociones de *química analítica* que han sido añadidas por indicaciones muy atendibles de algunos centros de enseñanza que utilizan esta obra, contienen lo más indispensable para poder *hacer prácticamente* análisis no muy complicados, tanto cualitativos como cuantitativos; la inclusión del *método general de análisis* y del *análisis volumétrico* en su forma más sencilla, constituye un *complemento preciso* que ensancha extraordinariamente el radio de utilidad de este libro, esperando sea así apreciado, por el competente profesorado, que nos honra, aconsejando su consulta a los discípulos.

Para terminar esta advertencia, forzoso es transcribir también lo que ya decíamos en 1911:

.....

"Mucho dudamos haber llevado a cabo con acierto la labor que nos ha sido encomendada; abrigamos además el convencimiento de que nuestra reforma es muy inferior a la que hubieran hecho las expertas manos que escribieron las primeras ediciones; esto no obstante, creemos haber hecho lo suficiente para demostrar el *buen deseo* que ha presidido nuestro trabajo, y si el público dispensara a esta edición la misma favorable acogida que a las anteriores, nos sentiríamos satisfechos por haber contribuído con nuestro modesto esfuerzo a difundir en varias generaciones más, el nombre ilustre de aquel que fué y será siempre honra indiscutible de la Cátedra española."

Madrid, Agosto de 1922.

Angel del Campo.

QUÍMICA GENERAL

Y

DESCRIPTIVA

PRIMERA PARTE

QUÍMICA TEÓRICA

NOCIONES PRELIMINARES

1. Materia. Cuerpo.—Todo lo que nos rodea produce en nosotros sensaciones muy diversas; la observación del mundo exterior nos revela constantemente, que en el seno de tanto cambio o transformación como presenciamos, y que conocemos con el nombre de *fenómenos*, hay *un algo* permanente, sujeto de todos ellos, que es lo que llamamos *materia* y cuyas cualidades esenciales son, *la extensión, la impenetrabilidad y el peso* (1).

Se da el nombre de *cuerpo* a una porción limitada de materia, y el de *masa* a la cantidad de materia que contiene un cuerpo.

Conservación de la materia.—La observación y la experiencia han demostrado y demuestran continuamente que la materia ni se destruye ni se crea; no hace más que transformarse en todas aquellas acciones en que interviene.

2. Energía.—Es la cualidad de la materia cuya variación en los cuerpos tiene lugar durante los fenómenos. No se puede concebir la materia sin estar dotada de energía, ni ésta sin materia que la sirva de asiento.

La energía se manifiesta de diversas maneras, según sean las formas bajo las cuales impresione a nuestros sentidos, recibiendo los nombres de *mecánica, calorífica, luminosa, eléctrica* y *química*. Estas diversas formas pueden transformarse unas en otras; una acción mecánica puede producir calor, luz, electricidad, cam-

(1) Para explicar las acciones que tienen lugar a distancia, se admite la existencia de una materia imponderable, perfectamente elástica, llamada *éter*, que llena todo el universo.

bios químicos; el calor puede dar origen a acciones mecánicas, a luz, a electricidad, a cambios químicos, etc., existiendo una relación constante entre las cantidades de energía que se manifiesta en una u otra forma.

Se divide además la energía en *actual, cinética* o *de movimiento* y *potencial* o *latente*. La primera, llamada también *fuerza viva*, es la que se manifiesta en los cuerpos en estado de movimiento, como la de una masa al trasladarse de un punto a otro; la de un cuerpo caliente que se enfría; la de dos o más cuerpos en el acto de combinarse. Se llama energía *potencial* o de *posición*, o simplemente *potencial*, la que existe en una porción de materia sin manifestarse o hacerse patente, mientras una causa cualquiera no la impulsa: un cuerpo dotado de peso, en reposo; un cuerpo electrizado, pero aislado; la mezcla de los gases oxígeno y nitrógeno a la temperatura ordinaria; un explosivo cualquiera, como la dinamita, contienen cantidades de energía latente o potencial, que no se manifiesta, mejor dicho, que no se transforma en cinética, mientras no obre una causa que produzca dicha transformación.

Conservación de la energía.—La energía, como la materia, no se aniquila ni se crea; no hace más que transformarse.

3. Constitución de la materia.—*Moléculas y átomos.* La materia no es continua, como lo demuestran la porosidad, la compresibilidad, los cambios de estado, etc.; es discontinua y está formada por la reunión de partículas llamadas *moléculas*, separadas por intervalos o *espacios intermoleculares*, siendo aquéllas las porciones más pequeñas de materia que pueden existir libres, manifestando caracteres específicos determinados.

Las moléculas a su vez se las supone formadas por la agrupación de otras porciones de materia más pequeñas, que reciben el nombre de *átomos*, a las cuales se las supone ocupando espacios geométricamente regulares, y unidas entre sí a la manera de los astros que forman un sistema planetario, mediante una atracción especial, de que más adelante nos ocuparemos, que se denomina *afinidad*.

Estos *átomos*, a los que se les supone un peso constante, no están, sin embargo, como indica su nombre y como durante mucho tiempo se les ha supuesto, desprovistos de partes. Admítese hoy que en estas pequeñas porciones de materia existen aún otras extraordinariamente menores, que poseen la mínima carga eléctrica *negativa* posible y a las que se ha dado el nombre de *electrones*.

Según esta hipótesis electrónica, de que más adelante se hará especial mención, son los átomos a modo de verdaderos sistemas planetarios constituidos por electrones negativos que giran en torno a núcleos electrizados *positivamente* con una o más cargas idénticas en valor a las de los *electrones* y a las que se ha dado el nombre de *protones* para distinguirlas de aquéllas; a las diferentes formas de hacerse esta

agrupación y aun al número de electrones en juego, se atribuye la distinta naturaleza de los átomos, o sea las diferencias que se encuentran en las propiedades de los distintos cuerpos simples hoy conocidos.

Los átomos que entran en la constitución de una molécula son todos semejantes u *homogéneos* si se trata de la molécula de un elemento; son diferentes o *heterogéneos* si la molécula pertenece a un cuerpo compuesto.

El número de átomos que constituyen una molécula es muy variable, habiendo algunos casos de determinados cuerpos simples en los que la molécula consta de un solo átomo.

Las moléculas tienen movimientos peculiares que son los que determinan las propiedades físicas de los cuerpos; esos movimientos están influenciados por los que tienen los átomos que las forman, y éstos determinan las propiedades químicas. Por lo tanto, las diferencias que existen entre las moléculas de los distintos cuerpos dependerán de la diferente naturaleza de sus átomos, de la diversa manera de estar agrupados o de las modificaciones que pueda experimentar su energía, y cuando varíen la naturaleza, la manera de estar agrupados o sus movimientos, variará la manera de ser del cuerpo. Las acciones que producen dichos cambios se llaman *acciones químicas*.

4. Cuerpos simples y compuestos.—Se da el nombre de *cuerpos simples* o *elementos químicos* a aquellos en que *hasta ahora* no se ha podido aislar más que una sola clase de materia. Se dice que *hasta ahora*, porque acaso el incesante progreso de la Ciencia permita en el porvenir descomponer algunos que hoy se consideran como simples; los óxidos de potasio y de sodio fueron considerados como *elementos* hasta que el químico inglés Davy consiguió descomponerlos por la corriente eléctrica a principios del siglo XIX. En tiempos de Aristóteles no se admitían más que cuatro elementos: fuego, agua, tierra y aire; en el día se conocen unos ochenta cuerpos simples, cuyos nombres se expondrán más adelante.

Son *cuerpos compuestos* aquellos de los que se pueden separar dos o más clases de materia; es decir, que están formados por la unión de dos o más cuerpos simples; pero tan íntimamente, que el conjunto posee propiedades absolutamente diferentes de las de aquéllos.

5. Fenómenos físicos y químicos.—Reciben el nombre de *fenómenos* las transformaciones y modificaciones pasajeras o permanentes que experimentan los cuerpos por la acción de diversas causas. La congelación del agua, su evaporación lenta o rápida, la imanación del hierro por una corriente eléctrica, la combus-

tión del carbón en el aire, la oxidación del hierro en una atmósfera húmeda, cubriéndose de lo que se llama herrumbre u orín del hierro, y otros muchos hechos que se podrían citar, son ejemplos de fenómenos.

Pero fijándose un poco en las transformaciones anteriores, se observa que unas, como la imanación del hierro, la congelación y la evaporación del agua, son pasajeras y *reversibles*; cesan en cuanto deja de actuar la causa que las produjo, modificándose cuando más el estado físico del cuerpo, es decir, su manera de *estar*, volviendo el cuerpo o sistema de cuerpos a su estado primitivo, recorriendo los mismos estados intermediarios que recorrió al efectuarse el fenómeno; otras, como la combustión del carbón y la oxidación del hierro en el aire húmedo, son más profundas, no vuelve el cuerpo a su primitivo estado, aunque deje de actuar la causa que las produjo, es decir, son *irreversibles;* los cuerpos que las experimentan dejan de *ser* lo que eran para transformarse en otros distintos; se produce una *acción química*. Las primeras reciben el nombre de *fenómenos físicos;* las segundas el de *fenómenos químicos*.

Aunque en sus manifestaciones externas se diferencian bien los fenómenos físicos y químicos, como lo demuestran los ejemplos anteriores, no es fácil establecer sus diferencias cuando se considera la esencia íntima de unos y otros; la combinación de la *magnesia* con el *ácido clorhídrico* para formar el *cloruro magnésico* y *agua*, es un fenómeno químico, y, sin embargo, *es reversible*, porque basta evaporar la disolución para que se separen otra vez los dos cuerpos, el óxido y el ácido. El estudio detenido y profundo de las causas que los producen, demuestra que tanto los fenómenos físicos, como los químicos, no son sino manifestaciones de la energía, siendo muy difícil establecer una línea divisoria entre ambos y fijar cuál es el límite en que termina el fenómeno físico y comienza el químico.

6. Objeto de la Química.—Dicen algunos que la Química tiene por objeto el estudio de los fenómenos químicos, o lo que es lo mismo, que se ocupa de las acciones que unos cuerpos ejercen sobre otros, siempre que de ellas resulten modificaciones profundas. Este concepto es muy limitado; si esta ciencia no tuviese otro objeto más elevado, vendría a 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 a que se hallan sometidos los fenómenos que estudia; comprueba dichas leyes haciendo deducciones para ver si hay conformidad entre ellas y los hechos observados, y aún va más allá, es-

decir, trata de investigar el *por qué* de dichas leyes, la causa de los fenómenos, estableciendo *teorías*, cuando reune materiales suficientes para ello, o solamente *hipótesis*, si faltan hechos en que fundar aquéllas.

Teniendo esto en cuenta, puede decirse que la Química *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 teorías inventadas para explicar las causas de los fenómenos químicos.*

La Química es una ciencia física, a la vez teórica y técnica cuyo objeto no puede realizarse cumplidamente sin el concurso de las demás ciencias con quienes guarda relación; ésta es más estrecha con la física y la mineralogía, pero también las matemáticas le prestan su concurso, hasta el punto de que no es posible hoy el estudio profundo de la parte teórica de esta ciencia sin el conocimiento de las matemáticas superiores. Las ciencias biológicas y la geología, se relacionan cada vez más con la Química, pues ésta es base indispensable para el estudio de multitud de cuestiones fundamentales en aquéllas.

7. Divisiones de la Química.—Varias son las que se han hecho, según se atienda a la manera de hacer su estudio, a la naturaleza de los cuerpos que estudia o a sus aplicaciones.

Por el primer concepto se divide en *general* o *teórica* y *descriptiva;* la primera trata de las leyes y fenómenos o hechos generales, es decir, comunes a todos los cuerpos; la segunda del estudio particular de éstos. Una parte importante de la primera, que utiliza principalmente para su estudio los métodos que se enseñan en la Física recibe por esto, el nombre de *química física*. El conjunto metódico de operaciones y reacciones que es preciso efectuar para poner de manifiesto las propiedades de los cuerpos y poder deducir en consecuencia, su naturaleza química, constituye otra parte de esta ciencia que se llama *Química Analítica*.

Por la naturaleza de los cuerpos que estudia, se divide en *inorgánica* y *orgánica*, según que se ocupe del conocimiento de aquellos cuerpos principalmente de origen mineral o de aquellos otros en que siempre entra el carbono y que en otro tiempo se creían exclusivamente de origen orgánico, vegetal o animal.

Por sus aplicaciones se divide la Química en *médica, farmacéutica, agrícola, industrial*, etc.

ESTADOS FÍSICOS DE LOS CUERPOS

8. Estados físicos.—Los cuerpos se presentan en tres estados: *sólido*, *líquido* y *gaseoso*.

En el *sólido*, el volumen y la forma de los cuerpos son constantes, si no actúa sobre ellos una causa exterior; se admite que sus moléculas poseen solamente movimientos de rotación y vibración en torno a una posición media de equilibrio. En el *líquido*, el volumen es constante, pero los cuerpos no tienen forma propia; toman la de las vasijas que los contienen; en ellos, las moléculas poseen a más de los anteriormente dichos, movimientos de traslación, pero conservan invariables para cada temperatura, sus distancias intermoleculares. En el *gaseoso*, no tienen los cuerpos ni volumen ni forma determinados; el no conservar las moléculas de estos cuerpos sus distancias como en los líquidos durante sus movimientos de traslación, hace que tiendan a separarse unas de otras, sin otro límite que las paredes de las vasijas en que están encerrados. Entre los tres estados no hay transición brusca, sino una serie numerosa de estados intermedios, en los que la *cohesión* varía de una manera continua.

Se da el nombre de *cohesión* a la causa que mantiene unidas las moléculas de los cuerpos y se opone a su separación.

9. Cambios de estado.—Los cuerpos pasan de un estado al otro por la influencia de ciertas acciones. De éstas conviene fijarse en la del calor, en la presión y en la disolución.

Aumentando la temperatura de los cuerpos sólidos, se dilatan, porque el calor aumentando la amplitud de las vibraciones de sus partículas favorece la separación de éstas, llega un momento en que muchos de ellos pasan al estado líquido *(fusión)* o al gaseoso *(volatilización)*, permaneciendo constante la temperatura mientras se realiza el cambio de estado, que es fija para cada cuerpo *(punto de fusión* o de *volatilización)*, llamándose *calórico latente* el que recibe el cuerpo y se transforma en el trabajo necesario para vencer su cohesión.

Si actúa el calor sobre un líquido, se transforma en vapor *(vaporización)*, es decir, pasa al estado gaseoso; este tránsito puede verificarse lentamente a todas temperaturas y sólo en la superficie libre del líquido *(evaporación)* o bien en burbujas tumultuosas que se desprenden de las superficies interiores por la aplicación directa de un foco de calor o por otro medio adecuado *(ebullición)*.

Por el contrario, los descensos de temperatura producen el tránsito del estado líquido al sólido *(solidificación)*, que se verifica sin variar apenas su volumen, a la misma temperatura a que se fundió el cuerpo, excepto en algunas circunstancias en que aquél permanece líquido a temperaturas inferiores a su punto de solidificación *(sobrefusión)*. Si se hace descender la temperatura de un gas o de un vapor, pasa al estado líquido *(liquefacción)*, experimentando una gran disminución en su volumen; esto puede conseguirse también aumentando la presión, y mejor aún por ambos medios empleados simultáneamente; así es como se ha conseguido liquidar todos los gases que hasta hace pocos años eran considerados como permanentes.

Cuando a los gases se les somete a presiones crecientes, su volumen disminuye a medida que aquellas aumentan, y si su temperatura es constante, el volumen y la presión son inversamente proporcionales (ley de Boyle o Mariotte). A presión constante el volumen y la temperatura son directamente proporcionales (ley de Dalton o Gay-Lussac). Por efecto de la presión sus moléculas se irán aproximando y llegará un momento en que adquirirán las condiciones de los vapores saturantes y entonces un descenso adecuado de temperatura producirá su tránsito al estado líquido.

En estos cambios se llega a un *punto* llamado *crítico*, en el que la continuidad de los dos estados gaseoso y líquido es tan completa, que no es posible distinguir uno de otro. La temperatura, la presión y el volumen en que se realiza esa continuidad, reciben el nombre de *críticos;* son las constantes críticas del gas.

12. Disolución.— Se da este nombre, y también el de *solución*, al fenómeno que tiene lugar cuando se interponen las moléculas de dos o más cuerpos para formar un todo homogéneo. Los trabajos modernos tienden a diferenciar el concepto de *disolución* aplicándole al fenómeno en sí, de el de *solución*, que se aplica al resultado de aquélla.

Las disoluciones se efectúan entre cuerpos en los tres estados físicos, es decir, pueden tener lugar entre gases o vapores (mezclas gaseosas); entre gases y líquidos (amoníaco y agua); entre gases y sólidos (absorción de gases por cuerpos porosos, como el carbón, la esponja de platino, etc.; entre líquidos (alcohol y agua); entre líquidos y sólidos (sal común, azúcar, etc., y agua), y entre sólidos y sólidos (aleaciones metálicas y disoluciones sólidas). Pero de una manera más concreta sólo se consideran de ordinario como tales, aquellas en que interviene un líquido llamado *disolvente;* y cuando al menos aparentemente, no hay acción química entre el cuerpo disuelto y el disolvente, éste se llama *disolvente neutro;* el agua, el alcohol, el éter, el sulfuro de carbono, etc.. son frecuentemente disolventes neutros. La distinción entre disolvente y cuerpo disuelto no puede hacerse de una manera absoluta, ni aun en el

caso de un sólido y un líquido, en el que en algunas condiciones adquiere el sólido el carácter de disolvente.

La cantidad de un cuerpo que puede disolverse en un disolvente es limitada y depende de la temperatura, de la presión y de alguna otra causa. Cuando contiene toda la cantidad que en condiciones determinadas de temperatura y presión puede contener, de tal modo que adicionando una porción del cuerpo disuelto, por pequeña que sea, ya no se disuelve, se dice que la disolución está *saturada*. Si variando aquellas condiciones y debiéndose separar por ello una parte del cuerpo disuelto, éste no se separa, se dice que está *sobresaturada*. Al tratar de las propiedades físicas de las sales se volverá sobre ese asunto, que ha sido objeto de estudios muy importantes.

Se llama *coeficiente de solubilidad*, o simplemente *solubilidad* de un cuerpo, a la cantidad de éste (en peso para los sólidos y en volumen para los gases) que en condiciones determinadas de presión y temperatura, se disuelve en una cantidad fija del disolvente, por ejemplo en 100 partes, para producir una disolución saturada (Gay-Lussac), o se halla contenida en 100 partes de solución saturada (Etard).

Las disoluciones que contienen una cantidad del cuerpo disuelto un poco inferior a la necesaria para producir la saturación, se las dice *concentradas*, y se las llama *diluidas* si contienen bastante exceso del disolvente.

Al efectuarse las disoluciones hay cambios térmicos; las de los gases en el agua producen desarrollo del calor; las de los sólidos en los líquidos producirán aumento de temperatura si el calor desarrollado por la acción química que tenga lugar entre el disolvente y el cuerpo disuelto, es mayor que la absorción de calor que produce el cambio del estado sólido que tiene aquél, al que toma en la solución; si el calor desarrollado y el absorbido son iguales, no habrá ningún cambio de temperatura, y habrá descenso de ésta cuando el calor absorbido por el cambio de estado sea mayor. El cloruro cálcico cristalizado produce un descenso notable de temperatura al disolverse en agua, y el cloruro cálcico desecado, desarrolla calor al disolverse en aquélla.

Los cuerpos que no se disuelven en algún disolvente, se llaman *insolubles* en él.

Por regla general, los sólidos se disuelven en los líquidos, tanto más, cuanto mayor sea la temperatura de éstos; hay, sin embargo, excepciones, como la sal común, que se disuelve en el agua próximamente lo mismo a la temperatura ordinaria que a la de la ebullición, y el citrato cálcico, que es más soluble en frío que en caliente.

La solubilidad de los gases en los líquidos *está en razón directa de la presión* (ley de Henry Daltón) *e inversa de la temperatura; y cuando dos o más gases están en presencia de un líquido, se disuelven en él como si cada uno de ellos estuviera solo.*

El estudio de las propiedades de las soluciones, al que se han dedicado físicos y químicos notables, ha demostrado que el fenómeno de la disolución, de una aparente sencillez cuando se le considera sólo superficialmente, es en el fondo muy complejo; presenta el doble aspecto físico y químico, y es difícil en muchos casos apreciar dónde termina el uno y comienza el otro. Dicho estudio se ha realizado y realiza bajo puntos de vista muy diferentes.

Está demostrado que son distintas las propiedades de las soluciones concentradas de las diluídas; en éstas, los cuerpos disueltos se encuentran en estados moleculares semejantes a los de los gases.

Son muy interesantes las investigaciones hechas acerca de la *presión osmótica*, o sea la presión que ejercen las substancias disueltas sobre las paredes de las vasijas que las contienen, cuando dichas vasijas son porosas al modo de las membranas llamadas semipermeables que dejan pasar a su través al disolvente y no a la materia en disolución; a consecuencia de las medidas de esta *presión osmótica*, hechas por diversos experimentadores en condiciones muy variadas, se ha llegado a la conclusión de que esta presión obedece a las leyes de Mariotte, Gay-Lussac y Avogadro que caracterizan el estado gaseoso, y de que, por consiguiente, los cuerpos al disolverse se comportan como si pasaran a dicho estado físico, siendo el disolvente algo así como la vasija continente de tal gas. De estos estudios, en las soluciones diluídas, relacionados además con la diferente conductividad eléctrica de aquellas y con su diferente punto de congelación y ebullición, se ha deducido también la consecuencia de que las moléculas de ciertos cuerpos compuestos, al disolverse en otro, no sólo afectan el estado gaseoso, sino que parcialmente al menos, se escinden en dos porciones o sea que se *disocian* constituyendo esta consecuencia el fundamento de la hipótesis llamada de los *iones* de que más adelante se hará mención.

Seudo-soluciones.—*Estado coloidal.*—Reciben este nombre ciertos sistemas compuestos de un líquido y un sólido reducido a porciones pequeñísimas mantenidas en *suspensión* en aquél; estas partículas denominadas *micelas*, cuya magnitud es en ocasiones muy próxima a una décima y aun a una milésima de *micra* (milésima de milímetro), no llegan a turbar aparentemente la transparencia de los líquidos en que se encuentran, pero no constituyen con él un conjunto homogéneo como sucede en las verdaderas disoluciones; pueden separarse unas y otras mediante *diálisis*, pues las disoluciones verdaderas colocadas en el interior de una vasija cuyo fondo sea de pergamino *(dializador)* que se halle sumergido en un líquido apropiado, pasan a través de aquél, en tanto que no pasan las *suspensiones* que por presentar propiedades semejantes a las de la cola, se llaman *coloides*.

Realmente, según hoy se admite, no debe existir entre las disoluciones verdaderas y las seudo-soluciones, o *soluciones coloidales* más diferencia que en el tamaño de las partículas interpuestas entre las del líquido; unas y otras constituyen lo que

se llaman *sistemas dispersos*, en los que el *medio de dispersión* es el disolvente y el cuerpo muy dividido recibe el nombre de *fase dispersa*.

Estas micelas cuya existencia, dimensiones y rapidísimos movimientos vibratorios llamados *brownianos*, ha sido posible observar con ayuda de modernos medios de investigación, tales como el *ultramicroscopio*, persisten, sin aglomerarse, formando una falsa disolución, en tanto que no intervienen ciertos agentes como los cuerpos positivamente electrizados y otros, en cuyo caso se reúnen formando partículas mayores, convirtiendo el conjunto en un líquido turbio en el que acaba por sedimentarse el sólido al cabo de algún tiempo.

Esta reunión de las micelas llamada *floculación*, ha hecho suponer que dichas partículas poseen una carga eléctrica propia, generalmente negativa, que las mantiene en un estado especial de repulsión e impide que se aglomeren; pero una vez sustraída esta carga eléctrica, actúa entre ellas la cohesión y da por resultado la formación de partículas mayores sobre las que se manifiesta ya de un modo ostensible la acción de la gravedad.

Mientras las micelas se encuentran en suspensión en el líquido, se dice que se encuentran en estado de *sol (hidrosol, alcosol*, etc., según el líquido de que se trate), y cuando se ha verificado la floculación, se dice que el cuerpo se encuentra en estado de *gel (hidrogel, alcogel*, etc.) Algunos *geles* pueden de nuevo pasar a *soles* en el mismo disolvente, y se denominan *coloides reversibles*, siendo *irreversibles* los que no gozan de esta propiedad; ciertos *soles* unidos a otros retardan o impiden su floculación y se denominan coloides *protectores*.

El estudio de esta forma especial de presentarse los cuerpos inorgánicos u orgánicos, constituyendo lo que desde hace tiempo se conoce con el nombre de *estado coloidal*, con propiedades independientes de su naturaleza química, ha adquirido modernamente extraordinaria importancia, sobre todo en lo que se refiere al conocimiento de los fenómenos *bioquímicos*.

12. Cristalización.—Cuando por la acción del calor o de un disolvente se hacen pasar los cuerpos sólidos al estado líquido o al gaseoso, si disminuye la temperatura o se evapora el disolvente, recobran aquéllos su primitivo estado, unos sin afectar formas regulares a modo de líquidos cuya viscosidad ha crecido hasta su máximo valor (*cuerpos amorfos o isótropos*), es decir, que son homogéneos (igual densidad, elasticidad, refrangibilidad, etc., en todas direcciones) y otros verdaderos sólidos, afectando formas geométricas regulares (*cuerpos cristalinos* por lo general, *no isótropos*, es decir, que no son homogéneos en todas direcciones).

El concepto de *cristal* tiene actualmente una mayor amplitud, pudiendo decirse que está mejor caracterizado por la idea de *anisotropia* que por la de rigidez o regularidad de forma; esto es debido a conocerse hoy ciertas substancias, casi todas ellas orgánicas, cuyas disoluciones saturadas depositan por enfriamiento no cristales con forma determinada, sino gotas sin forma geométrica alguna, pero con propiedades ópticas idénticas a las de los cristales.

Estas substancias, en las que se supone las moléculas orientadas y distribuídas análogamente a las de los cristales rígidos generalmente conocidos, han recibido el nombre de *cristales blandos* o *cristales líquidos*.

Se da el nombre de *cristalización* al tránsito de un cuerpo del estado líquido o del gaseoso al sólido, afectando formas regulares, es decir, formando *cristales*.

13. Procedimientos para cristalizar los cuerpos. Son diversos, según el medio que se emplee, para que el cuerpo que se trata de cristalizar pase del estado sólido al líquido o al gaseoso.

Vía seca.—Cuando se emplea el calor para modificar la cohesión del cuerpo, ya fundiéndolo (*fusión*), ya volatilizándole (*sublimación*), se dice que se cristaliza por *vía seca*.

Fusión.—Para cristalizar un cuerpo por este procedimiento, se le funde en vasija apropiada y se le deja enfriar lentamente, separando la parte que aún permanece líquida, antes que la solidificación sea completa; así se cristalizan el *azufre*, el *bismuto*, etc.

Sublimación.—Por este procedimiento se cristalizan los cuerpos que pasan directamente del estado sólido al de vapor; enfriando éste, se condensa en cristales; así se cristalizan el *yodo*, el *arsénico*, el *cloruro mercúrico* (sublimado corrosivo), el *alcanfor*, etcétera.

Vía húmeda.—Recibe este nombre el procedimiento en el que se emplea la disolución para hacer pasar los cuerpos del estado sólido al líquido; evaporando el disolvente o enfriando la disolución, vuelve el cuerpo al estado sólido, cristalizando. Si el cuerpo que se trata de cristalizar se disuelve próximamente lo mismo en frío que en caliente, como la sal común, se efectúa su cristalización evaporando rápida o lentamente parte del disolvente. Los cuerpos más solubles en caliente que en frío se cristalizan disolviéndolos a temperatura elevada y dejando enfriar las disoluciones, como el *nitro*, el *ácido oxálico*, etc. En la práctica, por regla general, se asocian la evaporación del disolvente y el enfriamiento.

Procedimiento de Ebelmen.—Puede emplearse como disolvente un cuerpo sólido fundido, como el hierro, el anhidrido bórico, la sal común, etc.; dejando enfriar la disolución o volatilizando el disolvente, cristaliza el cuerpo; así se ha podido conseguir cristalizar el carbono bajo la forma de *grafito*, la *alúmina (corindon artificial)*, el *óxido de cromo*, etc. Este procedimiento puede llamarse mixto porque participa de la vía seca y de la vía húmeda.

Más adelante habrá ocasión de mencionar otros procedimientos empleados para obtener cristalizaciones artificiales de ciertos cuerpos, como algunos óxidos metálicos, valiéndose de reacciones

químicas que se efectúan en condiciones apropiadas, muchas de las cuales vienen a ser verdaderas sublimaciones indirectas.

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

Siendo la forma cristalina un carácter específico de muchos cuerpos sólidos, generalmente en Química se hacen las cristalizaciones con el objeto de obtenerles en estado de pureza; el medio de separar de una substancia otras que la impurifiquen, es hacerla cristalizar y en la mayoría de los casos se depositarán las impurezas antes o después de aquélla, y si lo hacen al mismo tiempo, la diversidad de formas, a 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 substancia, que los cristales sean muy voluminosos, puesto que retendrán entre su masa más agua madre. En muchos casos se altera el reposo del líquido en que está cristalizando un cuerpo, para que se formen lo que se llama *arenillas*, es decir, un polvo cristalino que apenas retenga nada de las aguas madres; así se hace cuando se purifica el nitro.

14. Sistemas cristalinos.—Siendo muy diversas las formas que afectan a los cuerpos al cristalizar, se las ha clasificado teniendo en cuenta que a muchas de ellas se las puede suponer derivadas de otra elegida al arbitrio, llamada *forma tipo*, fundamental o primitiva, mediante modificaciones geométricas producidas por la sustitución de los ángulos diedros o de los vértices de la forma tipo, por planos o facetas o viceversa (biselamientos, truncamientos y apuntamientos).

La ley que regula estas modificaciones, debida a Hauy, se conoce con el nombre de *ley de simetría* y se anuncia 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 físicamente idénticos.* En algunas ocasiones, y haciendo excepción a la ley anterior, las modificaciones se limitan a la mitad de los elementos geométricos semejantes, dando entonces origen a las que se llaman *formas hemiédricas*, o a la cuarta parte, *formas tetratoédricas*.

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

Se da el nombre de *ejes de simetría* de un cristal a unas líneas rectas ideales que pasan por su interior, de tal manera, que haciendo girar a todo el cristal una vuelta completa, alrededor de las

mismas, supuestas inmóviles, el sólido geométrico ocupa dos o más veces durante el giro, una posición que no se diferencia geométricamente en nada de la inicial; según el número de veces que esto se verifique durante cada giro de 360°, los ejes serán *binarios*, *ternarios*, *cuaternarios*, etc. Se llama *centro* al punto que divide en dos partes iguales a toda recta que, pasando por él, termina en la superficie del cristal.

Los sistemas cristalinos que se admiten son los siguientes:

1.° *Regular o cúbico*: Forma tipo *el cubo* (fig. 1.ª), caracterizado por tener *tres ejes cuaternarios* (los que pasan por los centros de las caras opuestas), *cuatro ternarios* (los que pasan por los vértices opuestos) y *seis binarios* (los que pasan por los puntos medios de las aristas opuestas).

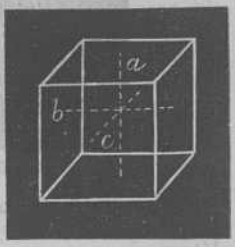


Fig. 1.ª

2.° *Cuadrático o tetragonal:* Forma tipo el *prisma recto de base cuadrada* (fig. 2.ª), caracterizado por tener *un eje cuaternario* (el que pasa por los centros de las dos bases) y *cuatro binarios* (los que pasan por los puntos medios de las aristas laterales opuestas y los centros de las caras laterales opuestas).

3.° *Rómbico:* Forma tipo, el *prisma recto* de base *rómbica* (fig. 3.ª), caracterizado por tener *tres ejes binarios* (el que pasa por los centros de las bases y los que unen los puntos medios de las aristas laterales opuestas).

4.° *Monoclínico* o *monosimétrico:* Forma tipo el *prisma oblicuo*

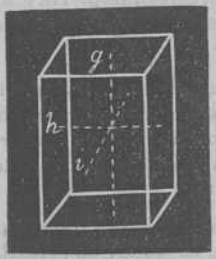


Fig. 2.ª

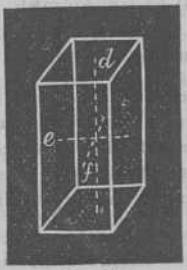


Fig. 3.ª

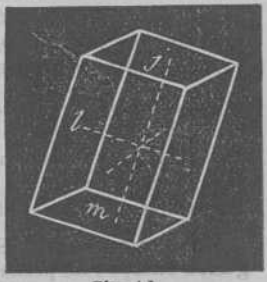


Fig. 4.ª

de base rómbica (fig. 4.ª), caracterizado por no tener más que *un eje binario* (el que pasando por los puntos medios de dos aristas laterales opuestas no es perpendicular a ellas).

5.° *Triclínico* o *asimétrico:* Forma tipo el *prisma oblicuo de base romboidal* (fig. 5.ª), caracterizado por la carencia absoluta de ejes de simetría.

6.º *Exagonal:* Forma tipo el *prisma recto regular de base exagonal* (fig. 6.ª), caracterizado por tener un *eje senario* (el que une los centros de las bases) y *seis binarios* (los que pasan por los centros de las aristas y caras laterales opuestas).

El sistema *romboédrico* que a veces se admite, puede referirse al

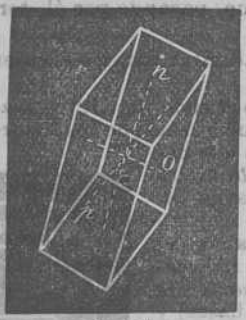


Fig. 5.ª

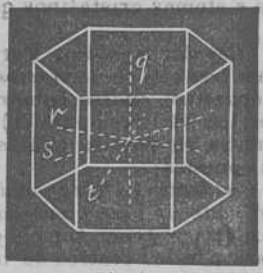


Fig. 6.ª

anterior y sólo tiene *un eje ternario* y tres *binarios;* su forma tipo puede ser el romboedro o el prisma recto de base triangular equilátera.

15. Polimorfismo.—Es la propiedad que tienen algunos cuerpos, llamados *polimorfos*, de cristalizar en dos o más formas incompatibles, es decir, correspondientes a sistemas distintos. El carbonato cálcico en las variedades *espato de Islandia* (romboedro) y *aragonito* (orthorómbico) es un ejemplo de *dimorfismo*. Hay algún cuerpo, como el óxido de titano, que cristaliza en tres formas correspondientes a otros tantos sistemas.

El concepto del *polimorfismo* en Química es más extenso que en cristalografía, pues considera como polimorfos a los cuerpos 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 además en otros estados moleculares amorfos; es químicamente un cuerpo polimorfo.

Isodimorfismo.—Se da este nombre a la propiedad que tienen algunos cuerpos de presentar el mismo dimorfismo, es decir, de cristalizar en dos formas diferentes entre sí, pero las mismas para ambos cuerpos. El anhidrido arsenioso y el óxido antimonioso, son *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 excepcional del otro, y viceversa.

16. Isomorfismo.—Se da este nombre a la propiedad que tienen cuerpos distintos de cristalizar en el mismo sistema, con

ángulos iguales o casi iguales. Los cuerpos isomorfos pueden cristalizar juntos, siempre que tengan la misma constitución química; cuando no la tienen, cristalizan separados, como el alumbre ordinario y la sal común, que ambos dan cristales cúbicos.

Los cuerpos isomorfos que tienen una composición química análoga, 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 del isomorfismo.—Mitscherlich estudió con detenimiento esta propiedad, y reuniendo sus observaciones a las de Gay Lussac y Beudant, formuló la ley que lleva su nombre y se enuncia de la siguiente manera: *Los cuerpos isomorfos que pueden reemplazarse mutuamente en un mismo cristal, sin modificarse la forma fundamental, tienen una composición química análoga, estando formados generalmente por el mismo número de átomos.* Más adelante habrá ocasión de ver la importancia que tiene esta ley para el conocimiento de la constitución química de algunos compuestos.

TRANSFORMACIONES QUÍMICAS

17. Afinidad o fuerza de combinación.—Para explicar los fenómenos químicos se admitió como causa o agente de ellos una atracción particular, a la que se dió el nombre de *afinidad* o *fuerza de combinación,* desconocida en su esencia, apreciable sólo por sus efectos, es decir, por los fenómenos que acompañan a 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 por la influencia de las ideas modernas, que tienden a hacer desaparecer de la ciencia todas esas fuerzas ocultas y misteriosas que se admitieron como causas de las acciones químicas. A medida que la ciencia progresa se va demostrando la identidad que existe entre las fuerzas que intervienen en los fenómenos físicos y químicos. Considerada hoy como una cualidad de la materia, debe servir la palabra *afinidad* únicamente para expresar el hecho de que tales o cuales cuerpos pueden combinarse en tales o cuales circunstancias bien definidas.

18. Combinación.—Se da el nombre de *combinación al acto de unirse los átomos para formar las moléculas.* También

recibe este nombre el resultado de dicha unión, es decir, el cuerpo resultante.

Para que se verifique la combinación es indispensable que haya contacto íntimo entre los cuerpos que han de unirse, a fin de que las moléculas que han de reaccionar entren unas en la esfera de actividad de las otras, puesto que la afinidad no actúa sino a distancias pequeñísimas. Por eso no es muy frecuente la combinación entre cuerpos sólidos, y sí lo es cuando son líquidos o gaseosos uno o todos los que han de combinarse. De aquí se deduce que para favorecer la combinación es necesario colocar los cuerpos en el mayor grado de división, ya pulverizándolos finamente, ya fundiéndolos o evaporándolos, o ya disolviéndolos para que haya contacto íntimo entre sus partículas; este hecho lo expresaban los antiguos diciendo: *corpora non agunt ni si soluta aut fluida.*

Poniendo en contacto un fragmento de cal viva con otro de sal amoníaco, no reaccionan; pero si ambos se reducen a polvo y entonces se les mezcla, inmediatamente se percibe el olor del amoníaco que resulta de su reacción: una mezcla de ácido tartárico y de bicarbonato sódico, ambos en polvo, no reaccionan hasta que no se añade agua, produciéndose entonces mucha efervescencia por el desprendimiento del gas anhídrido carbónico.

18. Caracteres de la combinación.—La combinación química va siempre acompañada de ciertas manifestaciones muy importantes. En el acto de verificarse hay *cambios de temperatura, desarrollo de electricidad* y algunas veces *producción de luz.* Es también carácter importante y fundamental de la combinación el que siempre tiene lugar entre cantidades fijas y determinadas de los cuerpos que intervienen en ella. Más 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,* gas amarillo verdoso, de olor sofocante y que no se debe respirar por los graves trastornos que produce, con el *sodio,* metal muy parecido a la plata por su aspecto, cuando está recién cortado, que se altera fácilmente en contacto del aire y del agua, dando lugar a la formación de una substancia muy cáustica 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 *carbón* con los gases *nitrógeno* e *hidrógeno,* substancias todas no venenosas e inodoras, resulta el *ácido prúsico,* que es el veneno más violento que se conoce y que tiene olor muy fuerte a almendras amargas.

19. Diferencias entre la combinación y la mez-

cla.—Después de lo expuesto anteriormente, no se debe confundir una combinación con una mezcla; en ésta entran sus factores en cualquiera proporción y el cuerpo resultante conserva las propiedades de aquéllos, siendo fácil distinguir unos de otros a simple vista o por medio de una lente y separarlos por medios mecánicos o físicos. Mezclando partes iguales de *azufre en polvo* y *limaduras de hierro,* por íntima que se haga la mezcla, se distinguen a simple vista, y mejor con una lente, las partículas de azufre y las de hierro; su color participa del de ambos cuerpos, y aproximando una barra imanada se adhiere a ella el hierro y no el azufre, pudiendo llegar a separarlos por este medio; echada la mezcla en agua, se va al fondo el hierro más pronto que el azufre por ser más denso; tratándola por sulfuro de carbono, disolvente del azufre, queda el hierro sin disolver.

Pero calentando la mezcla a temperatura suficiente, se efectúa la combinación de ambos cuerpos, y en el compuesto resultante *(sulfuro de hierro)*, de color negro, ya no será posible distinguir ninguno de sus componentes, ni aun con el auxilio del mejor microscopio; no se podrán separar por medio de la barra imanada, ni echando en agua el cuerpo reducido a polvo, ni tratándole por el sulfuro de carbono; hay que emplear para ello medios químicos.

Otra diferencia fundamental entre la combinación y la mezcla es que la primera da origen a *compuestos definidos* y *homogéneos*, con desprendimiento o absorción de energía; en la mezcla no hay modificación alguna en la energía de los cuerpos que la forman.

20. Descomposición química.—Se da este nombre a la división o desdoblamiento de la molécula de un compuesto en otras de composición más sencilla, mediante la acción de causas que contrarían a la fuerza de combinación en virtud de la cual estaban unidas. La molécula A B C puede desdoblarse en los cuerpos A B y C; la A B C D puede descomponerse en A B y C D, etc. En la descomposición, como en la combinación, se verifican variaciones de energía (absorción o desprendimiento de calor, luz o electricidad).

Las descomposiciones químicas se efectúan de diferente manera, según que se trate de substancias cuyos elementos no se puedan unir directamente a la temperatura a que se descomponen, o que se puedan unir; en el primer caso la descomposición no tiene límites, 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.

21. Reacciones químicas.—Tanto la combinación como la descomposición, se hallan comprendidas en el concepto general

de *reacción química;* se da este nombre *a la acción mutua de dos o más cuerpos, de la que resultan otro u otros diferentes.* Se llaman *reactivos* los cuerpos que actuando sobre otros producen una reacción. Las reacciones químicas se dividen de diversas maneras, según se atienda a las modificaciones que en ellas experimentan la materia o la energía de los cuerpos. Pueden ser por *sustitución*, por *doble cambio* y por *adición o soldadura intermolecular.*

Se dice que hay una *sustitución* cuando un átomo o grupo de átomos de una molécula, es reemplazado o sustituído por otro átomo o grupo de átomos. Si sobre la molécula AB actúa el cuerpo M y se forma el compuesto AM, quedando B libre, se dice que se ha efectuado una reacción por sustitución.

Cuando actuando dos moléculas hay cambio recíproco de uno o más átomos de una de ellas, por uno o más átomos de la otra, se dice que se ha efectuado un *doble cambio* o *doble descomposición.* Si reaccionando las meléculas AB y CD resultan las AC y BD, ha tenido lugar una doble descomposición.

Se llama *adición* o soldadura *intermolecular* a la reunión de dos moléculas como AB y CD para formar ABCD. La adición molecular no es en algunos casos una reacción química en el sentido verdadero de esta palabra.

Realmente los tres casos citados pueden reducirse a dos: *combinación* y *descomposición*; deben también ser considerados como reacciones químicas las transformaciones llamadas *alotrópicas* e *isoméricas* de que más adelante se hará mención.

Desde el punto de vista de las circunstancias en que se producen las reacciones, éstas pueden ser *directas* e *indirectas, inmediatas* y *provocadas, instantáneas* y *lentas, limitadas* e *ilimitadas.*

Son reacciones *directas* las que se producen por la acción recíproca de los cuerpos reaccionantes, en estado de libertad, como la unión del oxígeno e hidrógeno para formar agua; son *indirectas* aquellas en que no sucede así, como ocurre en las reacciones de doble descomposición.

Son reacciones *inmediatas* las que se producen sin necesidad del concurso de una energía extraña, como cuando se unen el ácido nítrico y el amoníaco, o en general un ácido y una base para formar una sal; y *provocadas* en caso contrario, como en el antes citado de la unión de los dos gases oxígeno e hidrógeno que no se combinan sin iniciar la reacción por el calor o un cuerpo poroso, y como en la unión del cloro y el hidrógeno bajo la influencia de la luz.

Son *instantáneas* las que exigen un tiempo muy corto para producirse y *lentas* las que se hallan en el caso opuesto; ejemplo de

las primeras, son las síntesis del agua y del nitrato amónico; y de las segundas la descomposición del cloruro de plata por la acción de la luz.

Son *limitadas* aquellas en que los resultados de la reacción permanecen en presencia de los cuerpos reaccionantes y originan la reacción inversa, por lo que también se denominan *reversibles*, siendo *ilimitadas* cuando se continúan hasta agotar los cuerpos reaccionantes, por lo que también se las denomina *completas*; ejemplo de ambas clases de reacciones, es la descomposición del carbonato cálcico por la acción del calor, según que se verifique en recinto cerrado o abierto respectivamente.

22. Cambios de temperatura en las reacciones químicas.—Muchos ejemplos pueden citarse para demostrar el desarrollo de calor en las reacciones químicas, tales como la combustión del carbón o del fósforo en el oxígeno del aire.

Un sencillo experimento de cátedra, que lo pone de manifiesto, es el siguiente: se introduce el depósito de un termómetro grande de alcohol (fig. 7.ª), en un vaso *A* de vidrio, en el que se mezclan *amoníaco cáustico* y *ácido nítrico*, que se combinan para formar *nitrato amónico*; en el acto se produce una notable elevación de temperatura, que hace subir el líquido en el tubo del termómetro; hecho que se puede observar desde bastante distancia, por la fuerte coloración roja del líquido, que está teñido con fuchsina u otra materia colorante.

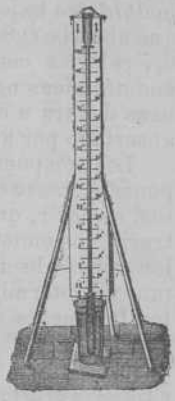


Fig 7.ª

Como el calor desarrollado en la combinación química es una manifestación de la transformación de la energía química en calorífica, se desarrollará tanto más calor cuanta mayor es la afinidad entre los cuerpos que se combinan, y ésta es tanto mayor cuanto más antagonistas son aquéllos; por eso se mide la energía de la fuerza de combinación por la cantidad de calor desprendido en el acto de verificarse ésta.

El estudio de los cambios de temperatura que tienen lugar en las acciones químicas, ha dado origen a la *termoquímica*, de cuyas leyes más adelante se dará noción.

Acciones químicas exotérmicas y endotérmicas.—No obstante lo expuesto en el párrafo anterior, estudiadas las acciones químicas bajo el punto de vista de los cambios de temperatura que en ellas tienen lugar, se ha demostrado que en unas hay producción de calor, y por eso reciben el nombre de *exotérmicas* o *termo-positivas*, y en otras, por el contrario, hay absorción de

calor y, por lo tanto, descenso de temperatura, y se las denomina *endotérmicas* o *termo negativas*.

Las combinaciones directas de dos cuerpos simples se producen generalmente con desarrollo de calor, es decir, son exotérmicas; tal sucede, por ejemplo, en la combinación del *cloro* con el *hidrógeno* para formar el *ácido clorhídrico;* en la del *oxígeno* con el *hidrógeno* para formar el agua, etc. Estas acciones comienzan en muchos casos desde el momento que se ponen en contacto los cuerpos que han de reaccionar, como el ácido nítrico y el amoníaco; otras veces hay que iniciarlas por el calor, la luz o la electricidad (oxígeno e hidrógeno, cloro e hidrógeno), etc. Algunas se producen con absorción de calor, es decir, son endotérmicas; por ejemplo, la combinación del *yodo* con el *hidrógeno* para formar *ácido yodhídrico* bajo la influencia de la chispa o del efluvio eléctrico, que absorbe 0,8 *calorías* (1) si se opera con yodo en vapor y hasta 6,7 calorías con el yodo sólido. Pero generalmente las acciones endotérmicas no se producen directamente y suelen ser simultáneas de otra u otras exotérmicas que desprenden más calor que el absorbido por aquéllas.

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. A estos compuestos se les llama *explosivos*, por los fenómenos que suelen acompañar a su descomposición.

Llamando A y B a dos cuerpos, C al que resulta de su combinación y *n* a la cantidad de calor desprendida o absorbida, expresada en calorías, se tendrá:

$$A + B = C + n \text{ calorías} \quad \text{y} \quad A + B = C - n \text{ calorías}$$

combinación exotérmica — combinación endotérmica,

Existe, pues, una analogía bien manifiesta entre las combinaciones y descomposiciones químicas y los cambios de estado físico de los cuerpos; unas y otros se realizan con desprendimiento o con absorción de calor; cuando un cuerpo pasa del estado gaseoso al líquido o al sólido, desprende calor, como sucede al producirse las combinaciones exotérmicas; por el contrario, al pasar los cuerpos del estado sólido al líquido o al gaseoso, hay absorción de calor,

(1) *La caloría* o *unidad de calor* es la cantidad de éste necesaria para elevar de 0° a 1° la temperatura de un kilogramo o de un gramo de agua, y se llama entonces *caloría-gramo*, cuyo valor es mil veces menor que el de la *caloría kilogramo*.

y lo mismo sucede en la formación de los cuerpos endotérmicos y en la descomposición química de una combinación exotérmica.

Según esto, una combinación o una descomposición químicas no son otra cosa que un cambio de estado de un sistema material, o lo que es lo mismo, su transformación en otro sistema 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 *calor latente*, calor que en uno y otro caso es expresión de las transformaciones que experimenta la energía.

23. Desarrollo de luz en algunas reacciones.— Las combustiones rápidas que constantemente se están efectuando ante nuestra vista, no son otra cosa que combinaciones con producción de luz; la combustión del carbón, de la madera, de las bujías, del petróleo, del gas del alumbrado, etc., es debida a la combinación del oxígeno del aire con los elementos de aquellas substancias, combinación que se efectúa con desarrollo de luz.

Puede demostrarse la producción de luz en algunas combinaciones químicas, con el siguiente experimento:

En una probeta de vidrio (fig. 8.ª) se pone agua a unos 60° y se echa en ella un trozo de fósforo, que se fundirá en el fondo de la probeta; haciendo pasar entonces una corriente de gas oxígeno, por medio de una vejiga que lleva adaptado un tubo para dirigir el gas a través del fósforo fundido, cada burbuja que llega a éste, produce una llama muy intensa, observándose el fenómeno curioso de arder el fósforo debajo del agua, siendo la luz que se produce debida a la combinación de dicho cuerpo con el oxígeno, para formar ácido fosfórico, que se disuelve en aquélla.

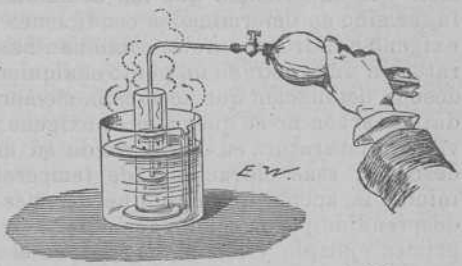


Fig. 8.ª—Combustión del fósforo debajo del agua.

24. Desarrollo de electricidad en las reacciones químicas.—Para demostrar que hay desarrollo de electricidad, basta recordar el gran número de pilas eléctricas que hoy se conocen, fundadas en diferentes reacciones químicas que la producen. En las cátedras puede demostrarse por el experimento siguiente:

Uno de los reóforos de un galvanómetro se pone en comunicación con una cápsula de platino, en la que se vierte un poco de ácido nítrico; se introduce en éste el

otro reóforo de cobre, e inmediatamente acusa una desviación la aguja del aparato, debida a la corriente eléctrica producida por la acción química que tiene lugar entre el cobre y el ácido nítrico.

25. Causas que influyen en las reacciones. – Se ha visto que durante el proceso de las acciones químicas hay variaciones de la energía, que se manifiestan por cambios térmicos, desarrollo de electricidad y algunas veces de luz; pues a su vez el calor, la luz y la electricidad pueden modificar las acciones químicas influyendo sobre la causa que las produce, que ya se ha dicho es una de las formas de la energía. El estudio de estas modificaciones es de grandísima importancia para la *mecánica química* y demuestra que todos los fenómenos naturales son producidos por formas diversas del movimiento, y como éstas pueden transformarse unas en otras, de aquí que la mecánica química busque el fundamento de su desarrollo en las relaciones que existen entre los fenómenos químicos y los mecánicos y físicos.

Acción del calor. – Es un hecho demostrado por la observación y la experiencia que las combinaciones químicas no tienen lugar sino en determinadas condiciones de temperatura; los gases oxígeno e hidrógeno no se combinan hasta que se eleve la temperatura a unos 560° en un punto cualquiera de la mezcla, produciéndose la detonación que acompaña siempre a su combinación rápida; el carbón no se quema en el oxígeno del aire ínterin no se eleva su temperatura en una parte de su masa hasta ponerla incandescente; esas elevaciones de temperatura son necesarias para iniciar la acción química, que después continúa porque el calor desprendido por la combinación del oxígeno con el hidrógeno en el primer ejemplo y con el carbono en el segundo, pues ambas son exotérmicas, es suficiente para que aquéllas continúen.

A temperaturas muy bajas no actúan los cuerpos. Raoult Pictet ha demostrado en 1893 que por debajo de —125° no hay acción química; el ácido sulfúrico no comienza a enrojecer la tintura de tornasol hasta —110°; el gas ácido clorhídrico liquidado por un descenso grande de temperatura, no ataca a los metales, que son atacados por dicho ácido a la temperatura ordinaria, hecha excepción del aluminio (Gore).

Tampoco a temperaturas muy elevadas se combinan los cuerpos; por el contrario, muchos de ellos se descomponen; introduciendo en agua una esfera de platino calentada hasta el blanco, o vertiendo en aquélla platino fundido, de la superficie del metal se desprenden numerosas burbujas gaseosas, constituídas por la mezcla de oxígeno e hidrógeno, componentes del agua, que a esa temperatura se ha descompuesto.

Es lógico suponer que todos los compuestos se descompondrán a temperaturas suficientemente elevadas, siendo la misma, en igualdad de condiciones, para cada cuerpo; hecho comprobado para algunos que hasta ahora no se les había podido descomponer y se han descompuesto a las temperaturas que se obtienen en los *hornos eléctricos*. A temperaturas muy elevadas, no podrán existir más que cuerpos simples.

Las descomposiciones producidas por el calor se efectúan de distinta manera según que la combinación fué endotérmica o exotérmica y, por lo tanto, que su descomposición es exotérmica o endotérmica. Las exotérmicas necesitan para efectuarse un trabajo preliminar que rompa el equilibrio, en virtud del cual permanecía el cuerpo sin descomponerse; pero una vez roto dicho equilibrio e iniciada la descomposición, ésta continuará hasta que termine, no tendrá límites, será por lo tanto ilimitada. En cambio las endotérmicas necesitan la acción constante del calor y están ilimitadas por la recomposición del cuerpo que tiene lugar en cuanto los componentes que han quedado libres se sustraen a la acción de aquella energía extraña.

Acción de la luz.—Como el calor, unas veces produce combinaciones y descomposiciones químicas otras; también da lugar a modificaciones alotrópicas e isoméricas.

El cloro y el hidrógeno no se combinan en la obscuridad; lo hacen lentamente a la luz difusa, y se unen con detonación si actúan directamente sobre la mezcla de los dos gases, los rayos solares o los de ciertas llamas muy ricas en rayos químicos, como la del sulfuro de carbono cuando arde en una atmósfera de óxido nítrico. Algunas sales de plata, como el cloruro y el bromuro, que son blancas, se obscurecen cuando sobre ellas actúan los rayos solares, porque experimentan una descomposición más o menos completa; el ácido nítrico, el anhidrido carbónico, algunos óxidos metálicos, como el óxido mercúrico y el peróxido de rutenio (RuO_4), experimentan alteraciones más o menos profundas por la acción de la luz. Los rayos luminosos que provocan estas reacciones se denominan *actínicos* y substancias *sensibles* las que son influenciadas por la luz.

Las transformaciones químicas producidas por la luz deben ser distintas para las diferentes longitudes de onda, y por tanto para los distintos colores del espectro; esto puede explicar el hecho de que *por lo general* las radiaciones ultrarrojas favorecen las combinaciones, y las ultravioladas, las descomposiciones.

Acción de la electricidad.—Como el calor y la luz, influye la electricidad en las acciones químicas, produciendo combinaciones y descomposiciones y otras transformaciones, según actúe en

forma de descargas luminosas (chispa o arco) de descarga obscura (efluvio) o en la de corriente. En el arco, por ejemplo, se produce la combinación del carbono con el hidrógeno, para formar el acetileno; la chispa, origina la combinación del hidrógeno y el oxígeno para formar agua, y el nitrógeno con el hidrógeno para formar el amoníaco; el efluvio, transforma el oxígeno en ozono y la corriente origina muchas descomposiciones (electrolisis) de que se tratará más adelante.

Influencias de otras acciones.—Además de las anteriores causas modificantes de la afinidad, hay otras cuya inflencia no es tan general. Entre las más importantes deben mencionarse las que se exponen a continuación.

La *presión* favorece en algunos casos la combinación de los cuerpos, sin duda porque aumenta el contacto entre ellos; el hidrógeno a la presiós ordinaria no sustituye a la plata en algunos compuestos de este metal, y sí lo hace cuando actúa a gran presión; el azufre y el mercurio se combinan cuando se les tritura reunidos durante mucho tiempo. W. Spring ha conseguido combinar el azufre con algunos metales a la temperatura ordinaria; pero a una presión de 6000 atmósferas y comprimiendo mezclas de metales en polvo a esas enormes presiones, ha formado algunas aleaciones. Los ácidos descomponen los carbonatos, pero si el ácido carbónico que se desprende no tiene espacio en que difundirse, como ocurre cuando la reacción tiene lugar en vasijas cerradas, cesa pronto por la presión que ejerce aquel gas sobre los cuerpos que están reaccionando.

Los *choques*, el *frotamiento* y otras varias acciones mecánicas influyen sobre la combinación y descomposición químicas. El azufre frotado en un mortero con clorato potásico se quema a expensas del oxígeno de éste; el yoduro de nitrógeno detona por un pequeño choque y también por el rozamiento de las barbas de una pluma y por las vibraciones de una cuerda o de una lámina sonora, observándose que no le alteran las notas graves y le hacen detonar las agudas.

Los *cuerpos porosos* favorecen ciertas acciones químicas que tienen lugar eutre cuerpos gaseosos, por la condensación que éstos experimentan en los poros de aquéllos; ejemplos de ello son la combinación del gas sulfuroso y del vapor de alcohol con el oxígeno, cuando se les pone en presencia de negro o de esponja de platino, de piedra pómez, etc. La acción de los cuerpos porosos y otras análogas se explicaron en algún tiempo por la llamada *fuerza catalítica*.

La *catalisis* es el fenómeno en virtud del cual la marcha de una reacción *se acelera* o *se retarda* por la presencia de substan-

cias aparentemente extrañas a la misma, que pueden estar presentes en escasísima proporción y que reciben el nombre de *catalizadores;* parece hoy seguro que tales cuerpos no inician por sí reacción alguna que no sea posible también sin ellos; pero en aquellos fenómenos cuya *velocidad* es tan pequeña que apenas podríamos darnos cuenta de su existencia, intervienen *acelerándolos*, realizándose así totalmente en poco tiempo una reacción lenta pero previamente iniciada. Estos catalizadores que aumentan la velocidad de las reacciones se llaman *positivos*, y los que hacen lo contrario se denominan *negativos*.

Puede compararse el papel de un catalizador en una combinación química, al de las grasas, cuya presencia en los ejes de las ruedas de una máquina, hace que éstas giren más deprisa y con más facilidad que en su ausencia, sin que por ello la fuerza disponible experimente alteración, ni se destruyan durante el movimiento o la reacción, estos agentes extraños al fenómeno, que, sin embargo, en tan alto grado lo facilitan.

Como ejemplo de este género de acciones puede citarse la esponja o negro de platino bajo cuya influencia, aun en pequequísima cantidad, se combinan rápidamente los gases oxígeno e hidrógeno para formar agua; el oxígeno del aire y el ácido clorhídrico que no actúan sensiblemente entre sí ni aun a la temperatura de unos 400°, lo hacen con toda facilidad cuando a dicha temperatura se hallan en presencia de un cuerpo poroso impregnado de cloruro cúprico, bastando una pequeñísima cantidad de éste para provocar la reacción de cantidades ilimitadas de aquellas substancias.

Realmente, hoy se admite que los catalizadores intervienen de algún modo en las reacciones, sufriendo, en ciertos casos, alteraciones rápidas y alternativas en su composición, que al final no es posible apreciar; pero que son la explicación de su modo de actuar. Así, en el primero de los ejemplos citados, se admite la formación de óxidos de platino muy inestables a los que el hidrógeno sustrae rápidamente el oxígeno combinándose con él.

En el llamado *estado naciente*, que es el que tienen los cuerpos en el instante mismo en que por efecto de una acción química se separan de otros de que estaban formando parte, se combinan muchos que no lo hacen en otras condiciones; favorece, por lo tanto, la combinación. Se comprende esto porque los cuerpos en estado naciente se hallan sin la complicación molecular que tienen cuando ya están formados, y se concibe que entonces se combinen más fácilmente, porque no hay que destruir el enlace entre los átomos que forman las moléculas de los cuerpos simples.

La *acción de la masa* se explica, porque aumentando la de al-

guno de los cuerpos que forman un sistema, se alteran, como es consiguiente, las condiciones de equilibrio de aquél y éste tiende a recuperarlas continuando la acción química. El vapor de agua es descompuesto por el hierro al rojo, formándose óxido de hierro y separándose hidrógeno; esta reacción es reversible y está limitada por la inversa, o sea la descomposición del óxido de hierro por el hidrógeno, regenerándose el agua y el hierro; alcanzadas las condiciones de equilibrio entre ambas acciones, en el momento que se aumenta la masa de hidrógeno se alteran aquéllas y el sistema tiende a recuperarla, continuando la acción reductora del hidrógeno.

26. Reacciones limitadas: equilibrio químico.— En las *reacciones reversibles* puede llegar el caso de que las dos transformaciones antagonistas se efectúen con velocidades iguales, resultando por ello un estado de equilibrio en el *sistema* de cuerpos, cuya estabilidad dependerá, no de la ausencia de toda fuerza, sino de la acción de dos iguales y contrarias.

Se denomina por consiguiente *equilibrio químico*, un sistema formado por dos reacciones inversas que se verifican con igual velocidad.

Recibe el nombre de *sistema* el conjunto de cuerpos que intervienen en una transformación o serie de transformaciones químicas. Los sistemas son *homogéneos* cuando los cuerpos que les forman tienen el mismo estado físico y forman una mezcla perfecta, y *heterogéneos* en el caso contrario. Se les llama de 1.°, de 2.°, de 3.°, etc., *orden*, según que sean dos o más los cuerpos que les forman y concurran a producir el equilibrio.

Se entiende por *velocidad* de una reacción *la cantidad de cuerpo o cuerpos transformados en la unidad de tiempo.*

El estudio del equilibrio químico y de la velocidad de las reacciones objeto de la *estática* y *dinámica* químicas, respectivamente, constituye el asunto principal de la *mecánica química* y en él tienen importantísima aplicación los conocimientos de *termodinámica.*

Las reacciones reversibles que desde más antiguo fueron estudiadas, son las que pueden incluirse en el fenómeno llamado de *disociación.*

Disociación.—Se da este nombre a una *descomposición incompleta o parcial de los cuerpos por la acción del calor, o por otras causas, limitada por la combinación de sus componentes a la misma temperatura,* mantenidos en presencia del cuerpo que sufre la descomposición. El agua que no se descompone hasta 2500°, comienza a disociarse a 1000°; es decir, que antes que un cuerpo haya llegado a la temperatura necesaria para descomponerse com-

pletamente, una parte de él se desdoblará en sus factores; pero como éstos tienden a combinarse de nuevo, resulta que para una temperatura determinada, la disociación tiene un límite fijo, una intensidad, que es lo que se llama *tensión de disociación*, que aumenta o decrece a medida que se eleva o baja la temperatura.

Los fenómenos de disociación, dados a conocer por H. Sainte-Claire Deville y estudiados por otros químicos, son una prueba más de la estrecha relación que existe entre las acciones físicas y químicas; el ejemplo siguiente lo demuestra. El agua se transforma en vapor a temperaturas inferiores a su punto de ebullición; y si lo hace en una atmósfera ilimitada, toda ella se convierte en vapor, su evaporación es completa; pero si lo hace en una atmósfera limitada, en la que el vapor no pueda difundirse, continuará la evaporación hasta que éste adquiera la tensión correspondiente a la temperatura en que el fenómeno tiene lugar, y entonces cesará, no continuando si no varían las condiciones de presión y de temperatura. Calentando el carbonato cálcico a temperatura suficiente, se descompone en anhidrido carbónico y cal, y si el experimento se hace en una atmósfera ilimitada, la descomposición será completa; pero si se efectúa en un espacio limitado, como el cañón de una pistola cerrado herméticamente, continuará la descomposición hasta que el anhidrido carbónico adquiera la tensión de disociación correspondiente a la temperatura en que el fenómeno tiene lugar, y entonces cesará, no continuando si no varían las condiciones de presión y de temperatura. La semejanza entre ambos fenómenos, físico el uno y químico el otro, no puede ser más completa; en ellos tienen lugar los mismos cambios térmicos, de suerte que así como hay un calórico latente de evaporación, hay *calórico latente de disociación*.

LEYES QUE RIGEN LAS REACCIONES QUÍMICAS

27. Su concepto y clasificación.—Conocida ya la afinidad por sus efectos, que son las reacciones químicas, conocidas también las condiciones en que éstas se verifican, los fenómenos que las acompañan y las causas que las modifican, es lógico dar a conocer las *leyes que las rigen*. Las que actualmente se conocen pueden clasificarse en dos grandes grupos según se refieran a las *variaciones materiales* que se verifican en las reacciones, o a las *variaciones de energía* que en dichos fenómenos tienen lugar.

En uno y otro grupo hay leyes que se refieren a todas las reacciones en general o bien sólo a las limitadas o reversibles.

La mayor parte de las leyes del primer grupo son resultado de la observación directa de gran número de hechos, sin fijarse para nada en las condiciones en que la combinación se efectúa, ni en la natura-

leza de los cuerpos que se combinan; son por lo tanto independientes de toda teoría. Su interés es muy grande porque son el fundamento de de la *Estœquiometría*, con cuyo nombre designó Richter a la parte de la Química que trata de las leyes que regulan las cantidades en peso y volumen de los cuerpos que intervienen en las acciones químicas.

28. Leyes relativas a las transformaciones materiales.—Inclúyense aquí las llamadas *leyes de la combinación*, cuatro *ponderales*, o sean las de Lavoisier, Proust, Dalton y Richter y una *volumétrica*, la de Gay-Lussac; la ley de Guldberg y Wage, también incluída en este grupo, corresponde a las reacciones reversibles y se refiere, como las primeras, a las variaciones ponderales que tienen lugar en los diversos cuerpos que intervienen en una reacción limitada.

29. Ley de la conservación de los pesos *o ley de Lavoisier.—Los cuerpos al combinarse no pierden nada de su peso;* de donde se deduce: *que el peso de un compuesto es igual a la suma de los pesos de los elementos que se han combinado para formarle.*—Esta ley es una consecuencia del principio de la conservación de la materia.

Si, pues, ocho partes en peso de oxígeno, se combinan con una de hidrógeno para formar agua, la cantidad en peso de esta última, que se obtendrá, estará representada por el número 9.

30. Ley de las proporciones constantes o definidas *o ley de Proust.—Los cuerpos al combinarse lo hacen siempre en proporciones fijas e invariables.*

Es decir, que no dependen del capricho del químico las cantidades en que se han de combinar los cuerpos, sino que están sujetas a leyes fijas y constantes. Sin esta ley (hallada en 1806 por el químico francés Proust, después de haber sido impugnada por Berthollet) la Química no tendría verdadero carácter científico, porque el número de combinaciones que podrían formar dos cuerpos sería indefinido y sin sujeción a principio alguno.

Así, si en 79,5 gramos de óxido cúprico existen 63,5 de cobre y 16 de oxígeno, siempre que se analice cualquier porción de aquel compuesto, sea cual fuere su origen, se hallarán cobre y oxígeno en la misma proporción indicada, o sea 79,8 por 100 del primero y 20,2 por 100 del segundo.

31. Ley de las proporciones múltiples *o ley de Dalton.—Los pesos variables de un cuerpo simple o compuesto que se combinan con un peso fijo de otro para formar en cada caso un compuesto diferente, guardan entre sí una relación sencilla, siendo todos ellos múltiplos enteros del más pequeño.* De esta ley,

descubierta por Dalton (1808), pueden citarse numerosos ejemplos; uno de los más convincentes es la serie de las combinaciones que forma el nitrógeno con el oxígeno:

28 de nitrógeno,	con	16 de oxígeno	forman el	*óxido nitroso*.....	N_2O.
28	—	32	—	*óxido nítrico*.....	N_2O_2.
28	—	48	—	*anhidrido nitroso*.....	N_2O_3.
28	—	64	—	*peróxido de nitrógeno*.....	N_2O_4.
28	—	80	—	*anhidrido nítrico*.....	N_2O_5.

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

Esta ley es aplicable a las combinaciones entre cuerpos compuestos, como lo demostró Wollaston; ejemplo de ello se tiene en los que forma la potasa con el ácido oxálico:

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

es decir, que siendo igual la cantidad de potasa en las tres sales, las de ácido oxálico varían entre sí como los números 1, 2 y 4.

32. Ley de los números proporcionales *o ley de Richter.—Los números que representan las cantidades en peso de diversos cuerpos simples que se combinan con una cantidad fija de uno de ellos tomada como unidad, expresan también exactamente o 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 una parte en peso de *hidrógeno* se combina con 8 partes en peso de *oxígeno*, con 16 de *azufre*, con 35,5 de *cloro*, con 80 de *bromo*, etc.; en cualquier combinación que formen el *oxígeno*, el *azufre*, el *cloro*, el *bromo*, etc., entre sí o con otros cuerpos, lo harán en cantidades ponderales representadas respectivamente por los números 8, 16, 35,5, 80, etc., o por múltiplos sencillos de estos números, como su duplo, su triplo, su cuádruplo, etc.

Estos pesos han recibido el nombre de *equivalentes químicos*.

33. Ley de los volúmenes *o ley de Gay-Lussac.—Existe una relación muy sencilla entre los volúmenes de los gases o vapores que se combinan, así como entre el volumen del cuerpo resultante supuesto en estado gaseoso y la suma de los*

volúmenes de los componentes (medidos todos a la misma presión y temperatura).

Así;

1 vol. de	*cloro*	con 1 vol de	*hidrógeno*	forman 2 vols. de	*ácido clorhídrico.*
1 »	*oxígeno*	2 »	*hidrógeno*	» 2 »	*agua en vapor.*
1 »	*nitrógeno*	3 »	*hidrógeno*	» 2 »	*amoníaco (gas).*

En el primer ejemplo el volumen del cuerpo resultante *(ácido clorhídrico)* es igual a la suma de los volúmenes que han entrado en la combinación, y se dice que ésta se ha verificado sin contracción; en el segundo, la suma de los volúmenes es 3 y el volumen resultante *(agua en vapor)* es 2, habiendo una contracción de $^1/_3$; en el tercero *(amoniaco)*, la contracción ha sido de $^1/_2$.

Llamando V a la suma de los volúmenes que entran en la combinación y v al volumen del cuerpo resultante, se calcula la contracción C, sustituyendo valores en la fórmula $C = \frac{V - v}{V}$. Aplicándola a los ejemplos anteriores se tendrá:

$$1.^o\ C = \frac{2-2}{2} = \frac{0}{2} = 0 \qquad 2.^o\ C = \frac{3-2}{3} = \frac{1}{3} \qquad 3.^o\ C = \frac{4-2}{4} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$$

Nunca se ha observado que el volumen del cuerpo resultante, si es gaseoso, sea mayor que la suma de los volúmenes igualmente gaseosos que han entrado en la combinación y, por tanto, que ésta se efectúe con dilatación.

31. Ley de la acción de masa *o de Guldberg y Waage.* Esta ley se refiere a la influencia que en la velocidad de las reacciones limitadas ejerce la composición cuantitativa de los sistemas en equilibrio. Se formula diciendo, que *en un momento dado, la velocidad de una reacción* (**26**) *es proporcional a las masas activas de los cuerpos reaccionantes.* Se entiende por *masa activa* de un cuerpo, el número de moléculas del mismo, contenidas en la unidad de volumen; también recibe el nombre de *concentración.*

Si representamos por $c_1\ c_2 \ldots$ las concentraciones o masas activas de los distintos cuerpos que intervienen en una cierta reacción y por k una constante de velocidad para una temperatura dada, y suponemos que la reacción no puede producirse sin que las moléculas reaccionantes choquen entre sí, como el número de colisiones es evidentemente proporcional a las concentraciones, la velocidad v de la reacción considerada será: $v = k\ c_1\ c_2 \ldots$ en el caso de que cada molécula sólo intervenga una sola vez en la reacción; pero como en realidad cada molécula intervendrá varias veces, si llamamos $n_1\ n_2 \ldots$ al número de colisiones que experimenta cada una, se tendrá $v = k\ c_1\ c_1\ c_1 \ldots$ (n_1 veces) $c_2\ c_2\ c_2 \ldots$ (n_2 veces)... o bien $v = k\ c_1^{n1}\ c_2^{n2} \ldots$ Conside-

rando ahora la reacción inversa, razonando del mismo modo y dando a las mismas letras acentuadas significación equivalente a la anterior, la velocidad v' de esta reacción será: $v' = k' c'_1{}^{n'1} c'_2{}^{n'2}...$

En el momento del equilibrio $v = v'$ y por tanto

$$k c_1{}^{n1} c_2{}^{n2}... = k' c'_1{}^{n'1} c'_2{}^{n'2}... \text{ y } \frac{c'_1{}^{n'1} c'_2{}^{n'2}...}{c_1{}^{n1} c_2{}^{n2}...} = \frac{k}{k'} = K$$

al valor K se le llama *constante de equilibrio*.

La velocidad V en cualquier momento de la reacción antes del equilibrio será

$$V = v - v' = k c_1{}^{n1} c_2{}^{n2}... - k' c'_1{}^{n'1} c'_2{}^{n'2}...$$

Esta ecuación expresa la ley fundamental de la *cinética* química, así como la anterior expresaba la ley fundamental de la *estática* química.

35. Leyes relativas a las transformaciones materiales en relación con los agentes externos.—Las leyes anteriores se refieren *exclusivamente a las masas* o *volúmenes* de los cuerpos reaccionantes sin tener en cuenta ninguna otra consideración; pero existe otro grupo de ellas que atañe también a las *transformaciones materiales* que tienen lugar en las reacciones químicas, en las que se tienen en cuenta *los diversos agentes externos* que en aquéllas pueden influir. En este grupo pueden colocarse, de un lado, las clásicas *leyes de Bertholet*, relativas a las reacciones ilimitadas en general, y de otro, la *ley de Le Chatelier* y la *Regla de Gibbs*, referentes a las reacciones reversibles; unas y otras se exponen a continuación:

Leyes de Bertholet. 1.ª *Si de la acción mutua de dos o más cuerpos puede resultar otro más estable o menos soluble, en las condiciones en que se está verificando aquélla, la reacción tiene lugar, produciéndose dicho cuerpo.*

2.ª *Si de la acción mutua de dos o más cuerpos puede resultar otro que sea gaseoso o más volátil a la temperatura en que se está operando, la reacción tiene lugar, desprendiéndose el nuevo cuerpo en estado de gas o de vapor.*

Fundándose en ellos se comprenden perfectamente, por ejemplo, las acciones contradictorias al parecer, que tienen lugar entre el *ácido sulfúrico* y los *silicatos*, a los que descompone desalojando al *ácido silícico*, y la del *ácido silícico* sobre los *sulfatos* que son descompuestos por aquél, desalojando al *ácido sulfúrico;* pero es preciso tener en cuenta que la primera tiene lugar a la temperatura ordinaria y la segunda a una temperatura elevada, a la cual el ácido silícico es fijo y el sulfúrico no. Más adelante habrá ocasión de comprobar que estas leyes son ciertas siempre que sus deducciones estén conformes con los principos de la termoquímica.

Ley de Le Chatelier.—En todo equilibrio químico la variación de uno cualquiera de los factores que lo determinan (presión, temperatura, concentración), origina un desplazamiento del equilibrio en tal sentido, que de producirse solo causaría una modificación en sentido contrario del factor considerado.

Así, por ejemplo, calentando en una vasija cerrada el carbonato cálcico, según se ha dicho al tratar de la disociación (pág 27), se llega para cada temperatura a un equilibrio entre la porción del cuerpo no descompuesta y la cal y gas carbónico producidos en la descomposición; si supuesto un estado de equilibrio en esta reacción aumentamos la temperatura fuertemente (variación del factor temperatura), se descompondrá más carbonato cálcico del que quedaba sin alterar, hasta llegar a un nuevo equilibrio; ahora bien, si esta descomposición se hubiera podido producir por otra causa, la temperatura inicial hubiera descendido, porque este cuerpo absorbe calor para descomponerse.

Regla de Gibbs o de las fases.—Se entiende por *fase* en un sistema químico, heterogéneo, cada una de las porciones homogéneas, desde el punto de vista físico que lo constituyen. Así un gas, ya sea simple o una mezcla de cuerpos gaseosos, constituye un sistema de una sola fase; a dos líquidos miscibles, agua y alcohol, por ejemplo, puestos en contacto, les sucede lo mismo; dos líquidos no miscibles (agua y aceite), constituirán un sistema de dos fases; un sistema sólido tiene, por lo general, tantas fases como sólidos distintos puedan considerarse; el hielo, agua líquida y agua en vapor, encerrados en una vasija que no contenga otra cosa, forman un sistema con tres fases.

Se llaman *componentes* independientes de un sistema a los cuerpos que en él intervienen cuyas masas puedan tomarse arbitrariamente, para originar el sistema. Reciben el nombre de *varianzas* o *libertades* aquellos factores del equilibrio (presión, temperatura, etc.), que pueden ser considerados como *variables independientes*, o sea que podemos cambiar a voluntad sin que el equilibrio desaparezca.

Representando por F el número de fases, por c el de componentes independientes y por v el de varianzas, la *regla de Gibbs* expresa que: $F + v = c + 2$, o sea que *en todo sistema en equilibrio, el número de fases más el de varianzas es igual al de componentes independientes más dos;* de aquí se deduce que $v = c + 2 - F$ y según resulte el valor de v, los sistemas se dividen en *invariantes, monovariantes*, etc.

Ejemplo: en el sistema hielo agua-vapor, las fases son tres, los componentes uno y la varianza $1 + 2 - 3 = 0$, es decir, el sistema es *invariante*, lo cual quiere decir que *no existe* variable alguna independiente en este equilibrio, el cual sólo es, por tanto, posible a una cierta presión y a una cierta temperatura, como demuestra la experiencia; si alguno de estos factores se altera, el número de fases disminuye y la coexistencia entre los tres estados físicos del agua desaparece.

En la Química descriptiva habrá ocasión de volver sobre estos asuntos al tratar en detalle de las propiedades de los cuerpos.

36. Leyes relativas a las transformaciones de la

energía.—Las leyes más importantes, que conciernen exclusivamente a las variaciones de energía en los fenómenos químicos, son principalmente las que se refieren a las formas calorífica, luminosa y eléctrica de aquélla, y se incluyen en las nociones de Termoquímica, Fotoquímica y Electroquímica que muy compendiadamente se exponen a continuación.

37. TERMOQUÍMICA: Leyes de Berthelot.—Ya se ha dicho anteriormente que la producción o descomposición de una combinación química, va siempre unida a un *efecto térmico* de desprendimiento o absorción de calor. Pero esto no es sólo expresión de la afinidad; puede proceder de acciones físicas que tienen lugar al mismo tiempo, tales como cambios de estado, variaciones en el volumen, en la densidad, en la forma cristalina, etc.; además, para que se efectúe la acción, tiene que preceder la *disgregación* de las moléculas de los cuerpos que han de reaccionar. Por esta causa el conjunto del efecto calorífico de una acción química o su *entonación* térmica, como lo denominaba Thomsen, o su *termo-cuantía*, como le han llamado otros con más propiedad, depende de una porción de circunstancias variables; y cuando sea posible valorar la cantidad de calor que corresponde a esas otras causas, restándolas del calor total producido durante la acción química, se tendrá por diferencia el que procede sólo de la afinidad y podrá tomarse como medida de ésta.

A pesar de tantas complicaciones pudo Berthelot formular los principios siguientes:

I. **Principio del trabajo molecular.**—*La cantidad de calor desprendido en una reacción cualquiera, es la medida de los trabajos químicos* (combinaciones o 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 35,37 gramos de cloro, para formar 36,37 o sea una *molécula-gramo* de gas ácido clorhídrico, sin variar el volumen ni el estado físico, se producen 22 calorías, a las que se llaman *calor de combinación* del ácido clorhídrico.

Cuando se combinan 2 gramos de hidrógeno con 16 de oxígeno para formar 18 gramos de agua, se desprenden 59 calorías, si el agua resulta en *estado de vapor;* 69 calorías si resulta en *estado líquido* y 70,4 calorías si resulta en *estado sólido*. Estas calorías representan, no solamente el calor de combinación de los dos cuerpos, sino además el trabajo de condensación de los tres volúmenes que ocupaban los gases antes de combinarse a dos que ocupa el agua en vapor y el calor procedente del cambio de estado para el agua líquida y sólida.

II. **Principio del estado inicial y del estado final.**—*La cantidad de calor desprendida o absorbida por efecto de los cam-*

bios físicos o químicos que puede experimentar un sistema de cuerpos, depende únicamente del estado inicial y del estado final del sistema cualquiera que sea la naturaleza y el número de los estados intermedios.

Como ejemplo de este principio puede citarse la formación del anhídrido carbónico, ya directamente, por la combustión del diamante en el oxígeno, ya indirectamente, por la transformación del carbono en óxido carbónico y la de éste en anhídrido carbónico. En el primer caso se tiene:

12 grms. de carbono + 32 de óxigeno = 44 de anhídrido carbónico + 94 cals.

En el segundo caso se tendrá:

12 grms. de carbono + 16 de oxígeno = 28 de óxido carbónico + 25,8
28 » óx.º carbónico + 16 » = 44 de anhídrido carbónico + 68,2 } 94 cals.

Se observa en este ejemplo que el segundo átomo de oxígeno desprende al combinarse mucho más calor que el primero, habiendo una diferencia de 42,4 cals. que debe ser sin duda la cantidad de calor necesaria para hacer pasar el carbono del estado sólido (diamante) al gaseoso que tiene en el óxido de carbono. Seguramente si pudiera formarse el óxido de carbono directamente con carbono en estado gaseoso, la termocuantía sería la misma en ambos casos.

III. **Principio del trabajo máximo.**—*Todo cambio químico realizado sin que intervenga una energía extraña, tiende a la formación del cuerpo o sistema de cuerpos que desprende la mayor cantidad de calor.*

Por ejemplo: el *cloro* al combinarse con el *hidrógeno* desprende más cantidad de calor (22 cals.) que el *bromo* (15,5 cals.) que el *yodo* (—0,8) y que el *azufre* (2,3), todos tres en estado de vapor, para formar sus *hidrácidos gaseosos;* de aquí se deduce que el cloro desalojará a todos ellos de sus combinaciones gaseosas con el hidrógeno: el bromo desalojará al yodo y al azufre y éste al yodo. En cambio el yodo, al combinarse con el hidrógeno para formar el *ácido yodhídrico disuelto* en agua, desprende 18,6 cals., mientras que el azufre uniéndose al hidrógeno para formar el *ácido sulfhídrico disuelto*, no desprende más que 4,6 cals.; en estas condiciones será el yodo el que desaloje al azufre, y no éste a aquél, como en el ejemplo anterior.

Este principio, en el cual Bertholet consideró el efecto calorífico como la medida de la fuerza de afinidad actuante en toda reacción química, y que indudablemente corresponde en muchos casos a la realidad de los hechos, no es sin embargo admisible en toda su generalidad. Entre otros casos en que no se cumple, puede citarse el de las reacciones reversibles que cada día, en mayor número, se conocen, pues-

to que si la reacción que en un sentido se produce es exotérmica, deb ser endotérmica la inversa que tiene lugar simultáneamente, y que no debiera producirse en modo alguno si este principio fuera rigurosamente exacto.

La interpretación de los fenómenos, desde este punto de vista particular que hoy parece más razonable es la siguiente: según Helmoltz. la *energía total* de un cuerpo se compone de dos sumandos: la *energía libre* (capaz de transformarse en trabajo) y la *energía ligada* (incapaz de dicha transformación). Cuando se funde el hielo, por ejemplo, absorbe una gran cantidad de calor, que no puede ser transformada en trabajo, pero que sirve para aumentar los movimientos moleculares del agua; ésta, posee, pues, una cantidad de *energía ligada* superior a la que el hielo tiene a la misma temperatura. En toda reacción habrá que considerar, por tanto, la variación sufrida por ambas clases de energía; supongamos una en que haya pérdida de energía libre; la energía ligada podrá disminuir, quedar invariable o aumentar: si sucede lo primero, transformándose parcialmente en calor, éste se sumará al que haya originado la pérdida de energía libre; si acontece lo segundo, no habrá alteración en aquél; pero si en el nuevo sistema se verifica el tercer supuesto, aun podrán suceder dos casos distintos: que el aumento de energía ligada sea inferior a la pérdida sufrida por la energía libre, y entonces la reacción será exotérmica como en los dos casos anteriores, (si bien no aparecerá todo el calor debido, puesto que a expensas de una parte del mismo se habrá verificado el aumento de energía ligada); o que sea superior este último, en cuyo caso, habrá todavía absorción de calor y la reacción será endotérmica.

En virtud de estas consideraciones se admite hoy con Van't Hoff que la *variación de energía libre* y no de *energía total*, es lo que puede considerarse como medida de la afinidad.

38. Determinaciones calorimétricas. — Se practican en los aparatos llamados *calorímetros*, que están dispuestos convenientemente para poder medir el calor desprendido en las reacciones químicas. Los que más se emplean en la práctica son el de Fabre y Silbermann, el de Bunsen y el de Berthelot y Mahler.

El de Fabre y Silbermann, llamado *calorímetro de mercurio*, consiste en un recipiente esférico de hierro fundido, lleno de mercurio, con una tubuladura que termina en un tubo capilar y con una o más aberturas para colocar unas especies de muflas, en las que se introducen los tubos o los matraces de vidrio en que se efectúan las reacciones, el calor producido se mide por el movimiento de la columna de mercurio en el tubo capilar.

El de Bunsen o *calorímetro de hielo*, consta de un recipiente cilíndrico de vidrio lleno de agua y mercurio, que lleva soldado en su parte superior un tubo también de vidrio para efectuar las reacciones, que penetra dentro del recipiente; en la parte inferior tiene éste soldado un tubo en forma de U, al que se ajusta otro horizontal, capilar y graduado. Se congela el agua del recipiente en su espesor de 6 a 10 mili-

metros, produciéndose un avance en la columna del mercurio del tubo capilar; se introduce todo el aparato en hielo fundente hasta que se fije aquella columna. Se efectúa la reacción en el tubo superior y el calor desarrollado fundirá parte del hielo, produciéndose una contracción de la columna de mercurio, y el espacio que recorra éste indicará el número de calorías, para lo cual se habrá determinado previamente por una acción térmica de valor conocido, a cuántas calorías corresponden las divisiones del tubo graduado.

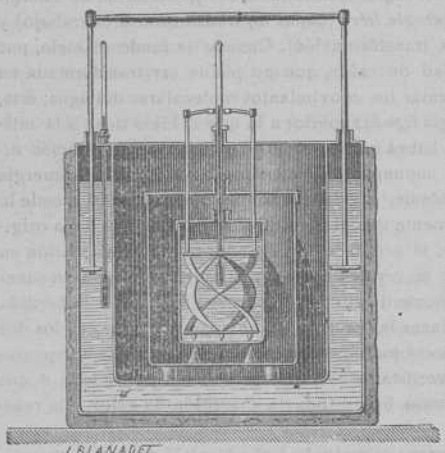


Fig. 9.ª—Calorímetro de Berthelot.

El de Berthelot o *calorímetro de mezclas*, que es sin duda el más empleado en la práctica, se compone (fig. 9.ª) de un vaso de platino de 600 a 2.000 cc., de cabida con varios orificios en su cubierta, colocado sobre puntas de corcho; dentro de otro vaso de cobre plateado muy delgado y éste a su vez dentro de un tercero de hojalata de dobles paredes, que tiene lleno de agua el espacio que queda entre ambos.

Las reacciones se efectúan dentro del agua contenida en el vaso de platino o en recipientes pequeños también de platino que se introducen en el calorímetro; al efecto va éste provisto de un agitador de forma helicoidal que permite mezclar con rapidez las substancias que han de reaccionar; cuando se opera con gases se introducen en un recipiente llamado *bomba calorimétrica*. En las determinaciones que se practican con este calorímetro se emplean termómetros divididos en centésimas de grado.

Un aparato muy usado actualmente por sus aplicaciones industriales, es la *bomba calorimétrica de Berthelot-Mahler* que se utiliza para determinar el calor desarrollado en la combustión de las substancias orgánicas en general y en particular de las llamadas ordinariamente *combustibles;* consiste este aparato en un recipiente cilíndrico o periforme de paredes muy resistentes, en cuyo interior se coloca la substancia a quemar en forma de un comprimido de reducidas dimensiones y a donde se inyecta convenientemente oxígeno puro a unas 25 atmósferas de presión; en estas condiciones todo el carbono se transforma cuantitativamente en anhídrido carbónico, sin ningún producto intermedio; esta bomba, se introduce antes de la reacción en el agua de un calorímetro como el anteriormente descrito, y por la variación de temperatura de aquélla, según los principios de calorimetría que enseña la Física, se deduce el calor producido por la combustión del peso de combustible que constituía la pastilla.

39. Fotoquímica.—En otro lugar (págs. 21 y 23), se ha hecho mención sucinta de cómo la *energía luminosa* puede ser efecto de algunas reacciones químicas o causa determinante de ellas.

El estudio de la influencia que la luz ejerce sobre las transformaciones químicas, objeto principal de la *fotoquímica*, constituye un problema muy complejo, porque de un lado, una parte de la energía luminosa, variable según las circunstancias, puede transformarse en calor, y de otra, es necesario entender *por luz*, no sólo aquella parte del espectro capaz de originar nuestras sensaciones visuales (1), sino todas las radiaciones de naturaleza electro-magnética que se extienden desde el más extremo infrarojo al más lejano ultravioleta, mostrando, como es sabido, cada región espectral propiedades particulares muy variadas.

El estudio de las principales reacciones fotoquímicas conocidas, como son las que sirven de fundamento a la fotografía (acción sobre las sales de plata) y el de una multitud de transformaciones orgánicas realizadas en estos últimos tiempos, principalmente por Ciamician y sus colaboradores, han conducido a formular las siguientes proposiciones empíricas.

1.ª Solamente los rayos luminosos absorbidos ópticamente por un sistema, son los capaces de originar su transformación química.

2.ª La sensibilidad de un sistema para una cierta radiación crece mezclándolo con otra substancia que absorba aquélla. (Sensibilización óptica).

3.ª La sensibilidad de una substancia para la luz aumenta mezclándola con otra que fije alguno de los productos de la transformación de aquélla, y evite la reacción inversa. (Sensibilización química).

La importancia de este género de estudios, aún poco atendidos, se comprende, si se considera que por *procesos fotoquímicos casi exclusivamente*, es como se transforma la *energía libre* de la radiación solar en trabajo útil, acumulándose en los productos del reino vegetal creados por su influencia, como la energía eléctrica se almacena en un acumulador; la tierra recibe continuamente del sol una potencia de unos 200 trillones de caballos-vapor de la que las plantas aprovechan tres millonésimas lo más, perdiéndose el resto; la potencia de todos nuestros motores juntos es lo menos dos millones de veces menor que la cifra indicada; el poner en actividad estos valores inmensos naturales, que aun esperan su aprovechamiento, es empresa reservada a los estudios de fotoquímica cuyo importante porvenir no es preciso ponderar más.

---

(1) Nuestro órgano visual percibe desde la radiación cuya longitud de onda es 8000 Angström (extremo del rojo) a la de 4000 A (extremo del violeta); en el infrarojo (espectro calorífico) se han medido radiaciones hasta de 60000 A y en el ultravioleta (espectro llamado químico) inferiores a 200 A. El Angström, unidad internacional en que se expresan las longitudes de onda de las radiaciones, equivale a 0,0001 de *micra* o sea una millonésima de milímetro.

Teoría de J. Perrin.—Muy recientemente, el eminente profesor de la Sorbona, J. Perrin, ha ideado una teoría de enorme transcendencia, que parece constituir un paso adelante en el progreso de esta parte de la ciencia. Para este investigador, es preciso buscar en la luz (entendiendo por tal, no sólo la región visible, sino toda la extensión del espectro), el *mecanismo esencial de toda reacción química;* y desde este punto de vista formula el siguiente postulado: *Toda reacción química es provocada por una radiación luminosa; su velocidad está determinada por la intensidad de dicha radiación, y no depende de la temperatura sino en la medida en que de ella dependa la intensidad referida.*

En esta teoría, que abarca en su desarrollo la totalidad de los fenómenos químicos conocidos, y en donde los fenómenos aparentemente térmicos no son sino casos particulares, se llega a formular además la siguiente ley:

«La materia no puede pasar de un estado inicial estable, constituído por una unidad molecular bien definida, a otro final constituído por otra unidad molecular estable y bien definida más que *absorbiendo una luz excitadora determinada y emitiendo otra luz determinada.*»

La representación general de una reacción química, según esta ley, sería la siguiente:

$$Hv + A \longrightarrow A' + Hv'$$

donde se expresa que absorbiendo la catidad Hv de luz cuya frecuencia sea v, la materia A se transformará en A', con desprendimiento de una cantidad Hv' de luz cuya frecuencia sea v', siendo H una constante universal. Las reacciones reversibles se representarían del mismo modo con flechas dobles y en sentidos opuestos.

Aunque no faltan tampoco apoyos experimentales a esta teoría, son numerosas las pruebas que en ella se sugieren y que habrán de realizarse antes de que sea aceptada como un nuevo modo de concebir toda la mecánica-química.

40. Electroquímica.—Llámase así la parte de la química-física, que se ocupa de estudiar las reacciones químicas desde el punto de vista de la energía eléctrica, bien que ésta sea consecuencia de aquéllas, bien causa determinante de las mismas.

Ya anteriormente (págs. 21 y 23) se aludió al desarrrollo de electricidad en las reacciones y a la influencia que esta forma de la energía, en sus diversos modos de actuar, ejerce sobre ellas; pero merece una especial mención el fenómeno denominado *electrolisis.*

Sabido es que el transporte de electricidad por los cuerpos buenos, conductores de ésta, puede hacerse de dos modos: *sin* y *con* transporte de materia; el primero es el que corresponde a los conductores metálicos, también llamados de *primera clase;* el segundo es el de los denominados de *segunda clase* o *electrolíticos;* estos últimos, por lo general disoluciones de cuerpos, denominados *elec-*

trolitos, dejan pasar la corriente eléctrica a su través, sufriendo simultáneamente descomposiciones en las que no parece sino que la *energía eléctrica* ha conseguido vencer las afinidades más potentes que daban estabilidad a las combinaciones más robustas.

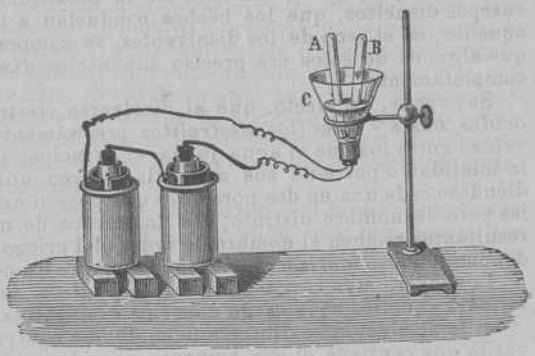


Fig. 10 —Descomposición del agua por la electricidad.

Así, haciendo atravesar una corriente eléctrica por agua *acidulada*, como se verifica en el voltámetro *c* (fig. 10), ésta se descompone, separándose el hidrógeno que se desprende en el *cátodo A*, del oxígeno que se desprende en el *ánodo B*. Las descomposiciones semejantes son las que constituyen el fenómeno de la *electrolisis*.

Se denominan *electrodos* (del griego *odos*, que significa camino) las láminas metálicas (conductores de primera clase), que se hallan sumergidas en el líquido que sufre la descomposición y en comunicación con la pila o generador de la corriente eléctrica; el que está en comunicación con el polo positivo de aquélla, se denomina *ánodo* (camino arriba) y *cátodo* (camino abajo) el que se enlaza con el polo negativo.

La propiedad de dirigirse unos cuerpos al ánodo y otros al cátodo en las electrolisis, motivó su división en *electro-positivos* y *electro-negativos*, según que se dirijan al polo negativo o al positivo, porque electricidades de nombre contrario se atraen, y las del mismo nombre se repelen; pero esta clasificación no es absoluta, puesto que un mismo cuerpo es negativo en unos casos y positivo en otros. El azufre es electro-negativo en los sulfuros y electro-positivo en los cloruros de azufre, en el anhídrido sulfuroso, etc. Los metaloides, los ácidos y otros compuestos análogos a ellos, son *electro-negativos;* los metales, las bases y cuerpos análogos a ellas, son *electro-positivos*.

41. Teoría de los iones.—Para explicar estos hechos se han formulado varias hipótesis; la más admitida hoy por todos los hombres de ciencia, es la formulada por *Arrhenius* y conocida con el nombre de

teoría de los iones o de la *disociación electrolítica* que someramente se expone a continuación.

Ya se dijo (pág. 9), al hablar de la constitución molecular de los cuerpos disueltos, que los hechos conducían a la conclusión de que aquéllos, en el seno de los disolventes, se comportaban como gases, y que algunos de éstos era preciso suponerlos *disociados* más o menos completamente.

Se supone, en efecto, que al disolverse ciertos cuerpos, como los *ácidos, bases* y *sales* (los *electrolitos* precisamente), en algunos disolventes entre los que el agua juega el principal papel, se supone que la totalidad o parte de sus moléculas sufren una disociación, escindiéndose cada una en dos porciones que poseen cargas eléctricas iguales pero de nombre distinto; los dos trozos de molécula electrizados resultantes reciben el nombre de *iones* (del griego *ionta* = emigrante), denominándose *iontización* al fenómeno que los origina.

Los *iones*, cuya carga eléctrica es positiva, se llaman *cationes*, y *aniones* aquellos cuya carga eléctrica es negativa.

Si la disolución se diluye mucho, lo que equivale a suponer que la vasija que contiene el gas aumenta considerablemente de volumen y disminuye en consecuencia la presión interior, todas las moléculas pueden sufrir una tal disociación; pero sólo la experimentarán algunas si la disolución es concentrada, puesto que entonces, siendo la vasija muy pequeña para la masa de gas que contiene, aumentará la presión interior de éste y disminuirá la posibilidad de que existan moléculas descompuestas; en este caso se produce un *equilibrio* entre el número de moléculas *disociadas* y el de las que no lo están.

Conviene advertir que esta *disociación*, si bien es semejante a la producida por la acción del calor (pág. 26), no es rigurosamente idéntica: una misma substancia, por ejemplo cloruro amónico, puede experimentar a veces los dos géneros de disociación; por el calor, su molécula se escinde en otras dos perfectamente aislables y reales que son ácido clorhídrico y amoníaco; y por la corriente eléctrica, en dos porciones que sólo tienen realidad dentro de la disolución y no son aislables, *cloro-ión* (átomo de cloro cargado de electricidad negativa) y *amonio-ión* (molécula hipotética positivamente electrizada).

Si designamos por a y b las concentraciones de los dos iones en que suponemos que se disocia una cierta sustancia, y por c la concentración de las moléculas de la misma sin disociar, y llamamos k a una constante para cada temperatura, se verificará según la ley de acción de masa, que, $a \times b = k \times c$; el producto ab que tiene un valor fijo para cada solución saturada recibe el nombre de *producto de solubilidad*.

El *grado de disociación* de una substancia aumenta con la dilución, así como también con la temperatura y disminuye por efecto de la ley de acción de masa, cuando en la misma disolución se introduce otra substancia que tenga algún ión común con la primera.

Cada *ión* está formado por un átomo o grupo de átomos que poseen una cierta carga eléctrica, y cada molécula *iontizada* da lugar, por lo tanto, a un *anión* y un *catión* cuando menos, no pudiendo admitirse

la existencia de un *ión* en un líquido sin que en el mismo exista otro con carga eléctrica igual y contraria.

Así una molécula de ácido clorhídrico (Cl H) al disolverse en el agua, se desdobla en sus componentes y produce un *anión* formado por un átomo de cloro electrizado negativamente y un *catión* constituído por un átomo de hidrógeno positivamente electrizado; una molécula de hidróxido de sodio (Na O H) en análogas circunstancias, origina un *anión* formado por los átomos de oxígeno e hidrógeno reunidos (hidroxilo) y un *catión* constituído únicamente por el átomo de *sodio*; ambos por supuesto con sus respectivas cargas eléctricas negativa y positiva respectivamente.

Los iones pueden ser *simples* y *complejos;* son lo primero cuando constan de un sólo átomo y lo segundo si están formados por varios heterogéneos; en el ejemplo anterior, el catión es simple y el anión es complejo.

La carga eléctrica de un ión como el hidrógeno, el sodio, el cloro o el hidroxilo de los ejemplos anteriores es la mínima que un ión puede poseer, y expresando en gramos el peso respectivo de cada uno, resulta que esta carga mínima es de 96500 *culombios*; los iones que la poseen se llaman *monovalentes*. En los iones cuya carga eléctrica es superior, ésta es *forzosamente un múltiplo del referido número*, pudiendo existir iones *divalentes*, *trivalentes*, etc., según que posean el doble o el triple, etc., del número de culombios de uno monovalente. Este carácter constituye lo que se llama *valencia electrolítica*, que no es constante para cada cuerpo, pero que, como veremos más adelante, tiene gran importancia.

Con respecto a las propiedades de los iones puede afirmarse lo siguiente;

1.° *No son las mismas que las de los átomos o grupos de átomos que los constituyen*, si bien pueden transformarse unas en otras al transformarse los átomos en iones o viceversa: así el *átomo de sodio* descompone el agua y el *sodio ión* (o sea un átomo de sodio más la carga eléctrica positiva de un ión monovalente) permanece disuelto en ella sin descomponerla.

2.° *Dependen de su naturaleza química:* así no son las mismas las propiedades del cloro-ión que las del hidroxilo-ión, y las del sodio-ión que las del hidrógeno-ión (1), etc.

3.° En iones de la misma composición química, *depende de su carga eléctrica*: así el manganato y permanganato potásicos ($Mn\ O_4\ K_2$ y $Mn\ O_4\ K$) al disociarse originan aparentemente un mismo anión ($Mn\ O_4$), pero no es así porque el del primero posee *doble* carga eléctrica que el del segundo, motivando a más de otras diferencias, que aquél comunique a sus disoluciones color verde y éste color violado.

4.° *Los caracteres de un ión simple no persisten cuando el átomo que lo forma se asocia a otros para formar un ión complejo:* así

(1) El uso ha establecido ya las denominaciones *hidroxilión*, *hidrogenión* y otras semejantes para designar los iones correspondientes.

no son las mismas las propiedades del *cloro ión* (Cl') que las del *clorato-ión* ($Cl\,O'_3$) a pesar de que en ambos existe un átomo de cloro y de que la carga eléctrica es idéntica.

5.° *Todos los cuerpos capaces de poseer un ión idéntico tendrán comunes aquellos caracteres que a este ión sean peculiares*: tal sucede con todas las sales iontizables de un mismo catión o de un mismo ácido; todos los cuerpos que en sus disoluciones poseen el hidrógeno al estado de catión simple, tienen comunes los caracteres de *acidez*; todos los cuerpos capaces de *iontizar* el *hidroxilo*, tienen comunes los caracteres de *basicidad*.

No todos los cuerpos *iontizables* lo son en idéntica medida; así, los ácidos y bases fuertes se *iontizan* fácilmente y producen en cambio pocos iones los ácidos y bases débiles.

Admitida la teoría de los iones, el fenómeno de la *electrolisis* encuentra una muy sencilla explicación; en efecto, la corriente eléctrica *no descompone* como antes se creía a los cuerpos disueltos puesto que estos lo están ya de hecho por el fenómeno de la *iontización*; lo que sucederá es que la corriente eléctrica *orientará* los iones, puesto que el electrodo negativo o *cátodo* atraerá a los *cationes* y el *ánodo* o electrodo positivo a los *aniones* separándolos por consiguiente; en los electrodos perderán los iones sus respectivas cargas eléctricas, pues serán neutralizadas por las de nombre contrario que allí llegarán procedentes de la pila, y entonces quedarán libres los átomos o grupos de éstos que los constituían, manifestando sus propiedades específicas.

Resulta de aquí que solamente serán buenos conductores de la corriente eléctrica los cuerpos *iontizables* que por esta circunstancia se denominan *electrolitos* por eso la experiencia indicada (fig. 10) no es posible si no se añaden al agua (mala conductora) unas gotas de ácido sulfúrico (electrolito), cuya electrolisis origina, mediante una reacción secundaria en la que el *anión* (SO_4) se descompone, una mezcla de oxígeno e hidrógeno en las mismas proporciones que si hubiera sido el agua la descompuesta.

Igualmente se deduce de la hipótesis anterior que una solución *será tanto mejor conductora* de la corriente eléctrica, cuanto su *concentración iónica* sea mayor y cuanto que la *movilidad de los iones* en su seno sea más fácil, bien porque específicamente posean una mayor velocidad de traslación, bien porque los rozamientos que tengan que vencer en su camino hacia los electrodos, sean menores.

Las leyes más importantes que rigen el fenómeno de la electrolisis son las siguientes:

Leyes de Faraday.—1.ª La cantidad en peso de los iones liberados en los electrodos, por la corriente eléctrica es proporcional a la *intensidad* de la misma y al *tiempo* durante el cual actúa.

2.ª Si una misma corriente eléctrica, pasa sucesivamente por una serie de electrolitos diferentes, una misma cantidad de electricidad, pondrá en libertad *cantidades equivalentes* de los diversos iones, de cada electrolito.

Estas cantidades, denominadas *equivalentes electroquímicos*, no son sino el cociente de dividir el peso relativo de cada ión, expresado en gramos, por la *valencia*

electrolítica del mismo. No sería ciertamente fácil comprender, cómo pueden cumplirse estas leyes, si hubiera que atribuir a la corriente eléctrica, como la apariencia hace creer al pronto, la misión de vencer por sí la afinidad química y provocar la descomposición de los cuerpos disueltos.

Las consideraciones anteriores, en relación con las ya expuestas en otro lugar (pág. 9) acerca de la presión osmótica, conducen también a dar explicación racional de ciertos fenómenos importantísimos, de naturaleza electroquímica, tales como *la formación de las pilas*.

En efecto, al sumergir un metal en un líquido, aquél tiene una cierta *tensión de disolución*, designando así a la fuerza expansiva especial por la que las moléculas de un sólido son separadas de las que le rodeaban para quedar interpuestas entre las del líquido con el cual se halla en contacto; pero esta tensión de disolución es contrarrestada total o parcialmente por otras dos fuerzas opuestas: una, la presión osmótica de las moléculas que ya estén disueltas, la cual, creciendo con la concentración, se opone tanto más a la disolución del sólido, cuanto más próximo se halle el líquido a la saturación; otra, la acción electrostática intensa que puede tener lugar, pues tendiendo siempre los metales a disolverse *iontizándose*, es decir, de modo que las partículas que entran en el líquido queden cargadas de electricidad positiva, la porción de metal que quede sin disolver ha de quedar forzosamente electrizada negativamente, puesto que el metal al sumergirlo estaba en estado eléctricamente neutro.

Si la tensión de disolución del metal es muy grande, las cargas electrostáticas aludidas pueden adquirir también valores tales, que otros iones positivos ya existentes en el líquido, pero correspondientes a otro metal de menor tensión de disolución que el primero, se depositen sobre éste, atraídos por él; y en la química descriptiva hallaremos numerosos ejemplos de *precipitaciones de unos metales por, o sobre otros* cuya explicación es la que queda expuesta.

Si imaginamos ahora un metal de gran tensión de disolución, como, por ejemplo, el cinc, sumergido en una solución que no contenga otros iones positivos que los del mismo metal, éste irá disolviéndose hasta que la presión osmótica de los iones equilibre a la tensión de disolución, quedando cargado negativamente el metal, según se explicó en el párrafo anterior; si imaginamos a la vez, otro metal de muy escasa tensión de disolución, como el cobre, sumergido en una disolución muy concentrada en iones de dicho cuerpo, éstos, por poseer una presión osmótica superior a la tensión de disolución de aquél se depositarán sobre él mismo hasta igualarse ambas, y a la inversa de lo sucedido en el caso anterior, el metal quedará cargado de electricidad positiva. Si ahora se ponen en contacto, de una parte los dos líquidos anteriores y de otra se unen mediante un conductor los dos metales observaremos: que el cinc continúa disolviéndose y el cobre depositándose; y que una *corriente eléctrica circula* del cobre al cinc (del metal cargado positivamente al negativamente cargado) en el circuito exterior y del cinc al cobre por el seno del líquido; es que en realidad hemos construído *una pila eléctrica* (la de Daniell) y este ejemplo a la vez que da una idea de la teoría de esta clase de generadores eléctricos, explica suficientemente el origen de esta forma de energía en las reacciones químicas.

TEORÍA ATÓMICA

42. Su objeto.—Conocida la combinación química, los fenómenos que la caracterizan y las leyes que la rigen, aspiraron algunos químicos a interpretar aquéllas por medio de un concepto teórico que les diese a conocer el *por qué* de ellas; es decir, de qué manera se efectúan las combinaciones, cuál es su mecanismo. Los trabajos hechos en este sentido dieron por resultado la que se conoce en la ciencia con el nombre de *teoría atómica* según la que los cuerpos se hallan formados por un conjunto de *moléculas* y éstas por *átomos*, con la significación ya explicada anteriormente (**3**).

43. Hipótesis de los átomos y su importancia.—Esta hipótesis es muy antigua; algunos filósofos griegos, entre los que deben citarse a Empédocles, Anaxágoras, Leucipo y Demócrito, la dieron a conocer seis siglos antes de la era cristiana para explicar la constitución de la materia; desde aquella época hasta los primeros años del siglo XIX, se ocuparon de este asunto bastantes pensadores notables en sus especulaciones acerca de la materia; pero el que dió a esta hipótesis un carácter práctico dentro del terreno de la Química, fué el inglés John Dalton, profesor de Manchester (1802), genio investigador y profundo que quiso interpretar racionalmente las leyes de las combinaciones químicas, sirviéndose para ello de la antigua concepción de los filósofos griegos resucitada por su compañero Higgius.

Desde la época de Dalton hasta nuestros días, esta hipótesis ha ido ganando terreno, porque de una parte, ha ido aumentando el número de hechos que explica de una manera sencilla y racional, y de otra, multitud de hombres de ciencia han contribuído con sus investigaciones casi concluyentes a convertir lo que en un principio era sólo una hipótesis, en una verdadera *teoría*, en la cual aparece la existencia de *estos límites de la divisibilidad de los cuerpos simples*, como una realidad indubitable y casi accesible a nuestra percepción.

No obstante, aun hay algunos químicos que aceptan el concepto de átomo sólo como una hipótesis sin otro valor que el de permitir los razonamientos, y se resisten a admitir todavía los argumentos en pro de su probable realidad.

44. Fundamentos de la teoría atómica.—Cuando Dalton, a consecuencia de análisis por él efectuados con una precisión de gran mérito por la época en que fueron practicados, llegó

a descubrir casi simultáneamente con Proust, la ley de *las proporciones definidas* (**30**), pensó que ésta, al igual que la de *conservación de los pesos*, no podía ser explicada sino admitiendo, como los filósofos antiguos, que los cuerpos estaban formados por átomos; que los átomos de elementos diversos tenían pesos distintos y los de un mismo cuerpo eran siempre iguales, con las mismas propiedades, y por tanto, con el mismo peso; así dos elementos entrarán en combinación reuniéndose sus átomos respectivos para formar una *molécula*, y dicho se está que cada una de éstas no podrá estar formada siempre sino por la unión *en las mismas proporciones* de sus componentes. Pero a más de esta explicación, dedujo Dalton la conclusión de que si dos cuerpos eran capaces de formar más de un compuesto, ésto solo era posible si un átomo o un número cualquiera, pero constante, de átomos de uno de ellos se unía en cada caso, a uno, dos, tres o más átomos del otro y, por lo tanto, que las cantidades en peso de éste debían variar en la misma relación sencilla que el número de sus átomos, siendo *múltiplos enteros* de la menor de todas; es decir, que Dalton, partiendo de la hipótesis atómica a que la ley de las proporciones definidas le conducía, *predijo* la ley de las proporciones múltiplas (**31**) que lleva su nombre, y esta ley tuvo más tarde plena confirmación con los experimentos del propio Dalton, de Berzelius y de otros químicos.

Verificándose las combinaciones por la reunión de átomos y teniendo éstos un peso constante, se comprende que un mismo elemento, entre en todos los compuestos de que forme parte, en pesos que expresarán el de un átomo o un múltiplo del mismo, según que sea un solo átomo, dos, tres o más los que entren en la combinación, con lo cual se ve que la *ley de los números proporcionales* (**32**) viene a confirmar también la hipótesis atómica.

La ley de Gay-Lussac (**33**) referente a las relaciones sencillas entre los volúmenes de los cuerpos que se combinan cuando son gaseosos, no es sino una variante de la de las proporciones múltiplas de Dalton, pero refiriéndose a volúmenes; y si en la última los pesos, según los que los diferentes cuerpos se combinan, representan los pesos relativos de los átomos, es lógico admitir que en la de Gay-Lussac, esos volúmenes que intervienen en la combinación, siendo siempre múltiplos enteros unos de otros, representan igualmente átomos y no quieren decir sino que en las combinaciones sólo puede entrar un número entero de estas partículas, con lo que se pone de manifiesto prácticamente la indivisibilidad que el concepto filosófico los atribuyera.

Consideraciones semejantes llevaron al físico italiano, conde Amadeo Avogadro, en 1811, a reforzar esta ley con un postulado

que fué en su tiempo muy discutido y que ha sido después de una trascendencia teórica enorme; este postulado se enuncia del modo siguiente:

Hipótesis de Avogadro: *en volúmenes iguales, todos los gases sometidos a la misma presión y a igual temperatura, contienen el mismo número de moléculas;* esta hipótesis fué confirmada después (1814) por Ampere, que dijo que los átomos de todos los cuerpos simples ocupan el mismo volumen y, por consiguiente, que *en igualdad de volumen, de presión y de temperatura, todos los gases simples deben contener el mismo número de átomos.* Fundóse para ello en que todos los gases se dilatan y se contraen próximamente lo mismo cuando experimentan una misma elevación de temperatura o se les somete a la misma presión *(ley de Mariotte),* hecho que se admite como exacto dentro de ciertos límites.

Más tarde, ya a fines del siglo XIX, la teoría cinética de los gases, desenvolviendo ideas expuestas hacía mucho por Bernouilli, vino a dar una verdadera demostración matemática de este principio, y por esta causa por los estudios de Van der Waals y por otras consecuencias importantísimas deducidas de dicha teoría cinética, experimentó la teoría atómica, un considerable crecimiento en su solidez. Pero con todo, se ha llegado posteriormente a más: en efecto, con la base de la antigua hipótesis de Avogadro, se consiguió determinar (como podrá verse en un capítulo próximo), las magnitudes *relativas* de las moléculas de los cuerpos gaseosos; el volumen ocupado por un número de gramos de cada uno de éstos igual al peso relativo de su molécula resultó ser próximamente 22.412 litros; el número absoluto de moléculas *verdaderas* contenidas en ese volumen, debía ser según la hipótesis el mismo para todos los gases, es decir, una *constante universal* si es que tal número, había posibilidad humana de determinarle.

Pues bien, *en estos últimos tiempos,* ha sido posible llegar a evaluar dicho número, que se denomina *número de Avogadro* y se representa por N, siguiendo métodos muy distintos en cuya descripción y detalle por ser de orden físico no es posible entrar aquí; pero de cuya variedad se puede dar idea indicando que el número en cuestión se ha podido deducir, entre otros procedimientos:

1.° De la ley de Van der Waals. (Estado gaseoso).
2.° De los movimientos *brownianos* de las suspensiones (Perrín) (pág. 10).
3.° De la velocidad de difusión de las substancias disueltas.
4.° De la refracción óptica de la atmósfera, causa del color azul del cielo.
5.° De la carga eléctrica de los iones.
6.° De la duración de existencia del Radio (véase este metal).
7.° De la energía del espectro infrarrojo.

Todos los procedimientos empleados, no obstante utilizar caminos tan independientes entre sí y ser utilizados por investigadores diferentes, han conducido al mismo resultado, cual es, que en el volumen

gaseoso antes citado, deben existir un número medio de moléculas igual a 64 seguido de 22 ceros. Concordancia tan extraordinaria, prueba indudablemente, que la constitución atómico-molecular de la materia, es hoy algo más que la hipótesis útil, pero incierta, que hasta hace pocos años manejaba la química.

45. Los átomos: sus caracteres y estructura.— Admitida la existencia de los *átomos*, se consideran estos como el *individuo químico*, transportando a ellos todas las propiedades que caracterizan al cuerpo simple de que están formando parte.

Durante mucho tiempo, se les ha definido como *el límite de la divisibilidad de la materia* por todos los agentes físicos y químicos; pero los hechos han demostrado, singularmente los fenómenos *de radiactividad*, que el átomo tiene partes, y por tanto no cabe actualmente la anterior definición; esto no obstante, es hoy más evidente que lo fué nunca, que *los cuerpos simples no pueden ser divididos más allá de sus átomos, conservando sus peculiares y específicas propiedades*, es decir, que esas partes del átomo a que se alude antes, son indudablemente aún partes integrantes de la materia considerada en abstracto; pero no, porciones del cuerpo simple a que pertenecían, pues éste necesita la integridad de su átomo como mínimo material que manifieste propiedades específicas.

Por estas razones, teniendo en cuenta el hecho de que el *peso* de estas porciones de *cuerpo simple* permanece invariable, sean cualquiera las acciones físicas o químicas a que *por hoy* puedan someterse, se puede dar una idea más exacta de ellas diciendo que *átomo químico es la cantidad mínima de un cuerpo simple capaz de entrar en combinación, bien con otra idéntica del mismo cuerpo, bien con otras diferentes de otros, para formar una molécula; Ostwald* los ha llamudo en lugar de *átomos*, nombre ya impropio, puesto que significa *sin partes, pesos de combinación.*

46. Radiactividad.—Llámase así, a la propiedad singular que presenta un grupo, no exiguo, de elementos químicos (hasta hoy he encontrado esta propiedad en 38), de experimentar espontáneamente, una transformación profunda no reversible, sin que nos sea dado hasta el día provocarla ni impedirla. Los fenómenos *más importantes* que acompañan a esta transformación son los siguientes: 1.°) emisión de rayos de tres géneros distintos, que se denominan α, β y γ; 2.°) desprendimiento continuo de un gas especial denominado *emanación* capaz de convertir temporalmente al menos, en radiactivos a los demás cuerpos con quienes se pone en contacto; 3.°) desprendimiento constante de una considerable cantidad de calor; las substancias radiactivas, son espontáneamente luminosas en la obscuridad, impresionan las placas fotográficas a través de los cuerpos opacos, provocan la fos-

forescencia de multitud de substancias, y hacen a los gases buenos conductores de la electricidad por inotizar sus átomos.

Las *rayos* α, son poco penetrantes, desviables por el imán y semejantes a los llamados en Física *rayos canales* de Goldstein, emitidos por los tubos Crookes en sentido opuesto a los rayos catódicos; estos rayos se ha demostrado que sea cualquiera el cuerpo radiactivo que los emita *son siempre átomos de helio con dos cargas elementales electro positivas.* Los *rayos* β, son muy penetrantes, muy desviables por el imán e idénticos a los *rayos catódicos* de los tubos Crookes, estando por tanto formados por partículas 1850 veces más pequeñas que el átomo de hidrógeno; se hallan animados de una velocidad próxima a 300000 kilómetros por segundo y con la mínima carga eléctrica *negativa* que hasta hoy se ha hallado: estos rayos β no son sino las partículas que han recibido el nombre de *electrones.* Los rayos γ son muy penetrantes, no son desviables por los imanes y no parecen ser otra cosa que los propios rayos X o de Roentgen, que como se sabe son ondas etéreas producidas por el choque de los rayos catódicos contra los cuerpos sólidos.

Según Rutherford, cuya opinión es hoy generalmente compartida, los fenómenos radiactivos son producidos *por la descomposición explosiva de los átomos* de aquellos elementos que poseen esta propiedad; el mismo hombre de Ciencia, ha conseguido muy recientemente, (1921), provocar *artificialmente* la *desintegración* de átomos de una porción de elementos químicos, sometiéndolos al bombardeo de los rayos α sumamente rápidos procedentes de uno de los productos de transformación del *Radio*, Al tratar de este elemento y del uranio, se ampliarán las ideas generales que se acaban de exponer.

47. Dinamicidad o cuantivalencia.—Uno de los caracteres más interesantes de los átomos es la fuerza de atracción, en virtud de la cual tienden a unirse unos con otros.

Esta fuerza se manifiesta bajo dos aspectos distintos; uno de ellos está representado por la energía mayor o menor con que los átomos de un cuerpo se unen a los de otro u otros para formar un compuesto, es decir, lo que se llamó en algún tiempo *afinidad electiva*, de la que se ha tratado ya (17); el segundo aspecto se manifiesta *por el número de átomos de otro cuerpo con los que se puede unir un átomo determinado*, es decir, que cada átomo está dotado de una capacidad de saturación, merced a la cual puede unirse a uno o más átomos de otro cuerpo.

Este segundo aspecto de la fuerza de atracción de los átomos se llamó *atomicidad*, y hoy *dinamicidad*, *cuantivalencia* o simplemente *valencia* (1), y se define diciendo: que *dinamicidad* o

(1) En opinión del difunto autor de este libro, el empleo de palabra *valencia* que es indudablemente un extranjerismo, debía evitarse tanto más cuanto que en

valencia es el poder de combinación de los átomos para formar las moléculas y se mide por el número de átomos de otro cuerpo tomado como unidad, que es el *hidrógeno*, con quienes es susceptible de unirse el átomo de un elemento

Los átomos se dividen en *monodínamos* y *polidínamos*, según que se combinen con uno o con más átomos de hidrógeno o de otro cuerpo de monovalencia indudable, como el cloro; los polidínamos se llamarán *didínamos* o *bivalentes*, cuando se combinan con dos de hidrógeno o de cloro, como el oxígeno, azufre, bario, calcio, etcétera.; *tridínamos* o *trivalentes*, cuando lo hacen con tres, como el nitrógeno, boro, oro, etc.; *tetradínamos* o *tetravalentes*, cuando lo hacen con cuatro, como el carbono, silicio, etc., y del mismo modo *pentadínamos* o *pentavalentes*, *hexadínamos* o *exavalentes*, etcétera.; también hay algunos cuerpos como ciertos gases contenidos exiguamente en el aire que se les supone de *valencia cero*.

La dinamicidad o valencia de los átomos no es, como se supuso mucho tiempo, un carácter invariable; un mismo elemento puede, en efecto, presentarse con dinamicidades diferentes según habrá ocasión de ver. Además es preciso admitir hoy dos géneros de valencias: *principales* y *secundarias*; las primeras, que son las que ordinariamente presentan los cuerpos, y las que más pueden variar, guardan estrecha relación con el modo de *disociarse electrolíticamente* los compuestos a que dan lugar; las segundas, como si actuaran en una esfera de atracción de los átomos, más íntima o demenor radio, originan uniones más difíciles de romper que las anteriores, y suelen ser más constantes y casi iguales en número para la mayor parte de los elementos.

Tanto unas como otras, se las supone a veces actuando según direcciones determinadas y regularmente repartidas en el espacio que rodea cada átomo considerado como centro de atracción.

18. Constitución del átomo: hipótesis electrónica. — Como podría nacer alguna confusión al leer en un párrafo anterior dos cosas aparentemente contradictorias, cuales son *la divisibilidad del átomo* y *la constancia de su peso*, conviene dar aquí para evitarlo algunos pormenores acerca de su constitución tal y como hoy se concibe.

---

castellano tiene la acepción geográfica de todos sabida; mucho más aún, cuando podía ser sustituída por el vocablo castellano *valoría* con el que no cabe ningún género de confusiones, si no es que se admite el de *dinamicidad*; pero el hecho es, que la terminación *valente* utilizada al adjetivar, se ha impuesto, y ha extendido el sustantivo *valencia* más de lo debido; en esta obra, respetando por igual el criterio expuesto y el hoy generalmente admitido se utilizarán indistintamente como sinónimos los vocablos *dinamicidad* y *valencia*.

Ya se ha dicho (3) que el *electrón* viene a ser algo así como la *mínima*, masa material provista de la *mínima* cantidad de electricidad negativa.

Los electrones son, pues, considerados, *como los verdaderos átomos* en todo el rigor de la palabra, de una substancia que no sería otra cosa que la electricidad misma.

El átomo, según los trabajos de varios físicos, pero principalmente Thompson, Bohr y Sommerfeld, se halla constituído por *un núcleo central y una región externa*. El *átomo de hidrógeno*, que se supone el más sencillo, se cree que tiene por núcleo una carga eléctrica positiva cuya masa tiene un diámetro 1880 veces menor que el electrón, a la cual se da el nombre de *protón* y en torno a ella, como la luna en derredor de la tierra, y describiendo una órbita probablemente elíptica, gira un *electrón*, el cual constituye la región externa de dicho átomo; el átomo de helio, tiene un núcleo formado por cuatro *protones* y dos electrones, en torno de cuyo conjunto giran exteriormente otros dos electrones. En general, se admite que el núcleo de los átomos se halla compuesto de un conjunto de núcleos de hidrógeno, o de helio, y de electrones, de tal manera, que la carga eléctrica resultante sea positiva. La región externa de los átomos está siempre formada por electrones en movimiento alrededor del núcleo, en número igual al de cargas positivas que éste posea; estos electrones se les supone distribuídos en capas o anillos concéntricos de tal modo que cada uno sólo puede contener un número *máximo* de aquéllos; la zona más superficial no puede contener más de *ocho* electrones y la tendencia del elemento a completar este número, está representada en la práctica por lo que se denomina *valencia química*; los elementos tienden a unirse siempre de modo que completen mutuamente su anillo más externo de electrones, que por eso se llaman *electrones de valencia*. La distribución de estos electrones de la región externa del átomo, es tal, según Lewis y Langmuir, que por el modo especial de tener ordenados sus movimientos, debe resultar como si el conjunto oscilase siempre en torno a posiciones fijas y simétricas con respecto al núcleo, formando a modo de sólidos geométricos regulares. Partiendo de modelos de átomo así imaginados se ha llegado a explicar teóricamente la casi totalidad de la constitución de los espectros de los cuerpos y otra multitud de propiedades de los mismos, llegando a preveer otras que han sido confirmadas por la experiencia, lo cual hace suponer, que no está muy lejos de la verdad la hipótesis formulada.

Con respecto a la influencia de los electrones en el peso de los cuerpos, Crookes afirma que si de un cuerpo se desprendieran un millón de electrones por segundo, sería necesario un siglo para apreciar una pérdida de peso que no sería superior a un miligramo.

Las fuerzas interatómicas e intermoleculares, como la *afinidad*, no parecen ser, según esta hipótesis, otra cosa que la manifestación de las fuerzas electrostáticas de los electrones.

La carga eléctrica que éstos poseen es la misma que la de un ión monovalente recordando que la de uno cualquiera de éstos, expresado su peso en gramos, es

de 96600 culombios, y teniendo en cuenta que según lo antes dicho para el *número de Avogadro*, en cada *átomo-gramo* existirá un número de átomos verdaderos igual a 64 multiplicado por la unidad seguida de 22 ceros, tendremos que dividiendo por la cantidad que resulte de este producto, el número de culombios antes indicado resultará la verdadera carga de un electrón; expresada ésta, no en culombios sino en unidades electrostáticas C. G. S. resulta ser igual a $4{,}70 \times 10^{-10}$.

La hipótesis iónica de Arrhenius encuentra en los electrones una aclaración; así se supone que cuando un átomo o grupo de átomos eléctricamente neutros pierde uno o varios electrones negativos, queda cargado positivamente y se transforma en catión; por el contrario, los electrones negativos al unirse con átomos neutros originan los aniones. La valencia o dinamicidad de un ión depende, según ésto, del número de electrones que posea de menos o de más con respecto a su estado neutro.

Los iones pueden por consiguiente considerarse como verdaderas combinaciones de un átomo neutro con uno o más electrones, si se trata de iones negativos y como moléculas a las que falta uno o más electrones en el caso de los positivos.

La separación de electrones de un átomo es espontánea como sucede en la ionización y en las substancias radiactivas, y hoy por hoy carecemos de medios con que ejercer influencia mensurable sobre esta descomposición; es decir que si bien con la teoria de los electrones ha desaparecido el concepto de indivisibilidad del átomo, subsiste sin embargo su individualidad química, permaneciendo invariable su peso prácticamente en el curso de las operaciones físicas o químicas a que ordinariamente sometemos a los cuerpos, persistiendo por tanto en todo su valor la teoría atómica, de la que será un complemento la hipótesis esbozada en estas líneas.

Análogamente puede decirse que el sueño de los alquimistas de transformar unos cuerpos en otros, no sólo es una idea que hoy no repugna a nuestra razón, sino que, como veremos más tarde en los cuerpos radiactivos, está perfectamente comprobada la realidad de este género de transformaciones, si bien estas cuando se producen son independientes de nuestra voluntad; pero en cuanto a la posibilidad de que ésta intervenga para obtener un determinado elemento, Markwald afirma, que si se consiguiera, o bien se produciría en la transformación una cantidad tal de energía que a su lado el valor del metal precioso obtenido seria despreciable, o bien al contrario, sería preciso emplear para conseguir tal objeto una cantidad tal de energía que su valor sería incomparablemente superior al del metal obtenido.

49. Moléculas: sus caracteres y estructura.—Se denomina *molécula a la menor cantidad de un cuerpo que puede existir en estado de libertad y entrar en reacción con otras moléculas.*

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

Las moléculas simples son *mono-atómicas* cuando están formadas por un *átomo*,

como las del mercurio, cadmio, etc.; *bi-atómicas*, cuando están formadas por *dos*, como las del hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, etc., por *tres* o *tri-atómicas*, como las del ozóno; de *cuatro* o *tetratómicas*, como el fósforo, el arsénico, etc.; la molécula del azufre a + 600° contiene *seis* átomos.

Las moléculas compuestas más sencillas son las formadas por *dos* átomos, como las del ácido clorhídrico; a partir de éstas, el número de átomos que las forman es muy variable, habiendo algunas cuyos átomos se cuentan por cientos, como las de la albúmina, y debe citarse en este sentido la de una globulina aislada por Griffiths, cuya molécula está formada por 1780 átomos.

La unión de los átomos para formar las moléculas se hace entrando en juego lo que hemos denominado sus dinamicidades o valencias, y podrá ocurrir que todas estas se equilibren o saturen unas con otras, no quedando libre ninguna, o, por el contrario, quedando alguna libre; en el primer caso se dice que la molécula es *completa o cerrada;* en el segundo, que es *incompleta o abierta*. Si un átomo tridínamo, por ejemplo, tiene sus tres dinamicidades saturadas por tres de otro cuerpo monodínamo, la molécula que forman estos cuatro átomos será completa o cerrada; pero si de las tres dinamicidades sólo dos o una están saturadas, será incompleta o abierta.

Estas agrupaciones de átomos se supone que, por lo general, forman figuras espaciales regulares; así, en la unión del carbono (tetravalente) con el hidrógeno (monovalente), se supone que aquél ocupa el centro de un *tetraedro regular*, en cuyos vértices vienen a colocarse los cuatro átomos de hidrógeno; en los cristales cúbicos de sal gema (compuesto que sólo contiene cloro y sodio, ambos monovalentes), se ha demostrado por recientes estudios acerca de la constitución de los cristales que los iones de uno y otro elemento se hallan ocupando los nudos de una diminuta red cúbica, de tal modo, que cada uno de ellos se encuentra en realidad rodeado a distancias perfectamente iguales por seis del otro; en las moléculas o grupos atómicos constituídos por *valencias secundarias*, que son en número de seis para una gran parte de cuerpos simples, se supone al átomo de uno de éstos ocupando el centro de un octaedro regular, y en los vértices del mismo, los otros cuerpos constituyentes. Este modo de concebir las moléculas, según lo que se denomina *estereoquímica* o química en el espacio, constituye una concepción cuya trascendencia en la ciencia aumenta cada día.

Radicales químicos.—Se da este nombre *á las moléculas incompletas o abiertas*. Pueden ser *simples y compuestos;* los simples son los átomos de los elementos químicos, porque considerándoles aislados son moléculas incompletas o abiertas, sus dinamicidades están sin saturar y con tendencia a saturarse unos con otros

o con átomos de otro cuerpo distinto, hecho que explica el llamado *estado naciente* (pág. 25). Los radicales compuestos son las moléculas compuestas incompletas o abiertas, como, por ejemplo, el *hidroxilo*, el *cianógeno* y el *amonio*. Se llaman *reales* e *hipotéticos* según que se haya conseguido aislarles, como el *cianógeno*, o que hasta ahora no se les haya podido aislar, como el *amonio*, pero cuya existencia se admite, porque con ello se facilita notablemente el conocimiento de la constitución química de muchos cuerpos, el de las reacciones en que éstos intervienen y sus analogías con otros. Por último, son *monodínamos*, *didínamos*, *tridínamos*, etc., según que tengan libres una, dos, tres, etc., dinamicidades.

50. Especie química.—Importa, antes de pasar adelante, señalar algunas consecuencias importantes de las leyes de la combinación en sus relaciones con la teoría molecular y acaso la más importante que se deduce es el concepto de *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 está formada por la unión de 8 partes en peso de *oxígeno* y una parte de *hidrógeno*, y aunque se mezclen estos cuerpos en cantidades ponderales diferentes de aquéllas, siempre que se forme *agua*, no se combinarán más que en las referidas proporciones, quedando sin entrar en la combinación el exceso de cualquiera de los dos cuerpos: el *ácido acético* es también especie química, porque ya proceda de la oxidación del alcohol, de la destilación seca de las maderas o de cualquier otro origen, siempre está formado por 2 átomos de *carbono*, 4 de *hidrógeno* y 2 de *oxígeno;* luego el carácter de la especie química es la constancia en la composición, siendo ésta idéntica en todos los puntos de su masa, es decir, perfectamente *homogénea*.

La *molécula* de una *especie química* es, por consiguiente, y por lo que respecta a la calidad y cantidad de los átomos que la componen, una entidad perfectamente definida y constante, lo cual supone la *pureza* química de la substancia; una mezcla de especies químicas no podrá nunca, según esto, ser considerada como otra especie química.

Las especies químicas pueden ser de tal naturaleza que no les sea posible transformarse fácil o espontáneamente en otra distinta y entonces se denominan *robustas* o *químicamente estables;* o pueden en cambio transformarse con facilidad parcialmente en otras, manteniéndose, sin embargo, en ciertas condiciones *en equilibrio* con los productos de su transformación, y entonces, se las dice en *equilibrio estable* o simplemente *estables*; pudiendo haber, final-

mente, especies químicas que se transformen rápida y *totalmente* con facilidad, a las cuales se las denomina *inestables*.

51. Isomería.—Parecía lógico suponer, conocido lo anterior, que los mismos elementos, unidos en las mismas proporciones, deberían originar *siempre* el mismo cuerpo, y, sin embargo, no es así; porque existen cuerpos distintos, llamados *isómeros, con propiedades muy diferentes, no obstante tener la misma composición cualitativa y cuantitativa*, llamándose *isomería* a dicha cualidad.

Así por ejemplo la *trimetilamina* (C_3H_9N) = (CH_3)$_3$N), la *metil-etil-amina* (C_3H_9N) = CH_3, C_2H_5, NH) y la *propilamina* ($C_3H_9N = C_3H_7NH_2$) son cuerpos isómeros.

La isomería que es mucho más frecuente y fácil entre las especies químicas orgánicas que entre las inorgánicas (hasta el punto de que hay casos como el del hidrocarburo $C_{13}H_{28}$ en que Cayley ha calculado que puede admitir más de 800 isómeros) reconoce como causa *la diferente agrupación que dentro de las moléculas respectivas poseen los átomos que las constituyen*.

Existen diversas clases de isomería: de *posición*, por *compensación, estereoquímica, metamería* y *tautomería;* existe además un caso particular denominado *polimería*.

Aun cuando en la química orgánica habrá ocasión de ampliar cada uno de estos conceptos y explicarlos con los ejemplos consiguientes, cabe ahora indicar, por lo que a la *polimería* respecta, que se entiende por tal, el caso en que *las cantidades de los componentes de una especie química son múltiplos enteros de los de otra*.

Así por ejemplo, en la glucosa $C_6H_{12}O_6$ y el ácido acético $C_2H_4O_2$ se observa que siendo los mismos componentes, sus cantidades son en la primera triple que en el segundo; del mismo modo la bencina C_6H_6 es triple del acetileno C_2H_2. Esta particularidad no responde a veces a hecho real alguno como en el primer caso, pero otras sí como en el segundo, donde el acetileno puede condensarse por la acción del calor para convertirse en bencina.

De lo expuesto se deduce una aclaración al concepto de *especie química* contenido en el número anterior, cual es, que no basta para definir aquélla, la constancia en la composición cualitativa y cuantitativa, sino que es preciso además la constancia en la *constitución molecular*, o sea en la forma de estar agrupados los átomos; una mezcla de isómeros, no es una especie química; y lo son en cambio diferentes, cada uno de ellos en sí.

52. Alotropía.—Designase con este nombre (que significa *otra forma)*, la particularidad que algunos cuerpos simples pre-

sentan en ciertas circunstancias, *de manifestar propiedades físicas y químicas diferentes, permaneciendo inalterable*, sin embargo, *su naturaleza química fundamental*.

Ejemplo de ello existe en el *oxígeno*, que sometido a la acción del efluvio eléctrico o de los rayos ultravioletas del espectro se transforma en *ozono*, el cual presenta entre otras, las siguientes diferencias con aquél: el oxígeno es inodoro en tanto que el ozono posee un olor especial característico, el mismo que se nota en el aire sometido a descargas eléctricas; el ozono ataca y destruye rápidamente a las substancias orgánicas, como lo prueba su acción destructora sobre toda clase de gérmenes (por lo que se le emplea para esterilizar las aguas destinadas a la bebida) propiedades que no posee el oxígeno; cuando el oxígeno se transforma en ozono, se reduce a los $^2/_3$ del primitivo, y en la transformación inversa que se produce por la acción del calor, el volumen aumenta en $^1/_3$: el ozono es, por lo tanto, oxígeno condensado.

Otro caso notable de *alotropía* lo presenta el fósforo que se conoce bajo tres formas; la más usual o *fósforo ordinario* es un sólido parecido a la cera que funde a unos 44°, soluble en sulfuro de carbono, fosforescente en la oscuridad si se halla en el aire, sumamente inflamable y muy venenoso; calentando este cuerpo a 240° (fuera del contacto del oxígeno), se transforma en el *fósforo amorfo* de color rojo, insoluble en el sulfuro de carbono, que no fosforece, que no se inflama sino a 260° en el aire, y que no es venenoso. La tercera forma se produce disolviendo a 300° el fósforo rojo en plomo fundido dentro de un tubo cerrado: al enfriarse el conjunto, el fósforo se separa en cristales grises de brillo metálico.

El azufre, el estaño y otra multitud de elementos presentan también notables ejemplos de alotropía.

Aunque la causa de muchos fenómenos de esta índole aun es un misterio para la ciencia en algunos más estudiados, parece ser, como en el caso del ozono, debida a una condensación de átomos en la molécula; como al verificarse esta condensación o al destruirse ha de variar forzosamente la energía del sistema, de aquí que en este género de transformaciones se originen fenómenos semejantes a los que se verifican en las reacciones químicas en general y se produzcan también verdaderos sistemas reversibles según habrá ocasión más adelante de comprobar.

MAGNITUDES ATÓMICAS Y MOLECULARES

53. Magnitudes absolutas y relativas. — Al hablar de magnitudes atómicas o moleculares, es preciso no confundir las magnitudes que tendrán los átomos y las moléculas, considerados como realidades, con las magnitudes que resultan de comparar entre sí los de unos cuerpos con los de otro. Como los átomos y las mo-

léculas, son inasequibles a nuestra experimentación, es evidente que ni sus magnitudes absolutas, ni la comparación de éstas para obtener las relativas, podrá hacerse *directamente*; por lo que se refiere a las últimas, que son por hoy las más interesantes para el químico, hace tiempo que la ciencia ha encontrado medios de llegar a determinarlas con suficiente exactitud, según podrá verse a continuación, y siempre que en lo sucesivo se hable de *pesos* o *volúmenes atómicos* o *moleculares* deberá entenderse que es a las *magnitudes relativas* de éstos y no a las absolutas, a las que se hace referencia.

Por lo que toca a las magnitudes absolutas, de los átomos y moléculas, cabe decir, que también se conocen hoy métodos rigurosamente científicos de determinarlas, aunque acaso no con tanta precisión como las magnitudes relativas; así, por vía de ejemplo y curiosidad científica, a más de recordar aquí lo ya dicho (**44**) respecto a que el número de moléculas reales contenidas en 22,41 litros de gas en las condiciones normales de temperatura y presión, resulta estar representado por el número 64 seguido de 22 ceros, pueden darse los siguientes resultados, escogidos entre una multitud de ellos, ya conocidos:

Disolviendo 0,001 g. de albúmina en un litro de agua, se calcula que por milímetro cúbico hay 10^{11} moléculas.

El diámetro de las moléculas, según las medidas de Perrin, es en centímetros $1,7/10^{8}$ en el Helio; $2,8/10^{8}$ en el Argo; $2,9/10^{8}$ en el mercurio; $2,1/10^{8}$ en el hidrógeno; $2,7/10^{8}$ en el oxígeno; $4,1/10^{8}$ en el cloro, etc.

El diámetro de los átomos, según las medidas de Bragg, es en centímetros, $1,5 \times 10^{-8}$ para el carbono; $1,50 \times 10^{-8}$ para el oxígeno; $2,10 \times 10^{-8}$ para el cloro, etc

La distancia entre los centros de los átomos de carbono en el diamante es $1,54 \times 10^{-8}$ centímetros.

El peso en *gramos* del átomo de hidrógeno, según Perrin, es

0,000000000000000000000001 47.

La velocidad de traslación de las moléculas gaseosas a 0° y a la presión de 760 mm. es, 381 metros por segundo para el Argo, 1698 para el hidrógeno; 425 para el oxígeno; 286 para el cloro; 453 para el nitrógeno.

El espacio que recorre una molécula gaseosa, sin chocar con otra del mismo gas (a las indicadas temperatura y presión) es expresada en centímetros, 998×10^{-8} para el Argo; 1704×10^{-8} para el hidrógeno; 1020×10^{-8} para el oxígeno.

54. Pesos atómicos. — Se entiende por *peso atómico* de un elemento químico, *la relación que existe entre el peso de sus átomos y el de los de otro elemento que se toma como unidad;* este elemento tipo fué desde el primer momento el hidrógeno; de modo que cuando se dice que el peso atómico del oxígeno es 16, lo que se afirma es que el átomo de oxígeno pesa 16 veces más que el del primero, independientemente del valor absoluto que a ambos átomos puede corresponder.

Recientemente, aumentando la precisión de los medios de trabajo, se ha visto que la relación, hidrógeno : oxígeno, no era exactamente igual a 1 : 16, sino a 1 : 15 88: y como el peso atómico de casi todos los elementos ha sido determinado partiendo de sus compuestos oxigenados, resultaba preciso recalcular todas las determinaciones hechas; para evitar este trabajo se ha acordado que en lo sucesivo el cuerpo tipo para determinación de pesos atómicos *sea el oxígeno*, cuyo peso atómico se supone igual *a 16*, lo cual obliga a que el del *hidrógeno* no sea 1, sino 1,008 de acuerdo con la relación anterior.

55. Determinación de los pesos atómicos.—*Por las densidades.*—Cuando el cuerpo cuyo peso atómico se quiere determinar es gaseoso o puede afectar este estado, se hace dicha determinación *fundándose en la hipótesis de Avogadro y Ampere* (p. 46); basta, en efecto, comparar los pesos de volúmenes iguales a igual presión y temperatura, del gas cuyo peso atómico se busca y de hidrógeno, y la relación que exista entre ambos será, en virtud de la citada regla, la misma que exista entre sus átomos respectivos, puesto que ambos volúmenes deben tener el mismo número de átomos y todos los de un mismo cuerpo simple son iguales y deben tener el mismo peso; pero comparar entre sí pesos de volúmenes iguales de dos gases, equivale a determinar la densidad del uno respecto del otro, y eligiendo para unidad de densidades de los cuerpos en estado gaseoso la misma que para los pesos atómicos, se tendrán expresados por el mismo número la densidad del cuerpo y su peso atómico. Bastará, por lo tanto, tomar el hidrógeno como unidad para referir a él las densidades de los gases y vapores, en vez de referirlas al aire, como se hace generalmente.

Es una operación sencilla calcular la densidad de un gas con relación al hidrógeno, conociendo la que tiene con respecto al aire; no hay más que multiplicar ésta por la relación entre la densidad del aire y la del hidrógeno, que es $1/0.0692 = 14.436$.

Así por ejemplo: el peso atómico del cloro cuya densidad referida al aire es 2.44, será el siguiente $2.44 \times 14.436 = 35.22$ cuyo número es casi exactamente el peso atómico de este elemento.

Por los calores específicos. – *Ley de Dulong y Petit.*—El procedimiento anterior no puede utilizarse para aquellos cuerpos que no afectan el estado gaseoso, siendo preciso acudir para ellos a sus *calores específicos*, que guardan con los pesos atómicos la relación que expresa la ley descubierta por Dulong y Petit (1819), que se enuncia de la siguiente manera:

El producto del peso atómico de cuerpos simples sólidos, por su calor específico, es una cantidad constante que se denomina *calor atómico;* este número tiene un valor medio de 6,4.

Se puede expresar este hecho de una manera general con la fórmula siguiente: $C \times P = 6{,}4$ en la que C representa el calor específico y P el peso atómico; de ella se deduce que $P = \frac{6{,}4}{C}$, es decir que *dividiendo el calor atómico* (6,4) *por el calor específico*, se obtendrá un cociente igual o próximamente igual al peso atómico. Así, el peso atómico del hierro, cuyo calor específico es 0,1138, será $6{,}4 : 0{,}1138 = 55{,}9$, que es casi exactamente su peso atómico.

Esta ley tiene algunas excepciones; hay cuerpos que dan un producto que difiere bastante de 6,4 como sucede con el *boro*, *carbono* y *silicio*, cuyos calores atómicos se habían fijado en 2,75, en 1,8 y 4,9 respectivamente; pero Weber ha demostrado que el calor específico de aquellos cuerpos aumenta con la temperatura, aproximándose su calor atómico a 6,4.

Ley de Neumann. — Esta ley es una generalización de la de Dulong y Petit y dice así: *Cada elemento posee en sus combinaciones sólidas un calor atómico constante que casi no difiere del correspondiente al elemento libre.* Esta ley permite calcular el *calor atómico* de un elemento a partir del de un compuesto de éste con otro elemento de calor atómico conocido, y una vez conseguido aquel dato, aplicando la ley de Dulong y Petit, se obtendrá el peso atómico buscado.

Aunque estas leyes no dan exactamente siempre los pesos atómicos de los cuerpos, son utilísimas para poder escoger, en casos en que se conoce una serie de valores múltiplos unos de otros y se ignora cuál es el verdadero.

Por la ley de Mitscherlich.— Puesto que los cuerpos isomorfos poseen, según esta ley (**16**), composición química análoga, si conseguimos determinar qué cantidad en peso, de un cierto elemento sustituye a otra cantidad de otro en dos compuestos isomorfos, esas dos cantidades estarán en la misma relación que los pesos atómicos respectivos, y conocido el del segundo, podrá fácilmente deducirse el del primero.

Equivalentes químicos.—Se designan así las cantidades en peso de los diversos elementos que se combinan con un mismo peso de otro escogido como patrón; estas cantidades se determinan mediante los procedimientos usuales del *análisis químico;* no deben ser confundidos con los pesos atómicos, pues el análisis sólo puede dar números que se hallen entre sí en la misma relación que aquéllos, es decir, que el peso atómico de un elemento puede coincidir con su *equivalente* químico o con un múltiplo de éste; los equivalentes sólo indican siempre relaciones ponderales; los pesos atómicos pueden expresar también a veces relaciones volumétricas.

56. Pesos moleculares.—Se da este nombre en los cuerpos simples, *a la relación que existe entre el peso de la molécula de un cuerpo y el de la de otro que se elige como tipo de com-*

paración; en los cuerpos compuestos, el *peso molecular es siempre igual a la suma de los pesos de los átomos que formen la molécula*, lo cual es consecuencia de la ley de Lavoisier (**29**).

57. Determinación de los pesos moleculares.— Cuando los cuerpos son gaseosos o pueden afectar ese estado, la determinación de sus pesos moleculares se hace fácilmente fundándose en la *hipótesis de Avogadro*. Cuando son cuerpos que no afectan el estado gaseoso, hay que acudir a otras *constantes físicas*, en cuya ecuación entra como uno de los términos la masa molecular del cuerpo.

1.° **Por las densidades en estado gaseoso**.—Puede determinarse el peso molecular de los cuerpos gaseosos partiendo de consideraciones iguales a las que sirven para determinar los pesos atómicos, fundadas en la hipótesis de Avogadro; pero es preciso comenzar fijando cuál es el volumen que ocupan las moléculas en dicho estado.

Al exponer la ley de Gay-Lussac (**33**) se vió que los cuerpos que se combinan en la relación más sencilla en volumen son los que lo hacen en la de 1 : 1, no siendo posible admitir combinaciones en cantidades inferiores, porque entonces los números que las expresasen serían menores que los pesos atómicos de los cuerpos; de aquí se deduce que ninguna molécula puede ocupar menos de dos volúmenes.

Estudiando las combinaciones entre cuerpos en estado gaseoso, se ha visto que cualquiera que sea la suma de los volúmenes que entren en la combinación, el compuesto ocupa siempre 2 *volúmenes*, y por eso los químicos admiten este número como expresión del volumen molecular. No todos han estado ni están conformes en admitirlo así, y se citan cuerpos, como el *cloruro amónico*, el *pentacloruro de fósforo* y otros, cuyas moléculas ocupan en ciertas condiciones 4 y aun algunas 8 volúmenes, haciendo excepción a dicha regla. Estas excepciones se explican por la disociación que experimentan dichos cuerpos a las temperaturas a que se determinan las densidades de sus vapores para que adquieran las condiciones de gases, transformándose en dos o más moléculas más sencillas, cada una de las cuales ocupa dos volúmenes.

Partiendo del volumen molecular igual a 2 y del hecho de que en igualdad de volumen, de presión y de temperatura, todos los gases contienen el mismo número de moléculas (hipótesis de Avogadro), se comprende que las densidades de los cuerpos gaseosos serán proporcionales a sus pesos moleculares; tomando la misma unidad para aquéllas y para éstos, que es el *hidrógeno*, se reducirá la determinación de los pesos moleculares a una determinación de densidades con relación al hidrógeno.

Llamando P y D al peso molecular y a la densidad respectivamente del cuerpo y P′ y D′ al peso molecular y a la densidad del hidrógeno, se tendrá: P : P′ : : D : D′. Sustituyendo en vez de P′ y D′ sus valores, que son 2 y 1 respectivamente, se tiene:

$$P : 2 : : D : 1 \text{ de donde } P = 2\ D;$$

es decir, que *el peso molecular de un cuerpo en estado gaseoso es igual al duplo de su densidad referida al hidrógeno.* Pero como según se ha dicho, es más fácil determinar las densida desde los gases con relación al aire, se refieren éstas al hidrógeno, multiplicándolas por 14,44 (número aproximado); de suerte que siendo $E = d \times 14{,}44$ (llamando d a la densidad del gas con relación al aire), se tendrá: $P = 2 \times D = 2 \times d \times 14{,}44$, o lo que es lo mismo $P = d \times 28{,}88$; es decir, que *el peso molecular de un cuerpo se obtiene multiplicando su densidad referida al aire por el factor 28,88.*

Ejemplo: la densidad del *ácido clorhídrico* con relación al aire es 1.278, su peso molecular será: $1{,}278 \times 28{,}88 = 36{,}91$, número próximo a 36,37 que es la suma de los pesos atómicos del cloro y del hidrógeno.

2.º **Por los calores específicos de las moléculas.**—Pueden utilizarse los calores moleculares para la determinación del peso de las moléculas, en la misma forma que se utiliza la ley de Dulong y Petit para los pesos atómicos. Regnault demostró que el calor específico de los cuerpos constituídos por el mismo número de átomos, está sensiblemente en razón inversa de sus pesos moleculares; por tanto, si se multiplican estos pesos por los calores específicos, se tendrán productos próximamente iguales, que reciben el nombre de *calor molecular.* Por regla general, los calores moleculares son sensiblemente iguales al producto del calor atómico (6,4) por el número de átomos que forman la molécula ($C \times M = n \times 6{,}4$).

3.º **Procedimiento crioscópico** *(crioscopia).*—Al tratar de las propiedades de las disoluciones (pág. 9) se mencionaron algunas, que han recibido aplicaciones muy importantes.

Estudiando Raoult los descensos que en la temperatura de congelación de varios disolventes (agua, alcohol, éter, bencina, ácido acético, etc.), produce la disolución de algunas substancias, halló la relación que hay entre dichos descensos, el peso del cuerpo disuelto y su peso molecular, formulando la ley siguiente: *el descenso en la temperatura de congelación de un disolvente es el mismo cuando se introducen en este igual número de moléculas de diferentes substancias;* es decir, que dicho descenso es proporcional al número de moléculas disueltas y a una constante que se determina experimentalmente, una vez para todas, disolviendo en el disolvente una substancia de peso molecular conocido.

Llamando d a la diferencia entre los puntos de congelación del disolvente y de la disolución, p al peso en gramos de la substancia disuelta en 100 gramos de disol-

vente, c a la constante obtenida por la experiencia y P al peso molecular de aquélla, se tendrá la ecuación:

$$P \times \frac{d}{p} = c \quad \text{de donde} \quad P = \frac{P}{d} \times c$$

Se determina fácilmente el valor d por el aparato de Beckmann (figura 11). Consta de un vaso en el que se coloca una mezcla refrigerante, p. ej. una mezcla de hielo y sal común; en su cubierta va ajustado un tubo ancho y a la boca de éste otro más estrecho, quedando entre ambos una capa de aire A; dentro de este segundo tubo se colocan el disolvente l, un termómetro T que marca centésimas de grado y un agitador a, de alambre de platino. Se comienza determinando el punto de congelación del disolvente, después se vierte por el tubo lateral B el peso p de la substancia, se hace homogénea la disolución con el agitador y se la congela, la diferencia entre los dos puntos de congelación será el valor d.

Fig. 11.

El valor de c, que depende del disolvente, es muy fácil de conocer haciendo una operación previa con una substancia de peso molecular conocido.

4.º **Procedimiento ebulloscópico.** — Se utiliza también para determinar los pesos moleculares, la diferencia entre el punto de ebullición de un disolvente y el de la disolución, diferencia que está relacionada con la cantidad de la substancia disuelta y, por lo tanto, con el número de sus moléculas que hay en la disolución.

Llamando d' a la diferencia entre los puntos de ebullición del disolvente y de la disolución, p' al peso en gramos de la substancia disuelta, P' a su *peso molecular* y c' a la constante, se tendrá:

$$P' \times \frac{d'}{p'} = c' \quad \text{de donde} \quad P' = \frac{P'}{d'} \times c'$$

Tanto en este procedimiento como en el anterior, se utilizan termómetros llamados *metastáticos* que aprecien 0,01 de grado.

Para la determinación de los pesos moleculares, se utilizan también otras propiedades de las disoluciones, como la presión osmótica, la tensión de vapor, etc.

5.º **Procedimientos químicos.**—Además de los anteriores, fundados en caracteres físicos, se emplean otros de carácter químico. Se fundan éstos en el hecho de que las leyes de las combinaciones son aplicables a las que forman entre sí los cuerpos compuestos, y siendo conocido el peso molecular de uno de ellos, es fácil hallar el del otro. Tal sucede en las combinaciones de los ácidos con las bases para formar las sales y las que forman entre sí substancias de las que alguna o las dos no tengan aquel carácter.

El peso molecular de un ácido puede hallarse combinándole con un peso conocido de un óxido como el de plomo, para formar una sal anhidra y por el peso de ésta y el del óxido, cuyo peso molecular es también conocido, se calcula fácilmente el del ácido o el de su anhídrido. También pueden calcularse los pesos molecula-

res de los ácidos, determinando la cantidad de metal que hay en un peso conocido de una sal de dicho metal (para lo cual se prestan bien las de plata) y por aquella cantidad y el peso atómico de metal, se calcula el molecular de la sal y, por tanto, el del ácido.

Para averiguar los pesos moleculares de las bases, se las combina con un peso conocido de un ácido de peso molecular también conocido, y con estos datos es fácil calcular el de la base. (Véanse los problemas del Apéndice final)

Para los ácidos polibásicos y las bases poliácidas el problema es más complicado.

Algunas substancias neutras forman combinaciones definidas con otras, que se utilizan para determinar sus pesos moleculares en igual forma. La sacarosa o azúcar de caña forma un compuesto definido con el óxido de plomo; algunas esencias, como la de trementina, las forman con el ácido clorhídrico. Estas combinaciones se utilizan para determinar sus pesos moleculares.

Peso molar.—El número que representa el peso molecular de un cuerpo expresado en gramos, es lo que se denomina *molécula-gramo* del cuerpo en cuestión o bien en abreviatura *mol.*; así, siendo 18 el peso molecular del agua, su *molécula-gramo*, o un *mol.* de agua, será 18 gramos de este líquido.

Este peso suele ser también conocido con el nombre de peso *molar* (1).

58. Volumen atómico y molecular.—Denomínase así a la relación que existe entre el peso atómico o molecular de un cuerpo y su densidad.

NOTACIÓN QUÍMICA

59. 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*.

60. Símbolos.—Berzelius, en 1815, 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 a ésta una letra minúscula consonante o vocal del nombre del cuerpo, que siendo distinta para cada uno de ellos, les diferencie; así, por ejemplo, se diferencian bien los símbolos del *Carbono* (C), del *Cloro* (Cl), del *Cromo* (Cr),

(1) Esta denominación, con este significado no se halla muy admitida aun en nuestro idioma; pero como tantas otras en química, nos viene impuesta por su uso general entre los hombres de ciencia de casi todas partes.

del *Calcio* (Ca) y el del *Cobre* (Cu), el del *Hidrógeno* (H) y el del *Mercurio* (Hg); el del *Oxígeno* (O) y el del *Osmio* (Os), etc.

Cuando estos símbolos han de representar *iones* y no átomos, se les coloca debajo o encima, lateralmente o no, tantos puntos o signos + o — como indique su respectiva cuantivalencia y según se trate de cationes o aniones; así $\left(\overline{Cl}\right)$ representa el cloro-ión, $\left(\overset{++}{Ca}\right)$ el calcio-ión, $\left(\overset{+}{K}\right)$ el potasio-ión, etc. Si el ión es complejo, se representa con los símbolos de los átomos que lo forman, y sus correspondientes signos encima o debajo que expresen el número y clase y de cargas eléctricas que poseen; así, $\left(\overline{S}\,\overline{O_4}\right)$ representa el sulfato-ión o *sulfation*, $\left(Cl\,\overline{O_3}\right)$ el clorato ión, etc.

Estos símbolos tienen el doble carácter *cualitativo* y *cuantitativo*, es decir, que expresan *cuál* es el cuerpo que representan y una *cantidad* determinada de él, qué es en la notación por átomos (empleada en esta obra) *un átomo* y *su peso*, y en la notación por equivalentes, *un equivalente;* el símbolo O es la expresión de un átomo de *Oxígeno* cuyo peso es 16, o de un equivalente, que es 8.

Para expresar el número de átomos o de equivalentes de un elemento que entran en un compuesto o que funcionan en una reacción química, se emplean *exponentes* y *coeficientes*, es decir, números que, colocados a la derecha del símbolo, ya en la parte superior, ya en la inferior, o bien a su izquierda, expresen el número de átomos o de equivalentes del cuerpo; así, para indicar *tres* átomos o *tres* equivalentes de *cloro,* se hace de la siguiente manera: 3 Cl o Cl^3 o bien Cl_3. En el primer caso se ha empleado un coeficiente; en los otros dos un exponente o índice.

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

Se expresa la cuantivalencia de un elemento o radical poniendo a su derecha, en la parte superior, tantas comillas como unidades tiene aquélla, y si pasan de tres, se emplean números romanos, como en los siguientes ejemplos: Cl', O'', N''', C^{iv}, que indican que el *cloro* es *monodínamo;* el *oxígeno, didínamo;* el *nitrógeno, tridínamo*, y el *carbono, tetradínamo*. Radical *nitrilo* (NO_2'), radical *sulfurilo* (SF_2''), etc.

Tabla de los elementos químicos.—La siguiente tabla (página 65) contiene los nombres de los 82 cuerpos simples más cono-

cidos actualmente, sus símbolos y pesos atómicos prácticos respectivos, habiendo elegido de éstos los declarados oficiales para el año 1921 por la *Comisión alemana de pesos atómicos* (1).

61. Fórmulas químicas y su divisón.—Los cuerpos compuestos se representan por medio de fórmulas. Estas resultan de agrupar los símbolos de los elementos que entran a formarlas, cada uno con su exponente, comenzando generalmente por el del cuerpo más electro negativo y terminando por el del más electropositivo, pero sin que sea preceptivo en realidad el orden en que se escriban; las fórmulas tienen también un significado cuantitativo.

Así cuando se escribe la fórmula del agua H_2O, se da a entender que la molécula de este compuesto se halla formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno: es decir, que siendo el peso mínimo con que el hidrógeno puede entrar en combinación, o sea su peso atómico igual a 1, y 16 el del oxígeno, la composición cuantitativa del agua es dos partes en peso de hidrógeno por cada 16 de oxígeno. El ácido sulfúrico SO_4H_2 estará compuesto por tanto de un átomo de azufre, cuatro de oxígeno y dos de hidrógeno.

La fórmula de un compuesto, representa pues, la mínima cantidad de este que puede existir en libertad, lo que dicho en otros términos, significa que es la representación abreviada de *una molécula* del compuesto en cuestión; cuando hay necesidad de representar más de esta cantidad, se anteponen a las fórmulas coeficientes numéricos adecuados, y así, por ejemplo $2H_2O$, $3H_2O$, etc., representan dos, tres, etc., moléculas de agua, pues el coeficiente afecta a todos los símbolos de la fórmula por contraposición al subíndice que sólo se refiere al símbolo a cuya derecha se coloca.

Se dividen en *empíricas* y *racionales*. Las primeras expresan los elementos que forman un cuerpo y su cantidad, es decir, el número de átomos, pero no indican cómo están agrupados. Las segundas, además de lo anterior, tratan de explicar cómo están agrupados aquéllos. Las empíricas son resultado del análisis; las racionales dependen de las diversas hipótesis que se hacen para explicar la constitución de las especies químicas, o como dice un distinguido profesor de Química, las empíricas representan la aritmética de los átomos, y las racionales su geometría. Así por ejemplo:

---

(1) Existe una Comisión internacional, encargada de revisar periódicamente la tabla para introducir en ella las variaciones que el progreso científico haga necesarias.

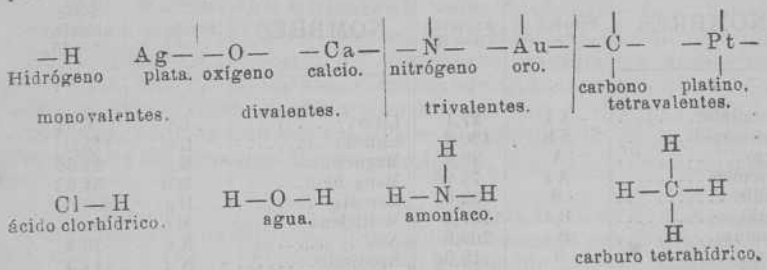
TABLA DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS

NOMBRES	Símbolo	Peso atómico O = 16	NOMBRES	Símbolo	Peso atómico O = 16
Aluminio	Al	27,1	Litio	Li	6,94
Antimonio	Sb	120,2	Lutecio	Lu	175,0
Argo	A	39,9	Magnesio	Mg	24,32
Arsénico	As	74,96	Manganeso	Mn	54,93
Azufre	S	32,07	Mercurio	Hg	200,6
Bario	Ba	137,4	Molibdeno	Mo	96,0
Bismuto	Bi	209,0	Neo	Ne	20,2
Boro	B	10,90	Neodimio	Nd	144,3
Bromo	Br	72,92	Iterbio	Yb	173,5
Cadmio	Cd	112,4	Níquel	Ni	58,68
Calcio	Ca	40,07	Nito (Emanación del Radio)	Em	222
Carbono	C	12,00	Nitrógeno	NóAz	14,008
Cerio	Ce	140,25	Oro	Au	197,2
Cesio	Cs	132,81	Osmio	Os	190,9
Cinc	Zn	65,37	Oxígeno	*O*	*16,000*
Circonio	Zr	90,6	Paladio	Pd	106,7
Cloro	Cl	35,46	Plata	Ag	107,88
Cobalto	Co	58,97	Platino	Pt	195,2
Cobre	Cu	63,57	Plomo	Pb	207,2
Colombio o Niobio	Cb	93,5	Potasio	K	39,10
Cromo	Cr	52,0	Praseodimio	Pr	140,9
Cripto	Kr	82,92	Radio	Rd	226,0
Disprosio	Dy	162,5	Rodio	Rh	102,9
Erbio	Er	167,7	Rubidio	Rb	85,5
Escandio	Sc	45,10	Rutenio	Ru	101,7
Estaño	Sn	118,7	Samario	Sa	150,4
Estroncio	Sr	87,60	Selenio	Se	79,2
Europio	Eu	152,0	Silicio	Si	28,3
Fluor	F	19,00	Sodio	Na	23,00
Fósforo	PoPh	31,04	Talio	Tl	204,0
Gadolinio	Gd	157,3	Tántalio	Ta	181,5
Galio	Ga	69,9	Telurio	Te	127,5
Germanio	Ge	72,5	Terbio	Tb	159,2
Glucinio o Berilio	GloBe	9,1	Torio	Th	232,1
Helio	He	4,05	Titanio	Ti	48,1
Hidrógeno	H	1,008	Tulio	Tm	169,4
Hierro	Fe	55,85	Uranio	U	238,2
Indio	In	114,8	Vanadio	V	51,09
Iodo	I	126,92	Wolframio o Tungsteno	W	184,0
Iridio	Ir	193,1	Xeno	Xe	130,2
Itrio	Yt	88,7			
Lantano	La	139,0			

SO_4H_2 es la fórmula *empírica* del ácido sulfúrico.

SO_3, H_2O y HO—SO_2—OH son fórmulas *racionales* del mismo cuerpo.

En las fórmulas racionales suelen representarse los símbolos de los elementos rodeados de trazos o guiones que vengan a indicar sus respectivas valencias, del modo siguiente:



Estas fórmulas, que tratan de explicar cómo están agrupados los átomos en las moléculas y que se llaman también *de constitución, desarrolladas o esquemáticas*, han sido consideradas bajo conceptos distintos. Unos se han limitado a considerarlas como expresión del agrupamiento de los átomos en la molécula; partiendo de este punto de vista, se comprende que cada cuerpo no puede tener más que una sola fórmula racional; pero como nuestros sentidos no alcanzan a percibir dicho agrupamiento, ni aun auxiliados por los medios amplificantes más perfectos que hoy se conocen, es preciso entrar en el terreno de la hipótesis para formarse idea de cuál será dicho agrupamiento, y como pueden ser varias las que se hagan, también son varias las fórmulas racionales que bajo este punto de vista se asignan a un mismo cuerpo.

Pero no debe considerarse la molécula simplemente como un conjunto de átomos, sino como un mecanismo, como una verdadera organización, como verdaderos modos de reacción, según decía Gerhardt, siendo, por lo tanto, la expresión de los diferentes grupos de átomos en que puede dividirse una molécula, y, por lo tanto, los que deben reunirse para constituir aquélla. Según este concepto, habrá tantas fórmulas racionales cuantos sean los modos de reacción de que sea susceptible el cuerpo, y desde este punto de vista todas serán verdaderas, puesto que se apoyan en hechos de igual valor.

Si un compuesto se representa por la unión de las fórmulas de otros dos más sencillos, separados por una coma, se dice entonces que la fórmula afecta *la forma dualista*, que antiguamente estuvo muy en boga, con mucha mayor generalidad que hoy, pues suponían que todos los compuestos eran *binarios* y por muy complicados que fueran siempre se les creía formados por la unión de dos más sencillos cuyas fórmulas escribían: así sucede con las sales que al cristalizar toman para hacerlo una o más moléculas del disolvente, como, por ejemplo, el cloruro cálcico que cuando es

anhidro se formula Cl_2Ca y cuando está cristalizado se representa por Cl_2Ca, $6H_2O$, donde se indica la proporción en que el agua figura en el compuesto.

Las fórmulas racionales pueden ser también *planas* y *estereoquímicas;* las primeras son como todas las anteriores de representación posible en un plano; y las segundas necesitan ya una representación espacial; y como los cuerpos que con ellas se trata de representar tienen las tres dimensiones, algunos químicos han propuesto que se empleen para figurar los átomos, poliedros cuyo número de vértices sea igual al de dinamicidades de aquellos; así por ejemplo, se representa el átomo del *carbono*, tetradínamo, por un *tetraedro* cuyos cuatro vértices expresan las cuatro unidades de combinación de aquél átomo. Se explican por medio de estas fórmulas los casos de *isomería física* que presentan ciertos compuestos que teniendo propiedades químicas iguales, actúan de diferente manera sobre la luz polarizada, siendo unos *dextrogiros* y otros *levogiros;* también se ha tratado de relacionarlas con la constitución cristalográfica de las moléculas de los cuerpos representados por ellas.

Todas estas fórmulas de constitución, responden a la teoría *unitaria*, hoy generalmente admitida; según esta concepción que Gerhardt llamó *sistema unitario* o *teoría unitaria*, las moléculas son edificios moleculares *únicos*, en las cuales un elemento puede ser *sustituído* por otro del mismo valor (valencia) sin que aquéllas pierdan su forma, ni en muchos casos su carácter químico. Para los químicos partidarios de estas ideas ninguna combinación se efectúa por adición molecular, sino por *sustituciones*, y esto permite, *derivar* de un cierto cuerpo que sirve de *tipo*, una multitud de compuestos; en tiempos de Gerhardt, la pretensión de reducir todos los *tipos posibles* a un mínimo, para simplificar el conocimiento de las reacciones químicas, dió margen a establecer una verdadera *teoría de los tipos* entonces muy importante; los tipos últimamente admitidos eran Hidrógeno H – H;

$$\text{Agua } H-O-H;\quad \text{Amoníaco } \begin{matrix} N-N-N \\ \quad\ | \\ \quad\ H \end{matrix};\quad \text{y Carburo tetrahídrico } \begin{matrix} \quad\ H \\ \quad\ | \\ H-C-H \\ \quad\ | \\ \quad\ H \end{matrix}.$$

62. Determinación de las fórmulas empíricas — Para determinar la fórmula empírica de un compuesto, se halla su composición centesimal por medio del análisis, y conocido de antemano su peso molecular, se establecen tantas proporciones como elementos distintos contenga el cuerpo, formuladas del modo siguiente: 100: cantidad que en cien partes hay de tal elemento, como el peso molecular: x.

Despejado el valor de x, nos representará la cantidad en peso que de aquel elemento hay contenida en una molécula gramo del compuesto; si se divide el valor obtenido por el peso atómico del

elemento en cuestión, el cociente representará el número de átomos que de él hay en la molécula del compuesto cuya fórmula se quiere determinar.

Ejemplo: Supóngase que se trata de hallar la fórmula empírica de un compuesto de hidrógeno, oxígeno y azufre cuyo peso molecular es 98 y cuya composición centesimal es la siguiente:

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

Se establecen las siguientes proporciones:

$$\begin{cases} \dfrac{100}{32{,}654} = \dfrac{98}{x} \\ \dfrac{100}{65{,}306} = \dfrac{98}{y} \\ \dfrac{100}{2{,}040} = \dfrac{98}{z} \end{cases}$$

de donde se deducen los siguientes valores:

$$\begin{cases} x = 32{,}00 \\ y = 63{,}999\ (64) \\ z = 1{,}999\ (2) \end{cases}$$

Dividiendo estos números por 32, 16 y 1, que son los respectivos pesos atómicos del azufre, oxígeno e hidrógeno, resultan los siguientes cocientes:

$$\frac{32}{32} = 1 \quad » \quad \frac{64}{16} = 4 \quad » \quad \frac{2}{1} = 2$$

lo que quiere decir que molécula del compuesto estudiado, consta de un átomo de azufre, 4 de oxígeno y 2 de hidrógeno; luego su fórmula empírica será SO_4H_2 que corresponde al *ácido sulfúrico.*

A veces ocurre que no se puede conocer el peso molecular de un compuesto con suficiente exactitud para poder hacer el cálculo anterior; en este caso, se dividen los datos suministrados por la composición centesimal del cuerpo por los respectivos pesos atómicos; los cocientes, o mejor los números enteros más próximos representan ahora los subíndices que hay que poner los símbolos; pero estos subíndices en realidad sólo quieren decir en este caso, la relación que existe entre el número de átomos respectivos que cada uno representa; por tanto tan legítima será la fórmula hallada como su duplo, triplo o en general un múltiplo cualquiera de ella. Para *poder escoger la verdadera*, es para lo que tienen utilidad los métodos de determinación de pesos moleculares (v. pág. 58), que sólo lo suministran aproximado.

63. Igualdades químicas.—Los símbolos y las fórmulas no sólo 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 químicas*. Se da este nombre a la reunión por medio del signo = de dos expresiones que representan respectivamente los cuerpos que intervienen en una reacción y el

resultado de ésta. El fundamento de las igualdades químicas (llamadas comunmente *ecuaciones*, aunque con poca propiedad, porque no contienen ninguna incógnita), es el principio de la conservación de la materia (1); la misma cantidad de materia que interviene en una reacción habrá después de ésta; luego la representación de este hecho debe ser una igualdad. Se llama *primer miembro* a todo lo escrito a la izquierda del signo =, y *segundo miembro* a lo que está a su derecha. Los cuerpos que intervienen en la reacción o resultan de ésta, se separan por medio del signo + y alguna vez se emplea el signo —.

Las expresiones siguientes son dos igualdades químicas:

$$SO_4H_2 + Zn'' = SO_4Zn'' + H_2 \qquad 2\,KOH - H_2O = K_2O$$

Para expresar que una reacción es *reversible* se emplea el signo $\rightleftarrows$ a fin de indicar su reversibilidad:

$$\underset{\text{nitrato sódico}}{NO_3Na} + \underset{\text{cloruro potásico}}{ClK} \rightleftarrows \underset{\text{cloruro sódico}}{ClNa} + \underset{\text{nitrato potásico}}{NO_3K}$$

También se emplean los signos de desigualdad $>$ y $<$ cuando se quiere expresar que el sistema de cuerpos que produce una reacción desarrolló más o menos calorías al formarse aquéllos, que las que se desarrollan al formarse los cuerpos del nuevo sistema que resulta.

Para expresar por medio de una igualdad, una reacción verifica la entre iones se hace utilizando los símbolos de estos en la forma siguiente:

$$\underset{\text{Acido sulfúrico iontizado.}}{\overset{--}{SO_4} , \overset{++}{H_2}} + \underset{\text{Hidróxido potásico iontizado.}}{2\,\overset{+}{K} , \overset{-}{OH}} = \underset{\text{Agua no disociada.}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Sulfato potásico disociado.}}{\overset{--}{SO_4} , \overset{++}{K_2}}$$

Ofrece a veces alguna dificultad la determinación de los coeficientes representativos de las cantidades de cuerpos que han de intervenir en una cierta reacción; ésta puede, sin embargo, ser fácilmente vencida en la forma que se explica en el último problema que figura en el *apéndice* de esta obra.

Problemas que se resuelven por medio de las igualdades químicas y los pesos atómicos.—Las fórmulas químicas y los pesos atómicos (o los equivalentes) dan la clave para resolver los problemas numéricos que tienen por objeto determinar las cantidades en peso de los cuerpos que intervienen en las reacciones o que son el resultado de estas. Las formas más 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.* 2.ª *Dadas las cantidades de uno o varios cuerpos que han de intervenir en una reacción, hallar la cantidad de uno o de todos los cuerpos resultantes de dicha reacción.* Estos problemas se resuelven planteando proporciones cuyos términos conocidos son los pesos atómicos, o los moleculares, según

que se trate de cuerpos simples o compuestos (o sus equivalentes) en unión de los datos numéricos que figuren en el enunciado de aquellos. Pueden tener otras formas más o menos complicadas, pero siempre de fácil resolución, constituyendo el cálculo químico elemental. (Véase el apéndice titulado *Problemas de Química*, inserto al final de esta obra). Ejemplo:

Calcular las cantidades de cinc y ácido sulfúrico que han de reaccionar para obtener 100 gramos de gas hidrógeno.

Sustituyendo en la primera de las igualdades químicas anteriores, que expresa la reacción que tiene lugar entre los cuerpos en cuestión, las fórmulas y símbolos respectivos, por los pesos que representan, se tendrá,

$$\underset{98,88}{SO_4H_2} + \underset{65,37}{Zn} = SO_4Zn + \underset{2,016}{H_2}$$

Con estos datos se plantean las siguientes proporciones

$$2,016 : 98,08 = 100 : x \qquad 2,016 : 65,37 = 100 : y$$

de donde se deduce que,

$x = 9808 : 2,016 = 4914,63$ gramos de *ácido sulfúrico*
$y = 6537 : 2,016 = 3242,55$ » » *cinc*

cuyos números nos dan la solución del problema.

NOMENCLATURA DE LA QUÍMICA

64. Su objeto.—La nomenclatura de la Química, es la parte de esta ciencia que tiene por objeto dar a conocer su lenguaje. Pocas ciencias hay que tengan una nomenclatura fundada en reglas tan sencillas.

65. Breve noticia histórica.—En el último tercio del siglo XVIII, época en que la Química adquirió verdadero carácter científico, fué cuando se dió a conocer su nomenclatura: hasta entonces los cuerpos se nombraban con palabras o expresiones que se habían formado sin sujeción a regla alguna, deducidas de las semejanzas que tenían con otros cuerpos, y a veces formadas únicamente por el capricho de los que se ocupaban de su estudio; basta recordar los nombres de *manteca de antimonio, aceite de tártaro por deliquio, nihil album*, etc., para convencerse de la confusión tan grande que dominaba en el lenguaje químico. A mediados del siglo pasado hubo ya algunos químicos que, comprendiendo la necesidad de reformar éste, dieron nombres algo más científicos a determinados grupos de cuerpos; pero el primero que hizo un ensayo formal para fundar la nomenclatura, fué Guyton de Morveau en 1782; asociado después con Lavoisier, Berthollet y Fourcroy, leyeron en la Aca-

demia de Ciencias de París (17 de Abril y 2 de Mayo de 1787) unas Memorias en las que daban cuenta de los trabajos emprendidos por ellos para realizar la reforma de la nomenclatura, mejor dicho, para constituir la verdadera nomenclatura científica de la Química. Rudamente combatida ésta en los primeros años de su aparición, fué aceptada después por todos y es la misma que hoy se emplea, más o menos modificada a consecuencia de los grandes adelantos que la ciencia ha experimentado.

Esta nomenclatura se refiere, no obstante, casi exclusivamente a la *química inorgánica;* la nomenclatura *especial* de la *química orgánica* fué acordada en un Congreso internacional de Química celebrado en Ginebra en 1892, después de amplia y detenida discusión.

66. 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 de los cuerpos se admitan y la expresión de aquéllas por medio de palabras, es decir, que la nomenclatura química tiene *fundamentos científicos y gramaticales.* Conviene, además, distinguir entre la nomenclatura química *inorgánica* y la nomenclatura *orgánica.*

Nomenclatura inorgánica.—Sus autores tomaron como *fundamento científico el dualismo*, admitiendo que *todos los compuestos son binarios* (pág 66); a pesar de haber variado completamente las ideas acerca de este punto, siguen empleándose los mismos nombres de la nomenclatura dualística, con ligeras variantes, teniendo esto algunos inconvenientes.

Cuanto a los *fundamentos gramaticales,* convinieron aquéllos en que los cuerpos simples se nombren con una sola palabra y no con una frase más o menos larga, como sucedía con algunos antes de la nueva nomenclatura; este nombre ha de ser sencillo, prestarse con facilidad a 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 más electro-negativo y el específico el más electro-positivo, el primero es un sustantivo y el segundo puede ser también sustantivo, o bien se le adjetiva. Como se ve, el anterior convenio responde a la idea dualística y se aplica aún en la mayoría de los casos. Algunos compuestos se nombran con una sola palabra, haciendo excepción a la regla general, pero estos son más bien nombres vulgares que científicos, por más que se prefieran a veces a los otros en razón a 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 o de partículas antepuestas.

Nomenclatura orgánica. Los *fundamentos científicos* de esta nomenclatura, no fueron otros que, *la teoría unitaria* aunque a veces hay en ella también distinción entre *género* y *especie;* generalmente se hace uso en esta nomenclatura de ciertos prefijos y terminaciones que significan determinados grupos atómicos, o número de átomos de carbono, que modificando el nombre de un cierto compuesto *tipo*, indican ya el género de transformaciones o sustituciones que introducen en su molécula.

67. Orden para exponer la nomenclatura química. Para exponer la nomenclatura de la Química con un método sencillo que facilite su estudio, creemos útil seguir el siguiente: 1.°, *nombres de los cuerpos simples;* 2.°, *nomenclatura de los cuerpos compuestos inorgánicos,* cuyo conocimiento, a pesar de su denominación, puede decirse que es de *interés general teórico* para toda la Química, y por eso su estudio se incluye, sin duda alguna, en esta *primera parte* de la obra; estos compuestos se dividen en *binarios, ternarios*, etc., los binarios a su vez se los subdivide en dos grupos según *que no tengan* y *que tengan oxígeno;* los ternarios se los subdivide en grupos atendiendo a la *función química* que desempeñan *(ácidos, bases, sales*, etc.)

La nomenclatura de los compuestos orgánicos, por tener ya un carácter muy especial, se expondrá en la Química orgánica, que constituye la parte tercera de este libro.

68. Nombres de los cuerpos simples.—Constan de una sola palabra, tomada generalmente del griego o del latín, que exprese la propiedad más notable y si es posible exclusiva, del cuerpo que se trata de nombrar; las palabras *oxígeno, hidrógeno, ázoe* y *carbono*, 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 después. Otras veces se nombran los cuerpos simples con una palabra que recuerde el lugar de su descubrimiento, el cuerpo de donde se le extrajo la primera vez, el nombre de algún astro, el de algún químico célebre, etc.

69. Cuerpos compuestos.—*Compuestos binarios.*—El nombre genérico de los compuestos binarios *no oxigenados*, se forma con una raíz tomada del nombre del elemento más electro negativo, a la que se agrega la terminación **uro**; el nombre específico le forma el del elemento más electro-positivo en genitivo o adjetivado. Ejemplos:

Cloruro de sodio o cloruro sódico (compuesto de cloro y sodio).
Sulfuro de calcio o sulfuro cálcico (id. de azufre y calcio).
Nitruro de boro o nitruro bórico (id. de nitrógeno y boro).

Los compuestos binarios *oxigenados* reciben el nombre genérico de *óxidos*, y su nombre específico se forma como el de los anteriores, según puede verse en los siguientes ejemplos:

Óxido de sodio u óxido sódico (compuesto de oxígeno y sodio).
Óxido de zinc u óxido cíncico (id. de oxígeno y cinc).

Se expresan las cantidades de los elementos que entran a formar los compuestos binarios, anteponiendo numerarios griegos o latinos al nombre genérico o al específico; así se dice:

Monocloruro (o simplemente **cloruro**) **potásico.**
Bióxido de bario **Carburo dihídrico.** **Tetraóxido de antimonio.**
Tribromuro de fósforo. **Nitruro trihídrico.** **Pentasulfuro de arsénico.**

También se emplea la partícula *sexqui* para aquellos compuestos en los que las cantidades de los componentes están en relación de 2 : 3 como en los cuerpos siguientes:

Sexquisulfuro de antimonio (Sb_2S_3). **Sexquióxido de aluminio** (Al_2O_3).

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

Cloruro mercúrico — Cl_2Hg. Óxido férrico — Fe_2O_3.
Cloruro mercurioso — Cl_2Hg_2 Oxido ferroso — FeO.

Hoy también se usan dichas denominaciones en el caso de elementos que pueden funcionar con dos valencias, como

Cloruro férrico — Cl_3Fe'''. Cloruro ferroso — Cl_2Fe''

que es como se ve la misma aplicación de Berzelius.

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

Estannuro de cobre o cúprico, al compuesto de estaño y cobre.
Aururo de mercurio o mercúrico de oro y mercurio.

Pero generalmente se les da el nombre genérico de *aleaciones* o de *amalgamas* si uno de sus componentes es el mercurio, y se es-

pecifican nombrando los metales que las forman (en las amalgamas sólo los que están unidos al mercurio). Ejemplos:

Aleación de estaño y cobre. **Amalgama de oro.**

Estos compuestos reciben también nombres vulgares, formados generalmente de una sola palabra; así se llama *bronce* a la aleación de cobre y estaño; *latón*, a la de cobre y cinc, etc.

2.ª EXCEPCIÓN.—En los compuestos binarios que tienen carácter electro negativo, se suele sustituir la terminación **uro** por **ido**; así se dice:

Súlfido carbónico al bisulfuro de carbono.
Clór**ido** platínico al tetracloruro de platino.

Si dichos compuestos son ácidos, como los que forma el hidrógeno (que por esta razón se les llama *hidrácidos)*, con algunos metaloides, se les da nombre siguiendo las reglas que se expondrán al tratar de la nomenclatura de los ácidos. También se les puede nombrar como a los compuestos anteriores, puesto que tienen carácter electro-negativo. Ejemplos:

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

3.ª EXCEPCIÓN.—*Anhídridos.*—Se da este nombre genérico a los compuestos binarios oxigenados que, combinándose con el agua, forman ácidos; el nombre específico de los anhidridos es el mismo que el del ácido que originan. Ejemplos:

Anhidrido persulfúrico.	Cuerpos binarios que, combinándose con el agua dan, respectivamente.	**Acido persulfúrico.**
Anhidrido nítrico.		**Acido nítrico.**
Anhidrido arsenioso.		**Acido arsenioso.**
Anhidrido hipocloroso.		**Acido hipocloroso.**

También se da a estos compuestos el nombre de *ácidos anhidros.*

70. Compuestos ternarios.—Este grupo de compuestos formados de tres elementos, es muy numeroso y comprende cuerpos de carácter químico muy diverso, que desempeñan funciones químicas diferentes, por lo cual su nomenclatura se expondrá separadamente; en general, puede admitirse que en este grupo se hallan comprendidos, *los ácidos, las bases, las sales,* cuerpos de *función mixta* y de *constitución compleja.*

71. Acidos.—Se definen diciendo que *son compuestos hidrogenados, cuyo hidrógeno puede ser sustituido en parte o total-*

mente por los metales para formar sales. A este carácter puede agregarse, para los solubles, el de tener un sabor más o menos agrio y el de enrojecer las tinturas azules de los vegetales

Según la hipótesis de la disociación electrolítica, son ácidos todos los *cuerpos capaces de producir inmediatamente hidrógeno-ión, al disolverse en el agua.*

Fórmulas generales de los ácidos.—Pueden referirse a la fórmula general $R_x O_y H_z$ en la que R representa el radical (simple o compuesto) unido al oxígeno y al hidrógeno, y los exponentes x, y, z, el número de átomos de cada elemento; si el exponente y es igual a cero, es decir, cuando no hay oxígeno o cuerpo que haga sus veces, la fórmula anterior se reduce a $R_x H_z$ y entonces representa un ácido de los llamados *hidrácidos*.

Diversas clases de ácidos.—Los ácidos se dividen en *oxácidos* e *hidrácidos*. También se llaman *sulfácidos, selenácidos* o *telurácidos*, si en vez de *oxígeno* contienen *azufre, selenio* o *telurio*.

Los ácidos pueden ser *fuertes* y *débiles* según la energía con que reaccionan con otros cuerpos; los primeros, son los que por ser *muy disociables* originan una gran concentración de *hidrogeniones*, como por ejemplo los ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico, fosfórico, etc.; los segundos, son aquellos que son *muy poco disociables*, como el carbónico, sulfhídrico y la mayor parte de los ácidos orgánicos.

Se dividen también los ácidos en *monobásicos* y *polibásicos*, según que tengan uno o más átomos de *hidrógeno, básico* o *metálico*, es decir, que pueda ser sustituído por los metales para formar sales. Los *polibásicos* se llaman *bibásicos, tribásicos, tetrabásicos*, etc., si contienen *dos, tres, cuatro*, etc., átomos de hidrógeno básico. *Este hidrógeno llamado básico, no es otro que el hidrógeno iontizable.* Ejemplos:

Monobásicos: el ácido nítrico NO_3H o $(NO_2)'(OH)'$ y el *ácido hipofosforoso* PhO_2H_3 o $(PhO)'''H_2(OH)'$.

Bibásicos: el ácido sulfúrico SO_4H_2 o $(SO_2)''(OH)'_2$ y el fosforoso PhO_3H_3 o $(PhO)'''H(OH)_2'$.

Tribásicos: el ácido fosfórico PhO_4H_3 o $(PhO'''OH)'_3$.

Tetrabásicos: el ácido ortosilícico SiO_4H_4 o $Si^{IV}(OH)_4'$.

Desde luego se observa que el hidrógeno de los ácidos tiene distinto carácter químico, según la posición que ocupa en las moléculas de aquéllos; los tres átomos que contienen los ácidos hipofosforoso y fosforoso no son de igual carácter; el que está formando el radical hidróxilo $(OH)'$ es reemplazable por los metales *o sea que es iontizable*, el que está unido directamente al radical $(PhO)'''$ no lo es. Por esto, el ácido hipofosforoso es *monobásico*, el fosforoso *bibásico* y el fosfórico *tribásico*.

Si de los ácidos se supone separado el hidrógeno básico o *ionizable*, el residuo que queda o sea *el anión*, recibe el nombre de *residuo halogénico*, por analogía con los ácidos clorhídrico ClH, bromhídrico BrH, etc., de los que separando el hidrógeno quedan los cuerpos halógenos Cl o Br; el residuo halogénico del ácido nítrico NO_3H es NO_3; el del ácido sulfúrico SO_4H_2 es SO_4; generalmente ya, sólo se le designa por su carácter de *anión*.

Nomenclatura de los oxácidos.—Su nombre genérico es la palabra *ácido*, y el específico se forma tomando como raíz parte del nombre del cuerpo unido al oxígeno e hidrógeno, dándole la terminación **ico**. Ejemplos:

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

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

Acido nítrico.....	NO_3H	Acido arsénico	AsO_4H_3
Acido nitroso.....	NO_2H	Acido arsenioso.....	AsO_3H_3

Si el mismo radical forma más de dos ácidos, se anteponen a los nombres específicos las partículas **hipo** (debajo) e **hiper**, o por contracción **per** (sobre), conservando las terminaciones **ico** y **oso**. Ejemplos:

Acido **hipo**cloroso...	$ClOH$	Acido **hipo**sulfuroso.	$S_2O_3H_2$
Acido **cloroso**.....	ClO_2H	Acido **sulfuroso**	SO_3H_2
Acido **clórico**.....	ClO_3H	Acido **hipo**sulfúrico .	$S_2O_6H_2$
Acido **per**clórico....	ClO_4H	Acido **sulfúrico**.....	SO_4H_2
Acido **per**brómico...	BrO_4H	Acido **per**sulfúrico..	$S_2O_8H_2$

Pueden también ser considerados los oxácidos, desde un punto de vista muy general, como resultado de la unión de un elemento muy electronegativo, y tantos radicales hidroxilos $(OH)'$ como indique la valencia de aquél; pero es el caso, que éstos ácidos así constituídos, no siempre existen y lo que sí se conocen son derivados por pérdida de una o más moléculas de agua, con lo que se comprende que un mismo elemento, por esta causa o porque funcione con valencia variable, pueda originar múltiples ácidos.

Pues bien, se ha convenido en que el ácido que pudiera llamarse teórico, o que más se aproxime a él, se le distinga anteponiéndole la partícula *orto*; así, por ejemplo, el fósforo cuando posee su dinamicidad máxima es pentavalente y *el ácido ortofosfórico teórico* sería $P(OH)_5$; pero como este cuerpo se desconoce, y existe en cambio el

primer anhídrido del mismo, se ha convenido en designar a éste con el nombre aquél, de este modo:

$$P(OH)_5 - H_2O = PO_4H_3 \text{ ac. } \textit{ortofosfórico.}$$

Si al ácido, cuyo nombre empieza por *orto*, se le sustrae una molécula de agua, su nombre específico será el mismo que en el caso anterior, pero empezando por la partícula *meta;* así

$$PO_4H_3 - H_2O = PO_3H \text{ ac } \textit{metafosfórico.}$$

Por último, el ácido que resulta de sustraer una molécula de agua del conjunto de dos moléculas del primero de los mencionados, se ha convenido en denominarlo anteponiendo a su nombre específico la partícula *piro*, del modo siguiente:

$$2\,PO_4H_3 - H_2O = P_2O_7H_4 \text{ ac. } \textit{pirofosfórico.}$$

Nomenclatura de los hidrácidos.—El nombre específico de estos ácidos se forma con una palabra que exprese los dos elementos que componen el hidrácido, a saber, el hidrógeno y el radical unido a él, añadiendo la terminación *ico*; en un principio se comenzaba por la partícula *hidro* (expresión del hidrógeno); después, para evitar confusiones, se convino en expresar el hidrógeno en el último. Ejemplos:

Acido **hidro**clórico o ácido clor**hídrico**.
Acido **hidro**sulfúrico o ácido sulf**hídrico**.

Estos ácidos pueden también nombrarse como se dijo al tratar de los compuestos binarios.

Acidos complejos: Pueden existir otra clase de ácidos también ternarios pero que no tienen oxígeno, ni ningún otro elemento parecido en su lugar; estos ácidos se hallan incluídos en la categoría de *complejos*, puesto que el elemento que ocupa el lugar del oxígeno que puede ser a veces un metal, se halla disimulado en el anión hasta el punto de que no muestre fácilmente sus caracteres ordinarios; tales ácidos se originan por la unión de un hidrácido con alguna de sus sales que sea soluble en él. Estos cuerpos se denominan con el nombre genérico de *ácido* y el específico formado por la unión de los nombres de los dos elementos combinados con hidrógeno, adjetivando el más electropositivo; así por ejemplo: el compuesto F_6SiH_2 se denomina ácido *fluosilícico* y se considera formado por la unión del F_4Si (fluoruro de Silicio) y dos moléculas de FH (ácido fluorhídrico); el compuesto Cl_6PtH_2 se denomina ácido *cloroplatínico* y se produce por la combinación de una molécula de Cl_4Pt (cloruro platínico) y dos de ClH ácido clorhídrico; del mismo modo se denomina ácido *cloroáurico* al compuesto Cl_4AuH (igual a $Cl_3Au + ClH$), *fluoestánnico* al F_6SnH_2 (igual a $F_4Sn + 2\,FH$), etc., etc.

72. Bases.—Reciben este nombre los *hidróxidos metálicos cuyo radical simple o compuesto puede reemplazar al hidrógeno de los ácidos para formar sales.* Según la hipótesis de la disociación electrolítica, son bases *los cuerpos capaces de producir inmediatamente hidroxilo ión al disolverse en el agua.* Las bases solubles suelen tener sabor cáustico a lejía, enverdecen las tinturas azules vegetales, como las de flor de violeta o de malva, y devuelven el color azul a dichas tinturas enrojecidas por los ácidos. Las bases, como los ácidos, pueden ser *fuertes* y *débiles* y de energía media; las primeras son las *muy disociables* como los hidróxidos de sodio y potasio; las segundas las *poco disociables* como el hidróxido alumínico; y entre las intermedias puede citarse el hidróxido amónico, etc. Se derivan del tipo agua sencillo o condensado, en el que la mitad del hidrógeno está sustituído por un metal, resultando así *compuestos ternarios formados por el metal y tantos hidroxilos como indique su valencia;* puede, sin embargo, en algunos casos, el cuerpo que así resulte, perder parte de su hidrógeno y oxígeno en forma de agua, sin que el resto quede desposeído del carácter básico, al menos para los efectos de su nomenclatura.

Nomenclatura de las bases.—Su nombre genérico es el de *hidróxidos;* el específico le forma el del radical metálico en genitivo o adjetivado. Ejemplos:

Hidróxido de potasio o potásico.....	KOH
Hidróxido de calcio o cálcico.....	CaO_2H_2

Si estos cuerpos en vez de oxígeno contienen azufre, selenio o telurio, reciben los nombres de *sulfobases, selenibases* o *teluribases.* Ejemplos:

Sulfhidrato (1) **de potasio o potásico**....	KSH
Selenhidrato de sodio o sódico.....	$NaSeH$
Telurbidrato de amonio o amónico.....	$(NH_4)TeH$

Del mismo modo que en los ácidos había motivos para considerar *orto* y *meta* compuestos, de la misma manera, en las bases hay algunas que pueden considerarse como la unión de un átomo metálico con tantos hidroxilos como exije la atomicidad de aquél, y a estas bases *normales,* por decirlo así, deberá también aplicarse en su denominación la partícula *orto;* en cambio a aquellas otras que se deriven de

(1) Los nombres de *sulfhidrato, selenhidrato,* etc., tan usados en química, deben ser sustituídos por los de *hidrosúlfido, hidroselénido,* etc., por ser más análogos al de *hidróxido* ya hoy corrientemente admitido, en lugar de *hidrato* que se usaba antes, y que se reserva ahora exclusivamente para los compuestos que contienen *agua.*

las anteriores por pérdida de una molécula de agua, se antepondrá a su nombre específico, como en el caso de los ácidos la partícula *meta;* así, por ejemplo, siendo el bismuto trivalente, el compuesto $Bi(OH)_3$ deberá denominarse *hidróxido orto bismútico*, tanto más, cuanto que se da el caso de verificarse a veces la siguiente reacción:

$$Bi\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} - H_2O = Bi\begin{matrix}=O\\OH\end{matrix}$$

y al compuesto que figura en el segundo miembro hay que denominarle *hidróxido meta bismútico.*

No obstante, algunos compuestos *meta*, pueden considerarse como hidróxidos de radicales compuestos positivos; así, el anteriormente formulado se le considera a veces como si fuera el compuesto $(Bi\,O)'\,OH$, o sea el hidróxido del radical especial monovalente $(Bi\,O)'$ al que por analogía con otros se da el nombre de *bismutilo*.

73. Sales.—Se definen diciendo que *son cuerpos que resultan de la sustitución total o parcial del hidrógeno básico de los ácidos, por los radicales metálicos simples o compuestos, o de la sustitución del hidroxilo de las bases por los radicales de los ácidos.*

Según la hipótesis de la disociación electrolítica, son sales *los compuestos iontizables que al disolverse en el agua no originan inmediatamente ni hidrogeniones ni hidroxiliones o bien si originan uno de ellos, originan, además del hidrogenion, otro u otros cationes (sales ácidas), y además del hidroxilion otro u otros aniones (sales básicas).*

Aun cuando estos conceptos de la teoría de los iones parece a primera vista que dejarían fuera de la definición a muchas sales que se reputan como insolubles en el agua, debe advertirse que el concepto de insolubilidad no puede tomarse en sentido absoluto, y de hecho se admite en Química, y la experiencia lo demuestra, que todos los cuerpos, incluso aquellos tenidos ordinariamente por más insolubles, se disuelven más o menos, sin que por tal concepto pueda, por consiguiente, existir dificultad alguna.

En las sales están neutralizadas más o menos completamente las propiedades del ácido y de la base que intervienen en su formación.

Los dualistas consideraban a estos cuerpos como combinaciones de los ácidos anhidros (anhidridos) con los óxidos, subsistiendo ambos cuerpos en la sal; bajo este punto de vista los ácidos tienen que ser verdaderas sales cuyo óxido o base es el agua.

Las sales se producen siempre que se adicione un ácido o una base,

o viceversa, en cantidad suficiente para que la totalidad de uno de ellos entre en la combinación, y este hecho permite interpretar, dentro de la teoría de los iones, la formación de las sales de un modo menos artificioso que cualquiera de los dos en que se ha basado la definición de estos cuerpos.

Supongamos, en efecto, la acción del ácido nítrico sobre el hidróxido potásico; la reacción entre estos cuerpos, disociados en sus iones, puede formularse así:

$$\underset{\text{ácido disociado}}{\overset{-}{NO_3} + \overset{+}{H}} + \underset{\text{base disociada}}{\overset{+}{K} + \overset{-}{OH}} = \underset{\text{agua no disociada}}{H_2O} + \underset{\text{sal disuelta}}{\overset{-}{NO_3} + \overset{+}{K}}$$

Es decir, que cuando se habla de que el ácido se ha combinado con la base, lo que realmente ha sucedido es que se han neutralizado las cargas eléctricas de los iones hidrógeno del primero con la de los iones hidroxilos de la segunda para formar agua, y habiendo desaparecido de la disolución aquéllos iones, han permanecido, en cambio, sin alteración alguna y con cargas eléctricas equivalentes, pero de distinto carácter, los demás que había en la disolución; o sean los aniones del ácido y los cationes de la base, los cuales tendrán, forzosamente, que unirse entre sí, si eliminamos el disolvente por evaporación, como consecuencia lógica de lo sucedido, pero sin que en realidad los unos hayan actuado para sustituir a los otros, ni viceversa, en los compuestos primitivos.

Compréndese perfectamente con lo dicho, que las sales no tendrán, por tanto, los caracteres especiales de sabor y acción sobre las tinturas vegetales que se han atribuído a los iones hidrógeno al tratar de los ácidos, o a los iones hidroxilos al tratar de las bases, y a esta ausencia de unas u otras propiedades se designa con el nombre de *neutralidad*.

Diversas clases de sales.—Las sales se dividen en *neutras ácidas, básicas, dobles* y *mixtas*. Se llaman *neutras* las que resultan de la sustitución *total* del hidrógeno básico de los ácidos por los metales, como el *carbonato neutro de sodio* (CO_3Na_2); se llaman *ácidas* si la sustitución ha sido *sólo parcial*, como en el *carbonato ácido de sodio* (CO_3HNa) (1). Las *básicas* son, las que resultan de la sustitución parcial de los hidroxilos de las bases que po-

(1) Como en este género de sales ácidas resulta, que para una cantidad de metal igual que en las neutras, hay doble de ácido que en ellas, se las designa muy corrientemente anteponiendo al nombre genérico la partícula *bi;* así al compuesto CO_3 HNa se le llama de ordinario *bicarbonato sódico;* al cuerpo SO_4HK (sulfato *ácido* de potasio) se le conoce también por *bisulfato potásico*, etc.

seen más de uno de los citados radicales, por los residuos halogénicos de los ácidos; así, por ejemplo, el cuerpo cuya fórmula es

$$\begin{matrix} Cu < OH \\ \quad\quad (CO_3)'' \\ Cu < OH \end{matrix}$$

representará el carbonato básico, o *carbonato-hidróxido* de cobre; estas sales básicas pueden perder todo o parte de su hidrógeno y una parte de su oxígeno en forma de agua y dar lugar a las llamadas *sales óxidos*.

Tal puede considerarse el compuesto

$$SO_4'' < \begin{matrix} Hg'' - O'' \\ Hg'' - O'' \end{matrix} > Hg''$$

denominado sulfato básico o sulfato óxido mercúrico. Durante mucho tiempo se ha definido este género de sales como resultantes de la unión de una o más moléculas de una sal neutra, con una o más moléculas del óxido o del hidróxido del metal que forma la sal; según este modo de considerarlas, al último compuesto formulado le corresponde la fórmula $SO_4\,Hg,\ 2\,HgO$.

Las sales se llaman *halógenas* o *haloideas* cuando se derivan de la sustitución del hidrógeno de los hidrácidos de los cuerpos halógenos. Como estas sales son compuestos binarios no oxigenados, o se las puede considerar como tales, su nomenclatura ya se ha dado a conocer.

Las sales que se derivan de los demás ácidos, es decir, de los oxácidos, sulfácidos, seleniácidos o teluriácidos se llaman *anfígenas* o *anfídeas*, y reciben, respectivamente, los nombres de *oxisales*, *sulfosales*, *selenisales* y *telurisales*.

Nomenclatura de las sales.—Su nombre genérico se forma con el específico del ácido que engendra la sal, cambiando las terminaciones **ico** por **ato** y **oso** por **ito**; el nombre específico le forma el del metal en genitivo o adjetivado; los dualistas le formaban con el nombre de la base. Ejemplos:

Nitrato de potasio o potásico,	sal formada por el ácido					nítrico.
Nitrito de sodio o sódico,	"	"	"	"	"	nitroso
Hiposulfato de bario o bárico,	"	"	"	"	"	hiposulfúrico.
Hipoclorito de calcio o cálcico;	"	"	"	"	"	hipocloroso.
Perclorato de amonio o amónico,	"	"	"	"	"	perclórico.

Las diferentes sales que pueden formar los ácidos polibásicos se suelen nombrar anteponiendo numerales griegos o latinos al

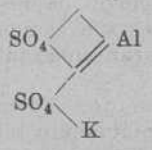
nombre del metal, para expresar los átomos de éste que entran en la sal. Ejemplos:

Fosfato **monocálcico**.	Sulfato **monopotásico**	(sulfato ácido).
„ **bicálcico**.	Sulfato **bipotásico**.	(sulfato neutro).
„ **tricálcico**.	Pirofosfato **tetrasódico**.	

Si el radical metálico es de los que forman dos iones distintos o sea que funciona con dos valencias diferentes, una mayor que otra, se le da al adjetivarle la terminación **ico** en el primer caso y **oso** en el segundo. Ejemplos:

Sulfato férr**ico**.	Nitrato mercúr**ico**.
Sultato ferr**oso**.	Nitrato mercúr**ioso**.

Reciben el nombre de *sales dobles* las que pueden considerarse formadas por la unión de dos sales sencillas, o bien por el reparto del hidrógeno de un ácido polibásico entre dos metales distintos; su nombre, específico, se forma con el de los dos metales considerados; así, por ejemplo, el compuesto SO_4 Na K que resulta de sustituir simultáneamente los dos átomos de hidrógeno del ácido sulfúrico por el sodio y el potasio, se denominará *sulfato sodo-potásico* o bien *sódico potásico;* el compuesto



se denomina sulfato alumínico potásico.

Algunos veces, dos sales simples se unen entre sí, no para formar una sal doble; sino para formar otra sal también simple, pero de un ácido complejo de los que ya se hizo mención en otro lugar, y entonces el nombre se forma según las reglas generales ya establecidas; esto se verifica sobre todo con las sales derivadas de los hidrácidos, es decir, con sales binarias que se unen para formar una ternaria, como por ejemplo: el cloruro platínico Cl_4 Pt se une a dos moléculas de cloruro potásico para formar un compuesto que durante mucho tiempo se ha llamado, considerándolo como sal doble, *cloruro doble de platino* y *de potasio;* pero en realidad lo que se forma es el compuesto Cl_6 Pt K_2, que es una sal potásica del ácido complejo *cloroplatínico* Cl_6 Pt H_2 la cual debe denominarse, por consiguiente, *cloroplatinato potásico.* Lo mismo puede decirse del *fluosilicato* potásico F_6 Si K_2 (F_4 Si + 2 FK), del *cianoar-*

gentato potásico CN_2AgK (CNAg + CNK), etc., y la diferencia entre estos compuestos complejos y las verdaderas sales dobles como el sulfato alumínico potásico, está en que los primeros no poseen más que un catión, por hallarse el otro disimulado, y las segundas tienen sus dos metales como cationes.

Reciben el nombre de sales *mixtas*, aquéllas que pueden suponerse derivadas de una base con más de un hidroxilo, en que estos grupos han sido sustituídos por residuos halogénicos de ácidos diferentes. Ejemplos:

$$\text{Sulfo-nitrato férrico} = Fe''' \begin{cases} NO'_3 \\ SO''_4 \end{cases}$$

$$\text{Cloro-yoduro de plomo} = Pb'' \begin{cases} Cl' \\ I' \end{cases}$$

$$\text{Cloro-hipoclorito cálcico} = Ca'' \begin{cases} Cl' \\ ClO' \end{cases}$$

74. Nomenclatura de otros compuestos.—Algunos compuestos inorgánicos, ternarios, cuaternarios, etc., se nombran considerándolos como binarios, formando el nombre genérico con una palabra compuesta de una o más sílabas de cada uno de los nombres de los elementos electro-negativos que entran a constituirle, dándole la terminación **uro;** y el nombre específico, como en los binarios le forma el del cuerpo más electro positivo. Ejemplos:

Oxiclor**uro** de fósforo, compuesto de oxígeno, cloro y fósforo.
Oxisulf**uro** de antimonio, » » » azufre y antimonio.
Oxisulfoselen**uro** potásico, » » » » selenio y potasio.

Nomenclatura de los radicales.—Las moléculas incompletas o radicales reciben denominaciones muy diversas, cuya raíz se toma, bien del nombre del cuerpo de donde se extrae el radical, o del que se supone que le contiene, bien del de algún derivado importante de dicho radical, o bien de cualquiera otra cualidad de éste; a dicha raíz se la da, por regla general, la terminación **ilo.** Ejemplos:

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

Otras veces, si el radical es electro positivo se le da la terminación **onio,** como *am***onio**, *fosf***onio**, etc.

Las combinaciones que forman algunos de estos radicales con los elementos químicos, o ellos entre sí, se denominan generalmente como los compuestos binarios formados por cuerpos simples:

Cloruro de nitrosilo.....	$Cl\ (NO)'$
Bromuro de nitrosilo.....	$Br\ (NO)'$
Cloruro de nitrilo.....	$Cl\ (NO_2)'$
Cloruro de sulfurilo.....	$Cl_2\ (SO_2)''$
Cloruro de carbonilo.....	$Cl_2\ (CO)''$

Los compuestos que resultan de la sustitución del hidrógeno de los ácidos por dichos radicales, se nombran como si fueran sales:

Sulfato neutro de nitrosilo....	$SO_4\ (NO')_2$
Sulfato ácido de nitrosilo.....	$SO_4H\ (NO)'$
Pirosulfato de nitrosilo.....	$S_2O_7\ (NO)'_2$

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

TAXONOMÍA QUÍMICA

75. Su objeto.—Siendo muy numerosas las especies químicas, y tan diversas por sus caracteres y por las funciones que desempeñan, es preciso adoptar algún orden para darlas a conocer, así como para describir sus propiedades y cuanto concierne al estudio de cada una de ellas, a fin de facilitarle. Este es el objeto de lo que puede llamarse *taxonomía química*, es decir, de las clasificaciones de la Química.

Ha preocupado y preocupa a los químicos más eminentes dotar a esta ciencia de una buena clasificación, y a esto se debe el gran número de ellas que se han propuesto desde la de Guyton de Morveau (1782) hasta las fundadas en la dinamicidad, y la que se conoce con el nombre de *clasificación periódica de los elementos químicos*, a la que tanta importancia dieron los trabajos de Mendeleeff y L. Meyer. Desgraciadamente, aún no cuenta la Química con una clasificación perfecta, y la dificultad para formarla estriba en que todavía no se han podido poner de manifiesto analogías que pueden existir entre cuerpos al parecer muy desemejantes, pues como decía Gerhardt *«clasificar es formular analogías»*. A esto se debe que la Química no posea aún más que clasificaciones sistemáticas; es decir, fundadas en un sólo carácter y no una clasificación natural que se funde en todos o un gran número de caracteres de

los cuerpos y en su subordinación, que comprenda a todas o casi todas las especies químicas. Sin embargo, justo es decir, que la corriente que hoy impera en la Ciencia, es la de utilizar la mencionada *clasificación periódica*, que cada día adquiere mayores perfeccionamientos, se le dedica mayor atención y muestra una mayor trascendencia teórica.

76. Relación entre las propiedades de los cuerpos y su peso atómico: *Clasificación periódica de los elementos químicos.*— Desde hace mucho tiempo preocupa a los químicos, la idea de hallar una relación entre los pesos atómicos de los cuerpos simples y las analogías manifiestas que muchos de ellos presentan en sus propiedades; Dobereiner, Chancourtois, con su llamado tornillo telúrico y Newlands con la ley de las octavas, fueron, sin embargo, los principales precursores de *Meyer* en Alemania y *Mendeleeff* en Rusia, que en 1869 formularon casi simultáneamente su *sistema periódico*, del cual parece deducirse la ley que lleva el nombre del último y que dice así: *las propiedades de los elementos son función periódica de sus pesos atómicos.*

Consiste el sistema referido en lo siguiente: si se colocan los elementos químicos en el orden creciente de sus pesos atómicos, se observa que a medida que éstos aumentan, y al cabo de un cierto número de ellos o *período* constituído por ocho elementos como mínimo, van apareciendo analogías evidentes con los elementos que corresponden en el mismo sitio del período anterior y del siguiente. En la tabla adjunta (pág. 86), que es una de las más modernas disposiciones planas que puede darse a la representación gráfica del sistema en cuestión, se han colocado los símbolos de los elementos y sus pesos atómicos desde el hidrógeno que es el que lo tiene más pequeño, al uranio que es el que hasta el día lo tiene mayor; un número puesto antes del símbolo indica *el número de orden* del elemento en la clasificación. Fuera de la tabla se han colocado los elementos denominados de las *tierras raras* o mejor *escasas* por lo poco abundantes que son en el planeta, y que no encajan aún completamente bien en el cuadro general; fuera de esta y alguna otra pequeña anomalía, que aún no ha sido posible corregir, se observa que en las columnas verticales aparecen agrupados, precisamente aquellos elementos que por sus analogías constituyen verdaderas *familias naturales;* tales son, por ejemplo, los gases raros helio, argo, neo, cripto, xeno y nito; los metales alcalinos litio, sodio, potasio, rubidio y cesio; los elementos halógenos, fluor, cloro, bromo y yodo; los antígenos oxígeno, azufre, selenio, telurio, etc., etc.

Esta periodicidad en las propiedades de los cuerpos, que se manifiesta, *en la valencia* o *dinamicidad*, *en las fórmulas de los compuestos oxigenados*, *en el peso específico*, *en el volumen atómico*, *en el número de rayas de sus espectros*, y *en general*, *en todo el conjunto de sus propiedades físicas y químicas*, es tan marcada que dan al *sistema periódico* de Mendeleeff los caracteres de una *clasificación natural* ya que *las propiedades de un cuerpo están definidas por el sitio que ocupa en el sistema* y más principalmente por las de los cuatro elementos más próximos que lo encuadran.

FAMILIAS

O	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII	I b	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b
	1. H 1,008														
2. He 4,00	3. Li 6,94	4. Be 9,1	5. B 11,0									6. C 12,00	7. N. 14,01	8. O 16,00	9. Fl 19,0
10 Ne 20,2	11. Na 23,0	12. Mg 24,32	13. Al 27,1									14. Si 28,3	15. P 31,07	16. S 32,06	17. Cl 35,46
18. A 39,88	19. K 39, 10	20. Ca 40,07	21. Sc 45,1	22. Ti 48,1	23. V 51,0	24. Cr 52,0	25. Mn 54,93	26. Fe; 27. Co; 28. Ni 55,84; 58,93; 58,68	29. Cu 63,57	30. Zn 65,37	31. Ga 67,9	32. Ge 72,5	33. As 74,96	34. Se 79,2	35. Br. 79,92
36. Kr 82,92	37. Rb 85,47	38. Sr 87,93	39. Y 88,7	40. Zr 90,60	41. Nb 93,5	42. Mo 96,0	43. — »	44. Ru; 45. Rh; 46. Pd. 101,7; 102,9; 106,7	47. Ag 107,88	48. Cd. 112,4	49. In 114,8	50 Sn 118,7	51. Sb. 120,2	52. Te 127,5	53. I 126,92
54. X 130,2	55. Cs 132,81	56. Ba 137,37	57. La 139,0	58. Ce 140,25	73. Ta 181,5	74. W 184,0	75.— »	76. Os; 77. Ir; 78. Pt 190,9; 193,1; 195,2	79. Au 197,2	80 Hg 200,6	81. Tl 204,0	82. Pb 207,20	83. Bi 209,0	84. Po (210,0	85.—
86 Nt. (222,0)	87.— »	88. Ra 226,0	89. Ac (227)	90 Th 232,15	91. Pa (230,	92 U 238,2									

59. Pr; 60. Nd; 61.	; 62. Sm; 63. Eu; 64. Gd; 65. Tb; 66. Dy; 67. Ho; 68. Er; 69. Thl; 70. Yb; 71. Lu; 72. Thll
140,9 144,3; »	; 150,4; 152,0; 157,3; 159,3; 162,5; 163,5; 167,7; 168,5; 173,5; 175,0; »

Gracias a esta clasificación, se han resuelto en química problemas importantísimos; *ha sido posible preveer la existencia de elementos desconocidos* por los claros que quedaban en ella, habiéndose después comprobado esta previsión: *el germanio*, por ejemplo, entre otros, era desconocido en tiempos de Mendeleeff, y sin embargo, este químico ruso predijo su existencia, y *también sus más importantes propiedades y su peso atómico*, todo lo cual fué plenamente confirmado trece años después por el químico alemán Winkler que lo descubrió en 1886; se han *podido corregir muchos pesos atómicos*, así ciertos elementos como el berilio o glucinio, acerca de cuyo peso atómico existían vacilaciones entre dos números diferentes, fueron colocados en el sitio que ocupan atendiendo a sus propiedades químicas y cuando posteriormente el progreso científico, permitió determinar rigurosamente el peso atómico de aquéllos, se encontró que en efecto era, el que había sido antes decidido por el sistema periódico; antiguamente figuraban en la lista el iridio, platino y osmio en el orden en que quedan nombrados: sus propiedades en relación con las de los elementos próximos en la tabla, hicieron sospechar no obstante, que el osmio debía tener menor peso atómico que los otros dos, y un estudio profundo del asunto demostró después que, en efecto, el orden de colocación debía ser osmio, iridio y platino en que hoy aparecen.

Estos casos que se han citado por vía de ejemplo y otros análogos que aun se podrían añadir, prueban bien a las claras la enorme trascendencia que en química tiene esta cuestión y justifica la atención que siempre le han dispensado los químicos.

Actualmente, y gracias a esta constante atención, la importancia del sistema crece cada día; y multitud de dificultades de interpretación que antes existían, van siendo vencidas, gracias a la idea cada vez más extendida de sustituir en la *ley periódica*, la intervención del peso atómico por el *número atómico*, el cual no es otro que el *número de orden* que indica el lugar que el elemento ocupa en la serie total de los elementos; claro es que este número, tiene una significación más honda, cual es, la de que según la *hipótesis electrónica* de constitución del átomo (pág. 50), dicho número representa *precisamente el número de cargas eléctricas positivas* que lleva el *núcleo* del átomo respectivo, y por tanto el de *electrones* que integran su región externa.

77. Hipótesis de Prout.—*Cuerpos isótopos.*—A principios del siglo XIX, este químico, emitió la idea de que los pesos atómicos de los cuerpos, eran todos múltiplos enteros de el del hidrógeno; más tarde hubo de modificarse esta hipótesis en el sentido de que eran múltiplos de la mitad, y de la cuarta parte después, del susodicho peso atómico. Pero como determinados ya éstos, con gran precisión, no resultaban números enteros y se suponía H = 1, la hipótesis fué desechada.

Modernas investigaciones, cuyo punto de origen ha sido el estudio de las transformaciones que experimentan los cuerpos radiactivoe, han conducido al químico inglés Soddy, en 1911, a descubrir los *elementos isótopos;* llámanse así a *cuerpos simples que poseeen propiedades*

idénticas que impiden su separación mutua y tienen, sin embargo, *distintos pesos atómicos*, aunque muy próximos entre sí.

Así, se ha conseguido aislar tres variedades de *plomo*, procedentes de orígenes distintos, que si se mezclan no es posible separarlas por métodos químicos ni físicos, pero cuyos pesos atómicos difieren lo suficiente para poderlos distinguir cuando están separados.

Compréndese que esto pueda ser así, teniendo en cuenta que las diferencias proceden de que en la región nuclear de los átomos respectivos penetran un cierto número de protones y electrones sin alterar la carga eléctrica de aquella.

Recientísimos trabajos del inglés Aston, en los que continúa y perfecciona métodos ideados hace pocos años por J. J. Thomson, para la determinación de la masa del núcleo positivo de los átomos (rayos positivos), han puesto de manifiesto que la *isotopía* es un fenómeno que se extiende aun a los elementos no radiactivos; y, lo que es más extraordinario, ha probado que una multitud de elementos *cuyo peso atómico posee una expresión numérica fraccionaria, no son realmente cuerpos simples*, sino una mezcla de *cuerpos isótopos* de propiedades iguales, pero pesos distintos y *enteros cuyo valor medio*, según las proporciones de la mezcla, es lo que hasta hoy se ha tomado por el peso atómico de un elemento. Así, se sabe hoy, que el Litio p. a. = 6,94 es una mezcla de un Litio cuyo p. a. es 6 y otro cuyo p. a. es 7; el Boro, de dos boros cuyos pesos atómicos son 10 y 11; el Neo, de tres elementos de p. a. 20, 21 y 22; el Magnesio de tres, 24, 25 y 26; el Silicio de tres, 28, 29 y 30; el Cloro de tres, 35, 37 y 39; el Argo de dos, de 36 y 40; el Potasio de otros dos, 39 y 41; el Níquel de otros dos, 58 y 60; el Bromo de otros dos, 79 y 81; el Cripto de 6, cuyos p. a. son 78, 80, 82, 83, 84 y 86; el Rubidio de dos, que pesan 85 y 87; el Xeno de 7 isótopos de pesos que van de 127 a 136, etc., etc. Estas investigaciones continúan actualmente.

Los hechos que quedan expuestos, y las ideas ya explicadas (página 50), acerca de la constitución atómica, según las que, no todo el átomo, sino su núcleo, puede considerarse en todos los cuerpos, formado por núcleos de hidrógeno, o de helio, han vuelto a poner de actualidad y a dar valor a la ya olvidada *hipótesis de Prout*, que ahora resurge potente.

Al mismo tiempo, estos hechos van quitando importancia teórica a los antiguos pesos atómicos, hasta el punto de que la tabla de la pág. 65, recibe el nombre desde el año actual de lista de *pesos atómicos prácticos*, sin más valor que el de continuar siendo utilizados en los cálculos de la química práctica, ya que a pesar de lo dicho, la realidad nos muestra en la naturaleza esas mezclas con el peso medio que la tabla indica; el *número atómico* crece cada día en interés y el sistema periódico adquiere con él, en su relación con la hipótesis electrónica, una nueva y más trascendental importancia.

78. División de los cuerpos simples en metaloides y metales.— Ya se dijo (**4**) que las especies químicas se di-

viden en cuerpos *simples* y *compuestos;* a su vez los primeros se subdividen en *metaloides* y *metales.*

Se asignan a los metaloides los caracteres siguientes: *carecen, por regla general, de brillo metálico, son malos conductores del calor y de la electricidad, electro-negativos respecto a los metales,* hasta el punto de que en sus combinaciones iontizables con éstos, forman siempre parte del *anión, y sus combinaciones con el oxígeno originan anhidridos de ácidos u óxidos que no son básicos.* Los metales tienen ese *brillo* especial llamado *metálico, son buenos conductores del calor y de la electricidad, son electro-positivos respecto a los metaloides,* constituyendo siempre el cation de sus combinaciones iontizables, y *sus combinaciones oxigenadas,* al unirse con el agua originan, por lo general, cuerpos de carácter básico.

Esta división de los elementos químicos ha perdido gran parte de su valor; se han descubierto analogías tan grandes entre cuerpos pertenecientes a uno y otro grupo, que no es posible separarlos, a lo que se debe que se incluyan entre los metaloides algunos metales. Se la conserva *porque es útil para la enseñanza.*

79. Clasificación de los elementos químicos. – Se ha intentado por varios químicos clasificar los metaloides y los metales fundándose en unos mismos caracteres; los esfuerzos hechos en este sentido, han sido varios; la clasificación basada en la dinamicidad establece, como se verá más adelante, las mismas familias para unos y otros y hacer esperar que algún día llegará a desaparecer aquella división de los cuerpos simples.

Clasificación de los metaloides según Dumas.—Siguiendo los principios del método natural, clasificó Dumas los metaloides reuniendo los que son más análogos y forman compuestos, sobre todo con el hidrógeno, entre los que hay también tantas analogías, que forman series. Los dividió en las familias siguientes:

1.ª Familia.—Fluor, Cloro, Bromo, Iodo (*halógenos*).
2.ª — Oxígeno, Azufre, Selenio, Telurio (*anfígenos*).
3.ª — Nitrógeno, Fósforo, Arsénico (*nitrogenoideos*).
4.ª — Carbono, Boro, Silicio (*Carbonoideos*).
5.ª — Hidrógeno.

El hidrógeno, por tener caracteres que le separan de los metaloides y le asemejan a los metales, le incluyó un grupo aparte. Actualmente se conoce otro grupo de elementos en que Dumas hubiera formado otra familia, cuales son Helio, Neo, Argo, Cripto, Xeno, Nito. (*Gases nobles*). Esta clasificación es muy parecida a la fundada en la dinamicidad.

Clasificación de los metales.—Ofrece más dificultades su clasificación natural; Dumas intentó hacerla, pero sin conseguirlo; se ha formado, sin embargo, algunos grupos bastante naturales.

Thenard clasificó los metales conocidos en su época en seis secciones, fundándose en la mayor o menor facilidad con que se oxidan, en las temperaturas a que descomponen el agua y en la descomposición de sus óxidos por el calor.

Hay metales que descomponen el agua a la temperatura ordinaria, otros que lo hacen a temperaturas más o menos elevadas, y los hay que no la descomponen sino muy débilmente, a la del rojo blanco. Algunos óxidos metálicos se descomponen fácilmente por el calor a temperaturas relativamente bajas y otros que no se descomponen ni aun a temperaturas muy elevadas.

Estudiados mejor los metales ya conocidos, y descubiertos otros, hubo que modificar esta clasificación, en la forma que se expresará al tratar de los metales en particular.

80. Clasificación de los elementos químicos por su dinamicidad.—Atendiendo a su dinamicidad se agrupan los cuerpos simples en varias familias; y si bien en esta clasificación se conserva la división en metaloides y metales, conviene no olvidar, la imposibilidad de establecer una separación *absoluta* entre estos cuerpos y el *carácter pedagógico* de la división. Así mismo, es muy difícil hoy, fijar la verdadera dinamicidad de algunos cuerpos, y por esta razón hay que separarles de las familias o de los grupos en que antes se les había incluído, para colocarles en otra diferente a medida que se les va estudiando mejor. El cuadro (pág. 91) da una idea de esta clasificación, que es la que se sigue en esta obra, respetando con ello el criterio de su primitivo autor, si bien con las modificaciones más indispensables que el estado actual de la ciencia aconseja; los cuerpos poco importantes, que no pueden tener cabida en las obras elementales, y no se estudiarán en ésta, van designados en distinto carácter de letra:

81. Orden en que se estudian las especies químicas.—Monografías.—Constituyen las *monografías* de las especies químicas un conjunto de datos y de caracteres, por medio de los cuales no sólo se las da a conocer y se las distingue de todas las demás, sino que se marcan sus analogías y diferencias con las que les son más o menos semejantes. Estos caracteres, que constituyen lo que se llama *característica* del cuerpo, deben exponerse siguiendo un orden determinado para evitar confusiones, no sólo entre los de cuerpos distintos, sino también en los de un mismo cuerpo, aunque se omitan todos aquellos detalles que no deban figurar en la enseñanza elemental.

El orden que se sigue en este libro es el que indica el cuadro (pág. 92) en cuya formación se ha procurado que las diversas partes integrantes de la monografía resulten relacionadas lógicamente, de modo que el conocimiento de unas sirva de precedente a las que siguen. Por eso se expone, lo relativo a como se encuentran las especies químicas en la naturaleza (si son naturales) y sus propiedades, antes que su preparación, porque de ello se obtienen datos necesarios para efectuar ésta.

Preceden los caracteres físicos a los químicos, porque generalmente se aprecian antes. Entre unos y otros se trata de los cambios producidos en los cuerpos por las energías calorífica, luminosa y eléctrica, porque dichos cambios son unos de carácter físico y otros de carácter químico, y de esta manera pueden servir de lazo de unión entre los caracteres físicos y químicos. Terminan las monografías dando una idea muy breve de las aplicaciones que los cuerpos descritos tienen en Química, en primer término, y después en otras ciencias, etc.; este estudio debe hacerse como apéndice a aquéllas, con el objeto de demostrar que esta ciencia tiene su parte *tecnológica*, que depende de los conocimientos suministrados por la parte teórica y que constituye lo que se denomina *Química aplicada*.

Por su dinamicidad se clasifican los elementos químicos en

	FAMILIAS	GRUPOS
Metaloides	1.ª Nulivalentes	Helio, *Neo*, Argo, *Cripto*, *Xeno*, (*gases nobles*) *Nito*.
	2.ª Monovalentes	1.º Hidrógeno. 2.º Fluor, Cloro, Bromo, Iodo (*halógenos*).
	3.ª Divalentes	Oxígeno, Azufre, Selenio, Telurio (*anfígenos*).
	4.ª Trivalentes	1.º Nitrógeno, Fósforo, Arsénico, Antimonio (1). 2.º Boro.
	5.ª Tetravalentes	Carbono, Silicio.
Metales	1.ª Monovalentes	1.º Litio (2), Sodio, Potasio, Rubidio, Cesio (*alcalinos*). 2.º Talio (3). 3.º Plata.
	2.ª Divalentes	1.º Calcio, Estroncio, Bario (*alcalino-térreos*), Radio, Plomo (4). 2.º Berilio, Magnesio, Cinc, Cadmio. 3.º Cobre, Mercurio (5). 4.º Manganeso, Níquel, Cobalto (6).
	3.ª Trivalentes	1.º Oro. 2.º Bismuto. 3.º Aluminio, *Galio*, *Indio* (Apéndice: metales de las tierras raras: *Lantano*, *Cerio*, etc.). 4.º Cromo, Hierro (7).
	4.ª Tetravalentes	1.º Estaño, *Titanio*, *Germanio*, *Circonio*, *Torio*. 2.º *Rutenio*, *Rodio*, *Paladio*, *Iridio*, Platino.
	5.ª Metales que funcionan con dinamicidades superiores a cuatro	1.º *Vanadio*, *Niobio*, *Tántalo* (pentavalentes.) 2.º Molibdeno, Wolframio, Uranio (exavalentes). 3.º *Osmio* (octovalente) (8).

(1) Elementos también pentavalentes.
(2) El litio tiene propiedades intermedias entre las de los elementos alcalinos y alcalino-térreos, pero es francamente monovalente.
(3) También puede ser trivalente.
(4) El plomo a veces es tetravalente.
(5) Actúan aparentemente como monovalentes en los compuestos cuprosos y mercuriosos.
(6) También pueden ser trivalentes; el Manganeso además actúa a veces como tetravalente.
(7) Estos metales también pueden actuar como divalentes, y el manganeso como tetravalente.
(8) Este elemento más parece un metaloide por muchos de sus caracteres.

Las monografías de los cuerpos simples y compuestos y las generalidades de un grupo de cuerpos, constan de las partes siguientes:

- Nombre.—Símbolo o Fórmula.
- Constantes estæquiométricas.. { Peso atómico. / » molecular, etc.
- Historia y Sinonimia
- Cómo se halla en la naturaleza. { en el reino animal... { mezclado. / combinado. / » » » orgánico.. { mezclado. / combinado.
- Propiedades físicas. (*característica física*).
  - Estado físico. { sólido.. { cristalizado.—Forma cristalina. / amorfo. / líquido. / gaseoso { su liquefacción. / su solidificación.
  - Color.—Olor.—Sabor.
  - Densidad..... { referida al agua si es sólido o líquido. / » al aire y al hidrógeno si es gaseoso.
  - Solubilidad en el agua y otros disolventes neutros.
  - Dureza. — Fragilidad. — Tenacidad. — Maleabilidad. — Ductilidad, etc.
  - Conductibilidad para el calor y la electricidad.
- Acción de las diversas manifestaciones de la energía (*característica físico-química*).
  - Acción del calor..... { Temperaturas a que se funde, volatiliza, solidifica, etc. / a que se disocian y se descomponen los compuestos.
  - Acción de la luz..... { Caracteres espectrográficos (1). / Acción sobre el plano de polarización de la luz. { destrogiros. / levogiros (2).
  - Acción de la electricidad. { cambios alotrópicos. / electrolisis, etc.
- Propiedades químicas (*característica química*).
  - Simple. { metaloide. / metal.
  - Compuesto.—Función química. { ácido. / base / sal, etc.
  - Carácter químico. { oxidante—comburente. / reductor—combustible, etc. (3)
  - Cómo obra en el organismo... { deletéreo. / no deletéreo.
  - Su acción sobre los cuerpos estudiados antes.
- Obtención.—Preparación.—Extracción.—Purificación.
- Determinación de la fórmula de los cuerpos compuestos..... { Por análisis..... / Por síntesis (4)... } cálculos.
- Aplicaciones más importantes a la Química, la Medicina, la Farmacia, la industria, las artes, etc.

(1) Son los que se obtienen introduciendo en ciertas llamas algunos cuerpos que modifican el espectro de aquéllas, haciendo aparecer rayas o bandas coloreadas características (*espectros de emisión*) o interponiendo entre la llama y el prisma que dispersa la luz disoluciones coloreadas, que producen en el espectro bandas obscuras (*espectros de absorción*), constituyendo el llamado análisis espectral.

(2) Se llaman *dextrogiras* las substancias que desvían a la derecha el plano de polarización de la luz y *levogiras* las que lo desvían a la izquierda. Es carácter que se observa más en las substancias orgánicas, si bien hay algunas inorgánicas, como el clorato y el bromato sódicos, que también le presentan.

(3) Reciben el nombre de *comburentes* los cuerpos que tienen la propiedad de alimentar las combustiones, es decir, aquéllos en los que pueden arder otros, y el de *combustibles* los que arden en los comburentes. Son *oxidantes* los que aumentan directa o indirectamente la cantidad de oxígeno o de otros radicales electro-negativos, y *reductores* los que la disminuyen.

(4) La *síntesis química* enseña a reunir los elementos que forman un cuerpo para cerciorarse de su composición cualitativa y cuantitativa; comprueba, por lo tanto, los resultados del análisis.

SEGUNDA PARTE

QUÍMICA INORGÁNICA

METALOIDES

GENERALIDADES

82. Caracteres de los metaloides. – Expuestos ya anteriormente su definición y diferencias con los metales, procede dar una idea de conjunto de todos ellos.

Se conocen algunos desde muy antiguo, como el Carbono y el Azufre; otros, como el Fósforo y Arsénico, se descubrieron en el siglo XVII y la mayoría de los demás a fines del XVIII y comienzos del XIX; el Fluor, descubierto por el químico francés Moissan y el grupo del Helio, Argo, Neo, Cripto, Xeno y Nito descubiertos por el inglés Ramsay, fueron hallados a fines del siglo XIX.

Se encuentran libres en la naturaleza; excepción hecha de todos los halógenos; del Fósforo y Boro entre los nitrogenoideos y del Silicio en el último grupo.

Son gaseosos en las condiciones ordinarias de presión y temperatura, H; F y Cl; O; He, Ne, Ar, K, X, Nt, y N; líquido sólo es el Bromo, todos los demás son sólidos.

Son incoloros todos los primeros términos de los grupos, exceptuando el Fluor e incluyendo al Carbono (diamante) y al Fósforo, cuando está puro, así como a los demás gases del grupo del Argo; son amarillos, Fluor, Cloro y Azufre; rojos, Bromo y Selenio (en una de sus variedades); grises o pardos los demás.

Carecen de olor todos excepto los halógenos que lo poseen fuerte y desagradable y el Fósforo que lo tiene aliáceo si bien éste ha sido atribuído por algunos químicos al Ozono que se produce al oxidarse espontáneamente aquel metaloide en contacto con el aire.

El peso específico, aumenta dentro de cada grupo con el peso atómico; así, en los halógenos supuestos todos gaseosos o en vapor, sus densidades son entre sí como los números 1, 2, 5 y 9; las de los anfígenos en análogas condiciones guardan idéntica relación.

La solubilidad de los metaloides de un mismo grupo disminuye y los puntos de fusión y volatilización crecen a medida que los pesos atómicos aumentan.

Son malos conductores del calor y de la electricidad, salvo el Hidrógeno que por esta propiedad se comporta como un *metal* gaseoso.

Su carácter electronegativo disminuye también a medida que crece su peso atómico: el Hidrógeno es sin embargo el menos electro-negativo de todos los metaloides, hasta el punto que puede considerarse como electropositivo con relación a ellos, pareciéndose también en esto a los metales, por lo cual puede ser reemplazado por éstos, en los ácidos para formar sales.

El calor desprendido por los metaloides de una misma familia al combinarse con un mismo elemento, es tanto menor cuanto mayor es el peso atómico, y la *estabilidad* del cuerpo resultante varía, por consiguiente, también en razón inversa de aquel peso.

La actividad química de los metaloides es muy diversa; dejando aparte el grupo de los llamados gases nobles, cuya principal característica es la *inactividad* más absoluta, pues hasta hoy no se han conseguido combinar con casi ningún otro cuerpo, puede decirse que, a medida que aumenta la afinidad de ellos para el oxígeno, disminuye para el hidrógeno, y viceversa.

Combinándose con el oxígeno, forman cuerpos que, por lo general, tienen el carácter de anhidridos, es decir, de cuerpos que unidos al agua, dan lugar a ácidos oxígenados u oxácidos, hallándose entre éstos algunos de los más enérgicos que se conocen; entre los más importantes anhidridos pueden mencionarse, por modo de ejemplo, los siguientes:

SO_2 (anhidrido sulfuroso), de olor a pajuela, que se produce cuando se quema azufre.

SO_3 (ídem sulfúrico), que con H_2O, origina una molécula de SO_4H_2 ácido sulfúrico.

N_2O_5 (ídem nítrico), que con H_2O, origina dos moléculas de NO_3H, ácido nítrico.

P_2O_5 (ídem fosfórico), que con $3H_2O$, origina dos moléculas de PO_4H_3 ácido ortofosfórico.

As_2O_3 (ídem arsenioso), que con H_2O, origina dos moléculas de AsO_2H_3 ácido arsenioso.

B_2O_3 (ídem bórico), que con $3H_2O$; origina dos moléculas de BO_3H_3 ácido bórico.

CO_2 (ídem carbónico), que con H_2O, origina una molécula de CO_3H_2 ácido carbónico.

SiO_2 (ídem silícico), que con H_2O, origina una molécula de SiO_3H_2 ácido silícico.

Las combinaciones hidrogenadas más importantes de los metaloides son las siguientes:

Monovalentes: FH, ClH, BrH, IH,.
Divalentes: OH_2 SH_2 SeH_2 TeH_2.
Trivalentes: NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3 BH_3.
Tetravalentes: CH_4 SiH_4.

Las cuales poseen caracteres químicos muy diferentes; así, los primeros, que corresponden a los compuestos hidrogenados de los haló-

genos, son ácidos fuertes, el *fluorhídrico*, *clorhídrico*. *bromhídrico y yodhídrico*, que reciben el nombre genérico de *hidrácidos* (para distinguirlos de los que poseen oxígeno) y son también de los más enérgicos que existen; el primero de los mencionados corroe el vidrio y todos ellos son gaseosos (el FH es líquido por debajo de 20° c.) tóxicos y solubles en el agua. originando al ser sustituído su hidrógeno por los metales, sales cuyos respectivos nombres son floruros, cloruros, bromuros y yoduros.

Los segundos, salvo el OH_2 cuerpo neutro que es el *agua*, son ácidos débiles, *sulfhídrico selenhídrico* y *telurhídrico;* gaseosos, incoloros, de olores repugnantes, tóxicos, y poco solubles en agua; sustituyendo su hidrógeno por los metales, se originan los sulfuros, seleniuros y telururos.

Los terceros, *amoníaco o amina*, *fosfamina*, *arsenamina*, *estibamina* y *boramina*, son cuerpos gaseosos; de olores fuertes, más o menos solubles en el agua y de carácter *básico*, o sea que son capaces de combinarse con los ácidos para formar compuestos neutros; este carácter lo posee en más alto grado el amoníaco, que origina un género de sales, las amónicas, sumamente parecidas a las de los metales alcalinos.

Los últimos, carburo y siliciuro tetrahídricos, *metano* y *silicometano*, son cuerpos gaseosos y combustibles, sin carácter ácido ni básico; el primero, hidrocarburo muy importante que da lugar a derivados por substitución, tales como el cloroformo $CHCl_3$, más importantes que él; el segundo, de gran interés teórico, porque permite comprender cómo puede haber una química del silicio enteramente paralela a la química orgánica o química del carbono.

No se conoce un procedimiento que sirva para obtener todos los metaloides; los que se encuentran libres de la naturaleza se les extrae de los materiales que les contienen, como el azufre, el nitrógeno, etc.; otros hay que separarlos de las especies químicas de que están formando parte mediante procedimientos muy variados que se expondrán en cada caso.

PRIMERA FAMILIA

83. Metaloides nulivalentes.—Denomínause así, a un grupo de elementos, de los que no se conoce combinación alguna, por lo que se les supone de *valencia cero*, donde se hallan el denominado *grupo de los argónidos* o *gases nobles* Helio, Neo, Argo, Cripto y Xeno y la *emanación del Radio* o *Nito;* los primeros se encuentran normalmente aunque en exigua proporción en el *aire atmosférico* y el último es un producto de transformación del *Radio*.

Aunque el orden lógico de la clasificación adoptada, obligaba a empezar por estos el estudio de los metaloides, parece más conveniente, y así es el uso general, estudiarlos al tratar del aire y del radio, respectivamente.

SEGUNDA FAMILIA

84. Metaloides monovalentes.—Los cuerpos comprendidos en esta familia deben distribuirse en dos grupos, formando el primero el *hidrógeno* y el segundo el *fluor*, *cloro*, *bromo* y *yodo*, porque hecha excepción de su dinamicidad, que, es la misma, no se conocen analogías entre el hidrógeno y los cuerpos halógenos, siendo muchas y muy notables las que hay entre éstos.

HIDROGENO.—H.

Peso atómico ..... $H = 1{,}008$ ($O = 16$). Peso molecular..... $H_2 = 2{,}016$.

85. Historia y sinonimia.—Paracelso sospechó su existencia a principios del siglo XVI. Roberto Boyle (siglo XVII) le aisló, pero le confundió con otros gases. Estudiado por Cavendish en 1766, a quien se considera como su descubridor. Se le llamó *aire inflamable*, nombre que fué sustituído por el de *hidrógeno*, derivado del griego, que significa *engendro agua*.

86. Cómo se halla en la naturaleza.—Existe libre en los gases que se desprenden en las solfataras de Islandia (Bunsen) y se admite que también existe libre en las regiones superiores de la atmósfera terrestre y en la fotosfera del sol y de las estrellas fijas. En combinación con el oxígeno forma el agua; con el azufre, el ácido sulfhídrico que está disuelto en algunos manantiales; con el nitrógeno, el amoníaco de las sales amónicas naturales; con el carbono, los carburos de hidrógeno que se desprenden de ciertos pantanos y en las minas de carbón de piedra, que suelen ir acompañados de algo de hidrógeno libre. Graham ha indicado la presencia de este cuerpo en algunos hierros meteóricos. Forma parte de casi todas las substancias orgánicas, hallándose en la celulosa, en las féculas, en los azúcares, en las esencias, etc., de los vegetales, y otro tanto puede decirse de las substancias de origen animal.

87. Propiedades físicas.—Es un gas diáfano, considerado como permanente hasta 1877, en que Cailletet en París y Pictet en Ginebra consiguieron liquidarle.

Cailletet empleó para ello la presión de 300 atmósferas y la temperatura de — 29°, sirviéndose de un aparato (fig. 12) que su parte más esencial es un tubo de vidrio TT y su porción superior es casi capilar, de paredes gruesas, y la inferior de un centímetro de diámetro, tiene su extremo abierto y encorvado; se hace penetrar en él gas hidrógeno puro y seco, desalojando casi por completo el mercurio que le llena; se le atornilla a un recipiente B de acero, de paredes muy resistentes, que contiene mercurio, en el que se sumerge el extremo encorvado de T; la porción

superior de éste se rodea de un cilindro M de vidrio en el que se vierte anhídrido sulfuroso o cloruro de metileno liquidados, cuya gran volatilidad enfría el gas a —29°; a su vez se rodea el cilindro M de una campana C con cloruro cálcico desecado, para evitar la condensación del vapor acuoso sobre M; uniendo el recipiente B con una prensa hidráulica que comprime el gas hasta 300 atmósferas, si entonces se

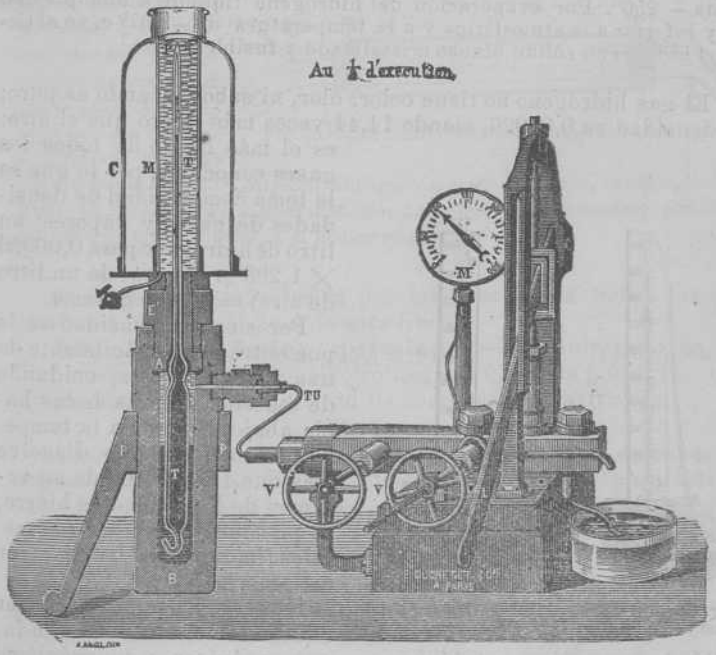


Fig. 12.—Aparato de Cailletet para liquidar el hidrógeno.

hace girar el tornillo V' de la bomba, la presión desciende bruscamente a una atmósfera, produciendo la expansión del gas y bajando la temperatura a unos —200°; entonces la porción capilar del tubo T se llena de una neblina que persiste algunos instantes y es indicio de la liquefacción del hidrógeno.

Raoul Pictet se valió de otro aparato en que el hidrógeno está sometido a 650 atmósferas y a — 140°. Es uno de los gases que se liquidan más difícilmente.

El hidrógeno líquido es incoloro, transparente y muy movible, produce al chocar con el suelo, cuando sale del aparato, un ruido estridente como de granalla metálica.

Wroblewski ha liquidado el hidrógeno enfriándole a — 185° por medio de la evaporación rápida del oxígeno líquido.

Sin embargo, en gran cantidad, no ha sido liquidado el hidrógeno hasta 1898, en cuya fecha lo consiguió Dewar, en Londres, enfriando el gas contenido en un serpentín y comprimido a 180 atmósferas, con anhídrido carbónico sólido primero y con aire líquido después, produciendo finalmente en él una expansión brusca hasta dejarlo sometido a la presión ordinaria; en estas condiciones desciende la temperatura hasta — 250°. Por evaporación del hidrógeno líquido a una presión muy inferior a la atmosférica y a la temperatura de — 257° c. se obtiene el hidrógeno sólido blanco cristalizado y fusible.

El gas hidrógeno no tiene color, olor, ni sabor, cuando es puro; su densidad es 0,06926, siendo 14,44 veces más ligero que el aire; es el más ligero de todos los gases conocidos, por lo que se le toma como unidad de densidades de gases y vapores; un litro de hidrógeno pesa 0,06926 × 1,293 grm. (peso de un litro de aire) = 0,0895 gramos.

Fig. 13.—Difusión del hidrógeno.

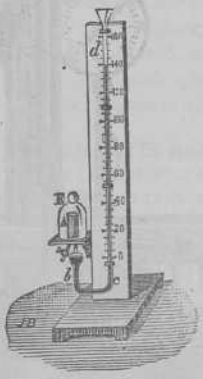


Fig. 14.—Difusión del hidrógeno.

Por su poca densidad se le puede trasvasar fácilmente de una probeta a otra, cuidando de tenerlas con las bocas hacia abajo. El agua a la temperatura ordinaria no disuelve más que 1,5 por 100 de su volumen de hidrógeno; el hierro, el platino y algunos otros metales fundidos pueden disolver este cuerpo.

Es el gas de mayor poder endosmósico; atraviesa con facilidad membranas o tabiques porosos orgánicos e inorgánicos, y hasta láminas de hierro o de platino calentadas al rojo: no atraviesa, sin embargo, películas muy delgadas de vidrio. Esta propiedad se puede demostrar por varios experimentos.

Un vaso poroso A (fig. 13) de una pila eléctrica se une por un tapón de goma a un tubo largo de vidrio *c b*, cuyo extremo inferior se sumerge en agua teñida con una materia colorante; se llena el vaso de hidrógeno, desalojando el aire, por el tubo *a* provisto de una llave; en cuanto se cierra ésta, el agua asciende en el tubo *b c*, porque el hidrógeno se marcha por los poros del vaso y disminuye la presión interior. Por el contrario, si el vaso poroso A (fig. 14) se cubre con una campana E llena de hidrógeno, éste atraviesa las paredes de aquél, hace aumentar la presión interior, y el líquido coloreado se eleva en el tubo *b d*, acusando dicha presión.

Es, de todos los gases, el mejor conductor del calor y de la electricidad, propiedades que le asemejan a los metales.

Se demuestra su conductividad para el calor por medio del tubo de vidrio TT' (fig. 15) cerrado con tapones atravesados por dos tubos *a b*, que sirven para hacer circular el gas por aquél y atravesados también por un alambre de platino *c d*, que se pone incandescente por una corriente eléctrica; haciendo circular por el tubo TT', oxigeno, nitrógeno o ácido carbónico, continúa la incandescencia del alambre *c d*; pero si se hace pasar hidrógeno desaparece, porque este gas conduce mejor el calor, y el platino se enfría.

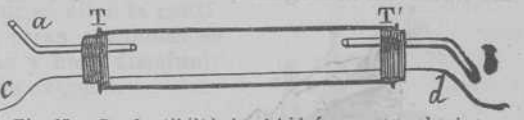


Fig. 15.—Conductibilidad del hidrógeno para el calor.

Su espectro se caracteriza por las tres rayas indicadas en la lámina A, inserta al final de este libro.

88. Propiedades químicas. — El hidrógeno es más bien electro positivo que electro negativo, puesto que actúa como *catión* simple en una multitud de compuestos *iontizables*.

Ya indicó Berzelius que tenia 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 paladio, que puede absorber hasta 980 veces su volumen cuando se emplea (fig. 16) una lámina delgada *a* de este metal, barnizada por una de sus caras, como cátodo de un voltámetro, formando el ánodo otra lámina de platino *b*: aumenta considerablemente el volumen del paladio, disminuyen su densidad, su tenacidad y su conductibilidad eléctrica, adquiere la propiedad de ser magnético y persiste su brillo metálico; se forma, por tanto, una verdadera aleación de paladio e hidrógeno; su composición responde en efecto a la existencia de dos compuestos, en realidad *hidruros* de *paladio*, cuyas fórmulas son, Pd_3H_2 y Pd_2H. Este fenómeno, designado por Graham con el nombre de *oclusión* del hidrógeno, le condujo a considerar a este cuerpo como un metal gaseoso, que propuso se llamara *hidrogenio* cuya densidad es 0,733 ó 0,625, según Troost y Hautefeuille.

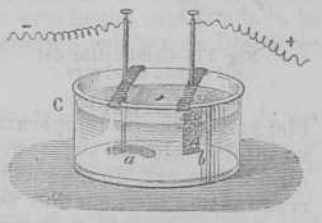


Fig. 16.
Oclusión del hidrógeno por el paladio.

El hidrógeno es combustible; si se introduce una cerilla encendida (fig. 17) en una probeta llena de este gas, arde con llama azulada poco intensa y la cerilla se apaga, porque no es comburente; sacando con lentitud la cerilla de la probeta, vuelve a encenderse al atravesar las capas de gas que están ardiendo en su boca. La llama del hidrógeno puro tiene muy poco brillo, apenas es visible; en cambio su temperatura es muy grande; introduciendo en su interior ciertas substancias, como un alambre de platino o un cilindro de cal, de magnesia (luz Drumond) o algunas de las tierras raras o bien cuando se mezcla con el vapor de ciertas substancias combustibles, como la bencina, el petróleo, etc., se produce una luz muy intensa.

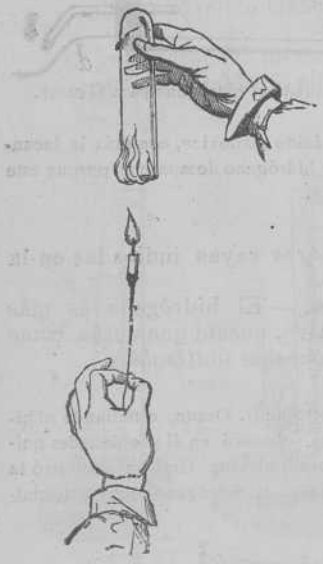


Fig. 17.—Combustión del hidrógeno en el aire.

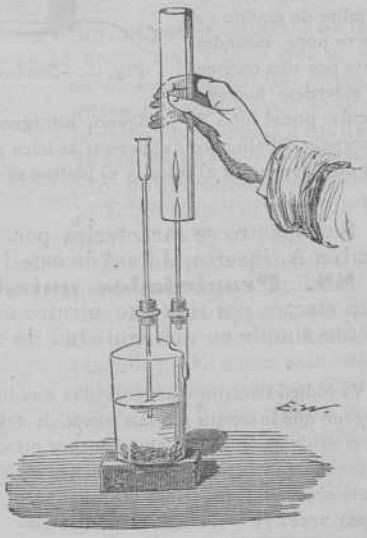


Fig. 18.—Armónica química.

Haciendo arder el hidrógeno que sale por la punta afilada de un tubo (fig. 18) e introduciendo la llama poco a poco en tubos de mayor diámetro y bien secos, se producen sonidos, cuyos tonos son diferentes según los diámetros de aquéllos; este fenómeno conocido con el nombre de *armónica química* no es exclusivo sin embargo de este gas, pues lo presentan también otros gases combustibles.

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

Es muy reductor; combinándose con el oxígeno o con otros elementos electro-negativos de algunas moléculas, hace disminuir en ellas la cantidad de aquéllos; en otras ocasiones se adiciona a los cuerpos y hace disminuir la cantidad relativa de oxígeno.

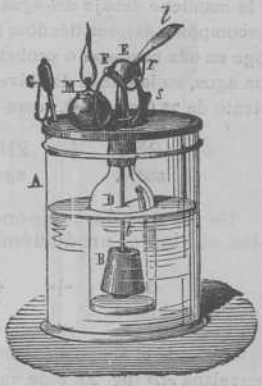


Fig. 19.
Lámpara hidroplatínica.

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; así, muy recientemente, por la acción de los rayos *X*, de la emanación del radio y por el efluvio eléctrico han obtenido *Wendt* y *Landauer una modificación alotrópica* que dura un minuto y se une directamente a la temperatura ordinaria con el azufre, arsénico, fósforo y otros cuerpos, produciéndose de paso contracción de volumen; los autores creen que se trata de una molécula H_3 a la que por analogía con lo que veremos sucede al oxígeno que se transforma en O_3, y se convierte en *ozóno*, han llamado *hizóno*.

El platino en esponja le condensa en grandes cantidades y elevándose su temperatura hasta el rojo, ocasiona la combustión del dardo de gas que se dirige sobre él; en este hecho está fundada la construcción de la *lámpara hidroplatínica* o eslabón de Dœbereiner (fig. 19).

Consta de un vaso A que contiene agua acidulada con ácido sulfúrico; de una campana de vidrio suspendida de su tapa y dentro de ella un trozo de cinc B, que por la acción del ácido sulfúrico diluído desprende hidrógeno; de un orificio F para dar salida al gas dirigiéndole a una pequeña jaula metálica G en la que hay esponja de platino, que condensando el hidrógeno se pone incandescente y hace que éste entre en combustión y encienda la mecha de una lamparilla M. La explicación de este fenómeno, no se atribuye hoy sin embargo a la condensación gaseosa, sino más bien a la combinación rápida, en presencia de la gran superficie del platino esponjoso, del oxígeno e hidrógeno, por formarse óxidos superficiales de dicho metal muy inestables.

89. Obtención del hidrógeno.—1.° *Descomponiendo*

el agua por los metales.—Algunos metales descomponen el agua a la temperatura ordinaria, y otros al rojo, desprendiéndose en estas acciones un número de calorías superior al de 59 que necesita el agua para descomponerse.

De los primeros el que se emplea en la práctica es el *sodio*: un fragmento de éste se le mantiene debajo del agua por medio de una cacilla de tela metálica; el agua se descompone, desprendiéndose hidrógeno, que es sustituído por el sodio, y se le recoge en una campana o probeta llena de agua e invertida sobre una vasija también con agua, en la que se disuelve el *hidróxido sódico* que se forma (con desprendimiento de 77,6 calorías), como expresa la reacción siguiente:

$$\underset{\text{sodio.}}{2Na} + \underset{\text{agua.}}{2H_2O} = \underset{\text{hidróxido de sodio.}}{2(Na-OH)} + \underset{\text{hidrógeno.}}{2H}$$

De los que descomponen el agua a la temperatura del rojo, se emplea el hierro, produciéndose la reacción siguiente, que es reversible:

$$\underset{\text{hierro.}}{3Fe} + \underset{\text{agua.}}{4H_2O} = \underset{\text{óxido ferroso-férrico.}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{hidrógeno.}}{4H_2}$$

Se coloca el hierro en alambre o en fragmentos pequeños, dentro de un tubo de porcelana *AB* (fig. 20) o de un cañón de fusil, y éste a su vez en un hornillo de re-

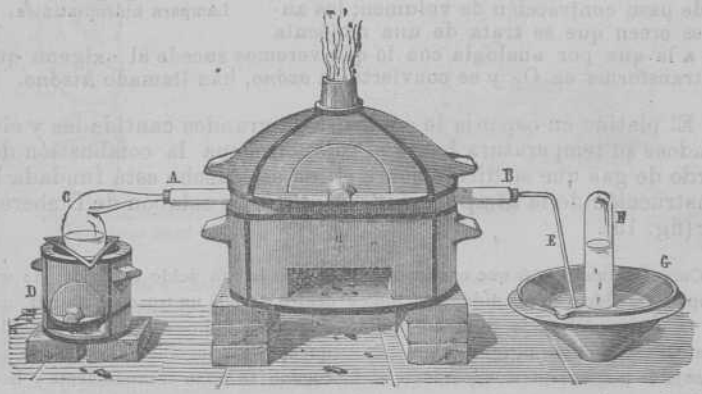


Fig. 20.—Obtención del hidrógeno descomponiendo el agua por el hierro al rojo.

verbero H para calentarle hasta el rojo; uno de los extremos del tubo comunica con un matraz o retorta C en la que se calienta agua en 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 une al hierro, para formar óxido ferroso-férrico y en hidrógeno que sale por el extremo opuesto, donde está adaptado un

tubo de desprendimiento E que le conduce a campana F o frascos con agua colocados en la cuba hidro-neumática G o bien a un gasómetro (fig. 21), si se quiere recogerle en mayor cantidad.

Recientemente *Claude* ha patentado un procedimiento de obtención de H, parecido al anterior; pero empleando el carbón al rojo en vez del hierro para descomponer el vapor de agua; en este caso, lo que se produce (llamado gas de agua) es una mezcla de hidrógeno y óxido de carbono principalmente, con algo de anhidrido carbónico, hidrocarburos, etc.; el hidrógeno se separa de los demás, haciéndole pasar la mezcla por éter a la temperatura del aire líquido, donde se condensan las impurezas, se disuelve el óxido de carbono y queda el hidrógeno casi completamente puro.

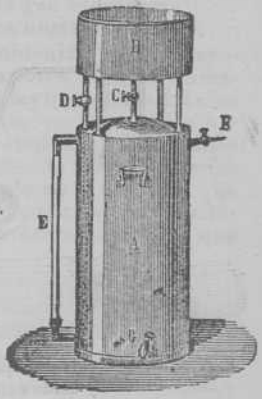


Fig. 21.—Gasómetro.

2.° *Por la acción de los ácidos diluídos sobre algunos metales.*—El cinc, el hierro y algunos otros metales, tratados por el ácido sulfúrico y el agua, sustituyen al hidrógeno del ácido, produciendo sulfatos, y aquél se desprende; como expresa la reacción siguiente, en la que *aq* expresa la cantidad indeterminada de agua en que está diluído el ácido sulfúrico.

$$Zn'' + SO_4H_2 + aq = SO_4Zn'' + aq + H_2$$

cinc. ác. sulfúrico. sulfato de cinc.

En este procedimiento puede reemplazarse el ácido sulfúrico por el clorhídrico, que produce la reacción siguiente:

$$Zn'' + 2ClH, aq = Cl_2Zn'' + aq + H_2$$

ác. clorhídrico. cloruro de cinc.

3.° *Por la acción de los álcalis diluídos sobre ciertos metales.*—El cinc, el aluminio y otros metales descomponen en caliente a las bases; la reacción que se produce es la siguiente:

$$Al_2 + 6NaOH = 2AlO_3Na_3 + 3H_2$$

hidróxido sódico. aluminato sódico.

El aparato que se emplea (fig. 22) en los dos procedimientos anteriores está formado por un frasco de dos bocas, en el que se coloca el cinc; por el tubo de embu-

$Si + 2\,NaOH + H_2O \rightarrow SiO_3Na_2 + 2\,H_2$

Nuevo método para obtener Hidrogeno Tomado de la revista "Iberia" de 2 de Marzo de 1929.-

do se echan el ácido sulfúrico diluído en agua, o el clorhídrico, y por el de desprendimiento sale el hidrógeno que se recoge en probetas en la cuba hidro-neumática

4.° *Por la electrolisis de los ácidos o de los álcalis, diluidos.*— Como en la disolución de todo ácido, y principalmente si éste es enérgico, existe el hidrógeno, según sabemos, en estado de *catión*, bastará someter estas disoluciones a la electrolisis, en un voltámetro o en otro aparato adecuado al objeto, para obtener en el cátodo un desprendimiento de gas hidrógeno.

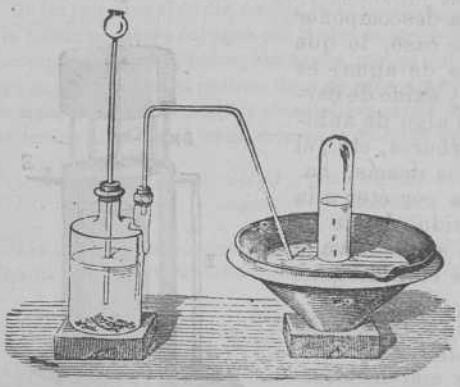


Fig. 22.—Obtención del hidrógeno por cinc, agua y ácido sulfúrico.

Si el ácido es el sulfúrico, por ejemplo, la expresión del fenómeno, a la vez que la explicación de la mal llamada durante mucho tiempo *electrolisis del agua*, es la siguiente:

$\overline{S}\,\overline{O}_4 + \overset{++}{H_2} = SO_4 + H_2$ (que por no ser ya hidrógenión se desprende).

ácido sulfúrico iontizado.

Pero el grupo SO_4 no puede existir más que al estado de anión, así es que al perder su carga eléctrica, se descompone según la ecuación:

$$SO_4 = SO_3 + O$$

El O se desprende en el ánodo y el SO_3 que es el cuerpo denominado anhídrido sulfúrico, en presencia del agua forma de nuevo el SO_4H_2 que se vuelve a disociar; el fenómeno se repite, por tanto, mientras exista disolvente y el efecto final es idéntico que si hubiera sido el agua la descompuesta por la corriente.

Industrialmente se obtiene el hidrógeno por electrolisis de una solución alcalina; se expende comprimido a 120 atmósferas en recipientes de acero de 8 a 15 litros de cabida.

5.° *Por la acción del agua sobre algunos hidruros metálicos.*— Ciertos compuestos de esta clase, principalmente el de calcio o *hidrolita* de Jaubert (CaH_2) producen hidrógeno al reaccionar con el agua a la temperatura ordinaria: la reacción es como sigue:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

El procedimiento es sumamente cómodo, pudiendo emplearse con este fin los mismos aparatos que sirven para obtener el acetileno con el carburo de calcio y el agua; casi todos ellos consisten en una disposición que deje caer el agua poco a poco sobre la hidrolita, o ésta finamente pulverizada sobre el agua, mientras el gas sale por un tubo al efecto.

La hidrolita, que es un cuerpo sólido grisáceo y duro puede desprender, por cada kilogramo, un metro cúbico de gas hidrógeno.

Se conocen algunos otros procedimientos para obtener este gas.

90. Purificación del hidrógeno.—El obtenido por la mayoría de estos medios no es puro; le acompañan carburo, sulfuro y arseniuro de hidrógeno, que se forman a expensas de las impurezas del cinc o del hierro y del ácido sulfúrico o el clorhídrico: se le purifica haciéndole atravesar por tubos en forma de U que contengan fragmentos de piedra pómez impregnados, unos de disolución de potasa cáustica y otros de disolución de sales mercúricas, de plomo o de plata, que absorben aquellas impurezas o bien haciéndole burbujear por disoluciones de permanganato o dicromato potásicos y ácido sulfúrico, que las oxiden.

91. Aplicaciones.—El gas hidrógeno tiene aplicaciones interesantes; en química como reductor y alguna vez para reemplazar el aire en ciertos aparatos. Por la propiedad que tiene el platino de condensar grandes cantidades, poniéndose incandescente, se le emplea en algunos aparatos, como la lámpara hidroplatínica y el termocauterio de Paquelin; en éste se reemplaza el hidrógeno por algunos hidrocarburos muy volátiles y combustibles que se extraen del petróleo Por ser el gas menos denso que se conoce, puede emplearse para llenar los globos aerostáticos.

HALÓGENOS

92. Cuerpos halógenos.—El *fluor, cloro; bromo* y *yodo* se llaman cuerpos *halógenos* (voz derivada del griego, que significa *engendro sal*), porque sus combinaciones binarias con los metales son las sales *halógenas* o *haloideas*. Algunas están formadas por radicales halógenos compuestos, como, por ejemplo, el *cianógeno*.

Sus analogías.—Estos cuerpos tienen entre si analogías tan grandes, que forman un grupo muy natural; después del oxígeno son los elementos más electro-negativos que se conocen, y algún químico ha supuesto que el fluor lo es más que aquél. A la temperatura ordinaria, el fluor y el cloro son gaseosos; el bromo, líquido; el yodo, sólido; sus densidades y pesos atómicos va aumentando desde el fluor hasta el yodo, último cuerpo de esta serie que tiene algo de 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 combinacion con el oxígeno; las que forma el cloro con este elemento son muy inestables,

algo más estables las del bromo, y más las del yodo; en cambio, la afinidad para el hidrógeno va decreciendo desde el fluor hasta el yodo. Uniéndose volumen a volumen con el hidrógeno dan ácidos del grupo de los hidrácidos enérgicos. En algunos casos funcionan como pentavalentes.

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 representa la sal halógena de un metal M' por la fórmula AM en la que A representa al cuerpo halógeno.

$$2\,A\,M' + MnO_2 + 2SO_4H_2 = SO_4M'_2 + SO_4Mn'' + 2H_2O + 2A$$

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

FLUOR.—F.

Peso átomico . . . F = 19. Peso molecular . . . $F_2 = 38$.

93. Historia y sinonimia.—Ampere en 1810 sospechó su existencia en el ácido fluórico o phtórico dándole el nombre de *fluor*, por existir en el espato fluor (del latín *fluere*, fluir, ya que se empleaba este cuerpo como fundente). Esta opinión de Ampere fué confirmada por varios químicos, desde Davy hasta Moissan, que consiguió aislarle en 1886.

94. Estado en la naturaleza.—Se encuentra formando fluoruros metálicos, de los que los más importantes son el fluoruro cálcico (*fluorina* o *espato fluor*) y el doble fluoruro de aluminio y sodio (*Cryolita*), muy abundante en Gröenlandia; se ha demostrado su existencia en muchas aguas minerales. En el reino vegetal se le halla en los tallos de las gramíneas y de las equisectáceas. Existe en el organismo animal, hallándose en los huesos, sobre todo en los dientes, en la sangre, en la orina, en la leche, etc. Según Wilson y Nicklés, el fluor es uno de los cuerpos más repartidos en la naturaleza.

95. Propiedades físicas y químicas.—Es gaseoso, se liquida a—185° a la presión ordinaria; incoloro, pero observado en capas de medio metro de espesor o líquido, aparece de color ligeramente amarillo verdoso, de olor penetrante muy desagradable; su densidad referida al aire es de 1,265 y con relación al hidrógeno 19.

Su energía química es tal, que ataca rápidamente a casi todos los cuerpos inorgánicos y orgánicos. Se combina con el hidrógeno produciendo una detonación aun en la obscuridad; para formar el ácido fluorhídrico, descompone el agua, y esta propiedad impidió durante mucho tiempo su obtención, pues bastaba un indicio de

aquella para que se obtuviera ácido fluorhídrico, que atacaba a todas las vasijas en que se preparaba. Algunas substancias orgánicas, como el alcohol, la bencina, etc., arden en presencia del fluor.

96. Obtención del fluor.—El procedimiento que ha servido a Moissan para aislar este cuerpo, consiste en someter a la electrolisis el ácido fluorhídrico anhidro, adicionado de fluoruro potásico para hacerle conductor de la corriente eléctrica.

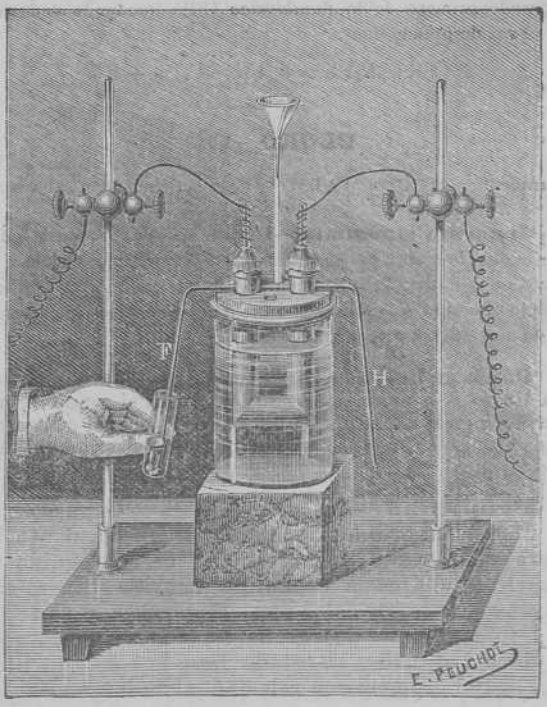


Fig. 23.—Aparato de Moissan para aislar el fluor.

El aparato que empleó se compone (fig. 23) de un tubo de platino en forma de U con dos tubos F y H de desprendimiento, también de platino, cerrado aquél con tapones de espato-flour, por los que atraviesan los electrodos de platino (el positivo con 10 o/o de iridio). En el tubo en U se coloca el ácido fluorhídrico anhidro que se enfría a —50° por medio del cloruro de metilo; la corriente eléctrica la pro-

dujo por 20 pares Bunsen, modelo grande, dispuestos en serie, que dan de 3 a 4 litros por hora. El fluor se desprende por el tubo correspondiente al polo positivo.

Puede prepararse también el fluor por este mismo procedimiento, pero con un aparato de cobre, que se recubre interior e instantáneamente de fluoruro de cobre, que lo hace inatacable.

Moissan ha demostrado también que el fluor puede recogerse en vasijas de vidrio bien secas.

Brauner (1894) ha obtenido el fluor por un procedimiento químico, que consiste en calentar a 230° el triple fluoruro de hidrógeno, potasio y plomo (FH, 3(FK), F_4Pb), desprende primero ácido fluorhídrico (FH), quedando reducido a 3(FK) F_4Pb que a su vez desprende fluor:

$$3\,(FK),\ F_4Pb = 3\,(FK),\ F_2Pb + 2\,F.$$

CLORO.—Cl.

Peso atómico..... Cl = 35,46. Peso molecular..... Cl_2 = 70,92.

97. Historia y sinonimia.—Descubierto en 1774 por el químico sueco Scheele, que le dió el nombre de *ácido marino diflogisticado;* Thénard, en Francia (1809), y Davy, en Inglaterra (1810), demostraron que era cuerpo simple, pues esto fué al principio discutido, dándole el nombre de *clorina*, que Ampere sustituyó por el de *cloro*, de una palabra griega que significa *verde*.

98. Cómo se halla en la naturaleza.—No se ha demostrado que exista libre; se le encuentra combinado en el reino mineral y en el orgánico formando cloruros, como el de sodio (sal común o sal marina) que es el más abundante, el de potasio (silvina), el magnésico potásico (carnalita), etc.

99. Propiedades físicas.—El cloro es gaseoso a la temperatura y presión ordinarias, pero a — 50° o a 6 atmósferas y temperatura de 0°, se liquida; a — 102° ha conseguido Olzewski transformarle en una masa cristalina amarilla. En el estado gaseoso es transparente, de color amarillo verdoso y amarillo obscuro si está líquido; de olor desagradable, sofocante y característico; tiene por densidad 2,45 y en estado líquido 1,33; un litro de gas cloro pesa 3,168 gramos; con relación al hidrógeno su densidad es 35,37.

Se disuelve bastante en agua; su mayor coeficiente de solubilidad es a + 8° a los que un volumen de agua puede disolver hasta 3,04 volúmenes de gas cloro; la disolución tiene el color y olor del gas y recibe el nombre de *agua de cloro;* se cree que en ella se produce el equilibrio siguiente:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows ClH + ClOH$$

absorben

El calor, la luz y la electricidad aumentan su energía química; sometido a 1400° su densidad disminuye (2,05) lo que indica que experimenta una disolución parcial de sus moléculas en átomos libres. Según Draper, cuando se le somete durante algún tiempo a la acción de los rayos solares (*cloro soleado*) adquiere la propiedad de unirse con otros cuerpos, en condiciones que no lo hacía antes. Según las investigaciones fotoquímicas de Bunsen y Roscöe, esta afirmación no es exacta.

100. Propiedades químicas —El cloro es muy electro-negativo, *oxidante* y *comburente*. Esta última propiedad se demuestra por varios experimentos:

Fig. 24.
Combustión del arsénico en el cloro.

Si se introduce en un frasco lleno de cloro bien seco, un trozo de fósforo, éste arde, porque se combina con aquél para formar cloruro de fósforo; también arden el arsénico, el antimonio, etc., cuando se les deja caer reducidos a polvo muy fino (figura 24) 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 en un frasco lleno de cloro bien seco una espiral de alambre delgado de dicho metal, en cuyo extremo se coloca un trozo de pan de oro, para iniciar la reacción, o bien se calienta dicha extremidad antes de introducirla en el cloro.

Si se introduce una cerilla encendida en una probeta llena de cloro, la llama disminuye de volumen, toma color verde en su base, se hace fuliginosa y se apaga; en estas condiciones el cloro no es comburente.

No sirve para la respiración; cuando se le respira, aunque sea en poca cantidad, produce gran opresión en el aparato respiratorio, después sobreviene tos muy violenta, se arroja sangre si se continúa respirándole, y sus efectos pueden ser mortales; debe manejársele con precaución. Estos efectos desaparecen respirando aire puro y bebiendo leche o agua con almidón.

El cloro es muy enérgico en sus acciones químicas; se combina directamente con todos los cuerpos simples, excepto con el oxígeno, nitrógeno y gases nobles; su acción sobre el *hidrógeno* libre o

combinado es una de las más importantes, porque la 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 dejándolos en la obscuridad, no se combinan; a la luz difusa se unen con lentitud; expuestos a los rayos solares se combinan con explosión, por lo que es preciso hacer el experimiento con algunas precauciones; la llama del sulfuro de carbono ardiendo en el peróxido de nitrógeno o de una chispa eléctrica, pueden también producir la combinación de los dos gases; en todos estos casos se forma *ácido clorhídrico*. Cuando actúa sobre substancias 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 substancias orgánicas vegetales y animales, decolora muchas materias colorantes y es un desinfectante enérgico y útil en la práctica.

Fig. 25.—Tubo de Faraday.

Algunas veces, al reaccionar sobre las substancias hidrogenadas, se emplea o *sustituye* al hidrógeno átomo por átomo, produciendo derivados clorados, como sucede con el ácido acético. El estudio de estas sustituciones tiene gran importancia en Química. Ataca al mercurio.

101. Hidrato de cloro.—Cuando se somete la disolución saturada de cloro en agua a una temperatura de 0°, se forman cristales octaédricos, amarillos *(hidrato de cloro)*, cuya composición es $Cl_2\,10H_2O$ o $Cl_2 8H_2$ según Rozeboom, que sirvieron a Faraday para liquidar el cloro.

Para ello les desecó rápidamente y les colocó en el extremo cerrado de un tubo de vidrio de paredes resistentes (fig. 25); cerrándole después a la lámpara y calentando el extremo donde está el hidrato de cloro hasta 30°, éste se desdobla en cloro, del que una parte se liquida por la presión que el mismo ejerce, y agua que queda sobre el cloro líquido; si al mismo tiempo se enfría el otro extremo con hielo y sal, el cloro destila y se condensa en él.

102. 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 emplea el cloruro de sodio *(sal común)* por ser el más abundante en la naturaleza y por lo tanto más barato:

$$2\,ClNa' + MnO_2 + 2SO_4H_2 = SO_4Na'_2 + SO_4Mn'' + 2H_2O + 2Cl.$$

cloruro de sodio. — bióxido de manganeso. — ácido sulfúrico. — sulfato sódico. — sulfato manganoso. — agua. — cloro.

La operación se practica en un matraz, en el que se pone la mezcla de cloruro sódico y bióxido de manganeso (*manganesa*); por el tubo de seguridad ajustado a la boca de aquél se introduce el ácido sulfúrico; el gas se hace pasar por un frasco lavador de tres bocas y después por una probeta que contenga fragmentos de cloruro cálcico para desecarle; se le recoge en frascos llenos de aire, porque siendo soluble en agua y atacando al mercurio, no se le puede recoger ni en la cuba hidroneumática, ni en la hidrargironeumática. La propiedad de tener color y de ser más denso que el aire permite apreciar cuándo están llenos de cloro los frascos

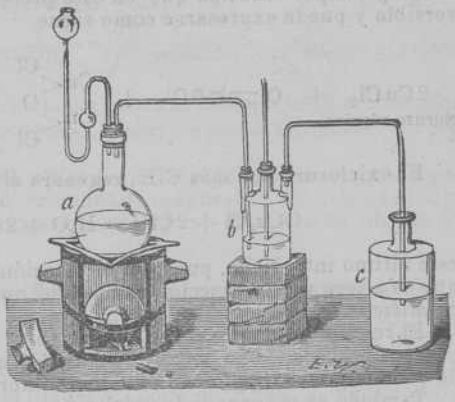


Fig. 26.—Preparación del agua de cloro

Si se desea obtener agua de cloro se prescinde de la desecación por el cloruro cálcico y se lleva el tubo de desprendimiento a un frasco c (fig. 26), en donde se coloca el agua que lo ha de disolver y a la temperatura de 8° que es la más favorable; el agua de cloro debe conservarse en frascos obscuros para evitar que la luz desplace el equilibrio de que antes se habló hacia la derecha.

Por el ácido clorhídrico y la manganesa. (Procedimiento de Scheele).—También puede obtenerse en el mismo aparato, de la acción del ácido clorhídrico sobre el bióxido de manganeso, lo que resulta más económico.

$$6ClH.3H_2 + MnO_2 = Cl_2Mn'' + 14H_2O + 2Cl.$$

ác. clorhídrico. — cloruro manganoso.

En esta reacción se produce primero un *tetracloruro de manganeso* (Cl_4Mn), que después se desdobla en $Cl_2Mn + Cl_2$.

Procedimientos industriales.—La industria del cloro es una de las más importantes, por las grandes cantidades de este cuerpo que, ya libre, ya formando los cloruros descolorantes y desinfectantes, se consumen. El procedimiento más empleado en la industria es el mismo de Scheele.

Varían los medios que se siguen para regenerar el bióxido de manganeso, utilizando el cloruro manganoso, residuo de la reacción que produce el cloro, siendo el de *Weldon* el más empleado.

El procedimiento industrial de *Deacon* está fundado en la acción del oxígeno del aire sobre el ácido clorhídrico, en presencia del sulfato cúprico, que se transforma en parte en cloruro cúprico y después en oxicloruro.

La principal reacción que en este procedimiento se verifica es reversible y puede expresarse como sigue.

$$2\,CuCl_2 + O \rightleftarrows 2Cl + \begin{matrix} Cu<Cl \\ Cu<Cl \end{matrix} O$$

cloruro cúprico. (oxicloruro de cobre).

El oxicloruro con más ClH, regenera el Cl_2Cu:

$$OCu_2Cl + 2ClH = H_2O + 2CuCl_2;$$

este último interviene, pues, en la reacción regenerándose en seguida que se altera y esta reacción es por ello un buen ejemplo de *acciones catalíticas.*

El rendimiento máximo se obtiene entre 450° y 460 o en presencia de cuerpos porosos, como trozos de ladrillo, que aumentan la superficie de contacto del oxígeno con el cloruro cúprico que los impregna.

También se prepara industrialmente el cloro por electrolisis de una disolución concentrada de cloruro sódico. El cloro se desprende en el ánodo que es de grafito, de carbón comprimido o de óxido de hierro, mientras que el cátodo que es de hierro y está separado del anterior por un diafragma poroso, va a parar el *sodio*, que forma en contacto del agua hidróxido de sodio (sosa caústica) e hidrógeno.

J. B. Hannay ha ideado (1891) un aparato para fabricar en grande, conservar y transportar el cloro líquido.

103. Aplicaciones del cloro —En los laboratorios de Química se emplea con mucha frecuencia como oxidante y como clorurante, ya en estado de gas, ya disuelto en agua; en Medicina, como desinfectante por la propiedad de destruir los miasmas que impurifican la atmósfera de ciertas localidades; recientemente se ha propuesto para esterilizar las aguas potables de las grandes poblaciones; en Toxicología, para descomponer los materiales orgánicos que impiden la investigación de algunas substancias venenosas. Ciertas industrias consumen grandes cantidades de cloro para obtener bromo; para fabricar el ácido cloracético, base de la *síntesis del añil.* (La Badische Anilin und Soda Fabrik, consumía con este fin en 1900, más de un millón de kilogramos); durante la guerra europea, se consumieron enormes cantidades para preparar gas, fosgeno Cl_2CO y derivados orgánicos clorados que constituían los tristemente célebres *gases asfisiantes*; para la preparación de clorobenzano que se utiliza en la fabricación de explosivos y de ciertos colorantes; por su propiedad deseolorante, también se consumen enormes cantidades y con este fin se

utiliza el cloro líquido, que circula en el comercio, en cilindros de acero, y también el cloro que fácilmente pueden desprender los hipocloritos, por lo que se emplea en la fabricación de estas sales, y sobre todo en la del compuesto $Ca <^{Cl}_{OCl}$ (cloruro hipoclorito cálcico) o *cloruro de cal* que es el más utilizado con aquel objeto.

BROMO.—Br.

Peso atómico..... Br. = 79.92 (80). Peso molecular..... $Br_2 = 159{,}8$ (160)

104. Historia.—Descubierto por Balard en 1826, que le dió el nombre de *bromo* (de una palabra griega que significa *fetidez*) por su olor repugnante.

105. Estado natural.—Existe en el agua del mar y en algunas aguas salinas, formando bromuro de magnesio y de sodio; se halla en las plantas marinas, en las esponjas y en el aceite de hígado de bacalao.

106. Propiedades físicas.—Es el único metaloide líquido que hoy se conoce a la temperatura ordinaria; de color rojo obscuro mirado por reflexión y rojo granate cuando se le mira al través de dos placas de vidrio; olor muy desagradable e irritante; su densidad 0° es 3,1872; se disuelve poco en agua: 1 volumen de bromo en 33 de agua; esta disolución tiene el color, olor y demás propiedades del bromo, pero más débiles; a 0° deja depositar un hidrato cristalino ($Br_2 10H_2O$) y actúa sobre ella la luz como sobre el agua el 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.

Sometido a descensos de temperatura se solidifica el bromo en una masa cristalina muy frágil, de color gris, parecida a la plombagina, que se funde a — 7° (Ramsay); se volatiliza a la temperatura ordinaria, pero no hierve hasta los 63°, transformándose en un vapor amarillo rojizo, cuya densidad es 5,54, y referida al hidrógeno 79,75; esta densidad disminuye hasta ser 4,4 a una temperatura muy elevada, sin duda, por disociación de sus moléculas.

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

Tiene afinidad para el hidrógeno, pero no tanta como el cloro, actuando con menos energía que éste sobre las substancias hidrogenadas, combinándose volumen a volumen con el *hidrógeno* forma el *ácido bromhídrico*, desarrollando 13,5 calorías, forma también compuestos bromados por sustitución y es descolorante, oxidante y desinfectante. Se combina con el cloro directamente, formando *cloruro de bromo*.

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

$$2BrK + MnO_2 + 2SO_4H_2 = SO_4K_2 + SO_4Mn'' + 2H_2O + 2Br$$

bromuro potásico. — sulfato potásico. — sulfato manganoso. — bromo.

El aparato que se emplea (fig. 27) consta de una retorta de vidrio, en la que se colocan los cuerpos que han de reaccionar, y de un recipiente bitubulado que se enfría por un chorro de agua, en el que se condensan los vapores de bromo. Este cuerpo debe conservarse en frascos bien cerrados, poniendo sobre él una capa de agua o de ácido sulfúrico, para evitar su evaporación.

Industrialmente, se extrae de las sales de Stanfurt, que lo contienen disueltas y tratadas por el cloro, que lo pone en libertad.

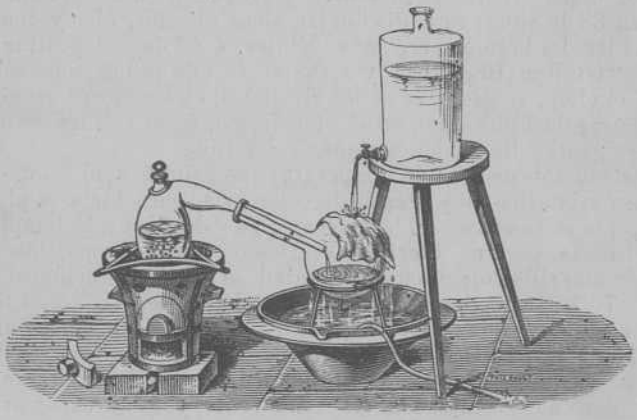


Fig. 27.—Obtención del bromo.

109. Aplicaciones.—En Química se emplea para la preparación de algunos cuerpos, ya por sustitución, ya por doble descomposición y como oxidante enérgico para disolver el oro y separarlo del platino y la plata; en Medicina se usa

raras veces el bromo libre, pero mucho sus compuestos; en la fabricación de colores artificiales, como la *eosina* (fluoresceína tetrabromada) se consumen grandes cantidades de bromo.

YODO.—I

Peso del átomo ... I = 126,92 (127). Peso de la molécula ... I_2 = 253,84 (254).

110. Historia y sinonimia.—Courtois descubrió este cuerpo casualmente en 1811, 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.

111. Cómo se halla en la naturaleza.—No se halla libre en la naturaleza; se encuentra en combinación con algunos metales, formando yoduros, de los que unos, como los del 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 % de yodo en estado de yoduro y yodato sódicos. En el reino orgánico se le halla también en los seres que viven en las aguas que llevan en disolución yoduros, en las cenizas de las esponjas y de ciertos moluscos y en el aceite de hígado de bacalao. También ha sido hallado en la secreción de la glándula *tiroides* en el producto denominado *tiroidina*.

112. Propiedades físicas.—Es sólido, quebradizo, cristaliza unas veces en láminas o escamas romboidales y otras en octaedros muy agudos, correspondientes al sistema romboidal; su color es gris metálico con lustre acerado, semejante a 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; su sabor es acerbo; es casi opaco; sin embargo, en láminas muy delgadas es algo traslúcido, dejando pasar rayos violetas; su densidad es 4,95.

Una parte de yodo necesita 6000 partes de agua para disolverse, tomando el líquido color pardo poco intenso, pero por enfriamiento no se forma el hidrato de yodo; es mucho más soluble en el alcohol, en el éter, en ciertos carburos de hidrógeno, como la bencina, en el cloroformo y en el sulfuro de carbono; de estas disoluciones unas tienen coloración roja y otras amatista, debido a que en las disoluciones rojas se halla el yodo combinado directamente con el disolvente, y en las violadas se trata de verdaderas disoluciones de yodo; se disuelve también en las disoluciones de ciertos yoduros, como el potásico, y en las de ácido yodhídrico.

El yodo emite vapores violados aun a la temperatura ordinaria, que se hacen casi incoloros a 1300° (Salet); a 114° se funde produciendo un líquido obscuro que hierve a 186°, dando vapores de hermoso color violado, a los que debe su nombre, cuya densidad es 8,716 y referida al hidrógeno 125,86; esta densidad disminuye casi hasta una mitad a temperatura elevada.

113. Propiedades químicas.—El yodo es electro negativo, si bien menos que el cloro y el bromo, y oxidante; sus afinidades son las mismas que las de éstos, pero menos enérgicas, excepto para los cuerpos más electro-negativos que él; es comburente; en su vapor arden algunos cuerpos, como el fósforo y antimonio, pero una cerilla encendida se apaga al introducirla en aquél; es irrespirable y venenoso; tiñe de amarillo rojizo la piel y otros tejidos, desorganizándolos cuando se prolonga el contacto con ellos. No se combina con el hidrógeno sino en presencia de la esponja de platino; se combina directamente con el cloro y bromo y con otros muchos cuerpos simples; sustituye generalmente; por medios indirectos, al hidrógeno de las substancias orgánicas, dando los derivados correspondientes; su poder descolorante es débil.

Es de gran importancia en análisis química la reacción que tiene lugar entre el yodo y el hiposulfito o thiosulfato sódico que se utiliza para medirlo:

$$2SO_3{<}^{O\,Na}_{S\,Na} + I_2 = 2I\,Na + S_4O_6{<}^{O\,Na}_{O\,Na}$$

hiposulfito sódico. — yoduro sódico. — tetrationato sódico.

Por efecto de ella, cualquiera de las soluciones coloreadas por el yodo, de que antes se habló, se decolora totalmente al añadirle una suficiente cantidad de hiposulfito.

El engrudo de almidón toma color azul obscuro con el yodo, porque se forma un compuesto denominado yoduro de almidón, coloración que desaparece a 100° y reaparece por enfriamiento, aunque menos intensa, y siempre que la referida temperatura no se haya prolongando durante mucho tiempo. Para explicar este hecho se han emitido varias hipótesis; se admite que el yoduro de almidón se disocia por el calor y vuelve a formarse por enfriamiento.

114. Obtención del yodo.—Se obtiene por el método general, tratando un yoduro metálico, que suele ser el de potasio o el de sodio, por bióxido de manganeso y ácido sulfúrico:

$$2IK + MnO_2 + 2SO_4H_2 = SO_4K_2 + SO_4Mn + 2H_2O + I_2$$

yoduro potásico. — yodo.

Puede servir para esta obtención el mismo aparato (fig. 27) que para la del bromo; el yodo que se deposita en el recipiente se sublima de nuevo, desecando los cristales sobre fragmentos de bizcocho de porcelana o sobre ladrillos.

En la industria se extrae el yodo que contienen los nitratos sódicos impuros del Perú y de Chile, tratando sus disoluciones primero por gas sulfuroso, para transformar el yodato sódico en yoduro, y después por la cantidad necesaria de cloro para descomponer este yoduro y el que ya contenía el nitrato; el yodo que se deposita se le sublima en retortas de barro CC (fig. 28) colocadas en baño de arena B; los vapores se condensan en recipientes AA, que tiene un falso fondo, donde cristalizan.

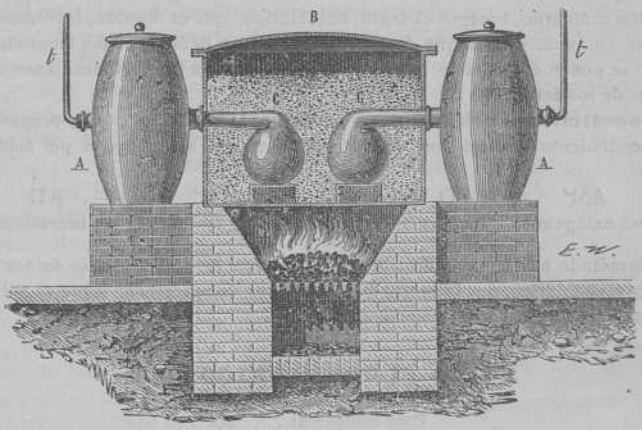


Fig 28.—Purificación del yodo por sublimación.

115. Aplicaciones.—Se emplea en Química como reactivo, principalmente por su poder oxidante, siendo de una aplicación muy general en el análisis la *yodometría;* en Medicina es uno de los agentes terapéuticos de más valor; la industria consume grandes cantidades de yodo para fabricar productos yodados que se emplean en farmacia, en fotografía y en la industria de los colorantes.

HIDRÁCIDOS

116. Combinaciones hidrogenadas de los halógenos; hidrácidos.—El hidrógeno se combina con los cuerpos halógenos, formando con cada uno de ellos un solo compuesto de un átomo o un volumen del halógeno con otro de hidrógeno, de cuyo hecho se deduce que aquellos son *monovalentes.* La serie de estos compuestos es la siguiente:

FH =	**ácido fluorhídrico**	o *fluórido hídrico.*
ClH =	„ **clorhídrico**	o *clórido hídrico.*
BrH =	„ **bromhídrico**	o *brómido hídrico.*
IH =	„ **yodhídrico**	o *yódico hídrico.*

Estos cuatro cuerpos, como indica su nombre, son *hidrácidos;* enrojecen fuertemente las tinturas azules vegetales, neutralizan las bases formando la sal halógena correspondiente, que también puede resultar de la sustitución de su hidrógeno por los radicales metálicos, y son *monobásicos.* Si el metal que sustituye a su hidrógeno tiene una dinamicidad superior a uno, necesitan reunirse tantas moléculas del hidrácido como unidades tenga aquélla, según ha podido verse en la obtención del hidrógeno por medio del cinc y del ácido clorhídrico. Son gaseosos a la temperatura y presión ordinarias, excepto el ácido fluorhídrico, que es líquido, incoloros, muy solubles en 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 caracteres de los ácidos (**71**).

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

$$\underset{\text{sal halógena.}}{AM'} + \underset{\text{ácido sulfúrico.}}{SO_4H_2} = \underset{\text{sulfato del metal M'.}}{SO_4HM'} + \underset{\text{hidrácido.}}{AH}$$

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

ACIDO FLUORHIDRICO.—FH.

Peso molecular . . . 20.

117. 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 (*fluórico o phtórico*), pero creyó que contenía oxígeno. En 1810 Ampere demostró que el ácido fluorhídrico anhidro está formado por la unión del fluor y del hidrógeno.

118. Propiedades físicas.—El ácido fluorhídrico anhidro es líquido muy movible, incoloro y de sabor quemante insoportable; su densidad es 9,988; vertido sobre agua produce un ruido como el de un hierro al rojo, debido a la gran avidez que tiene para aquélla, a lo que se debe que dé humos blancos muy espesos en el aire húmedo; al disolverse en agua produce 11,8 calorías; se solidifica a —10°,5 en una masa cristalina transparente, que se funde a —92°,5; hierve a + 19°,4 transformándose en un vapor incoloro y diáfano cuando está bien seco, cuya densidad es 0,693 y 10 referida al hidrógeno. La electridad le descompone en fluor e hidrógeno. La disolución acuosa más concentrada de ácido fluorhídrico tiene caracteres muy parecidos a los del ácido en estado líquido; su densidad es 1,06, hierve entre + 15° y + 30° y no se solidifica a —40°;

vertida sobre agua produce también ruido, desarrolla bastante calor (4,5 calorías) y forma un hidrato de la tórmula FlH,2HO cuya densidad es 1,15, hierve a 120° y destila sin cambiar de composición.

119. Propiedades químicas.—Es ácido muy enérgico, que ataca a muchos cuerpos inorgánicos y orgánicos. No ataca a los metaloides, hecha excepción del boro y del silicio, pero sí a casi todos los metales, de los que sólo los llamados preciosos resisten a su acción. No es combustible ni respirable, siendo sus vapores deletéreos; producen mucha sofocación, tos 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 difícil curación. Kesler ha propuesto para curarlas, lociones con acetato amónico o con amoníaco cáustico.

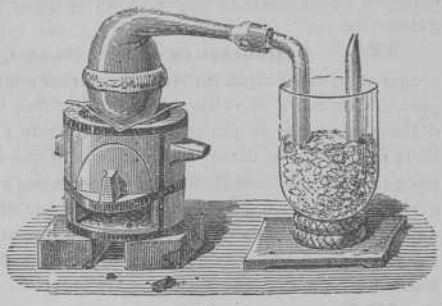


Fig. 29.
Aparato para preparar el ácido fluorhídrico.

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 los principales componentes de aquél, al que transforma en agua y fluoruro de silicio; por eso no pueden emplearse vasijas de vidrio para recoger el ácido fluorhídrico; sus disoluciones se conservan, en efecto, en vasijas de plomo, gutapercha o vidrio interiormente parafinado; no obstante, en estado gaseoso y completamente seco ataca difícilmente al vidrio.

120. 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:

FH,FK	=	FK	+	FH
fluorhidrato de potasio.		fluoruro potásico.		ác. fluorhídrico.

También puede obtenerse este ácido anhidro, calentando algunos fluoruros, como el de plata, en corriente de hidrógeno seco.

El ácido fluorhídrico acuoso se prepara por el procedimiento

general, valiéndose del fluoruro de calcio y del ácido sulfúrico:

$$\underset{\text{fluoruro cálcico.}}{F_2Ca''} + SO_4H_2 = \underset{\text{sulfato cálcico.}}{SO_4Ca''} + 2FH$$

El aparato que se emplea (fig. 29) es una retorta de plomo compuesta de dos partes que ajustan perfectamente, a la que se adapta un recipiente también de plomo en forma de U, que se introduce en una mezcla frigorífica; colocados el fluoruro de calcio en polvo y el ácido sulfúrico en la retorta, ajustadas sus dos mitades y el recipiente, tapando las junturas con 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 bien en la reacción no figura el agua, por este medio nunca se le tiene exento de ella. El ácido así obtenido, que siempre es impuro, se conserva en frascos de plomo o de gutapercha

121. Aplicaciones.—Se emplea en Química analítica para atacar y disgregar algunos silicatos. En Medicina por ser microbicida. Su uso más importante es para grabar sobre el vidrio; al efecto se cubre la superficie de éste con una capa delgada de un barniz que se obtiene fundiendo 4 partes de cera amarilla y una parte de trementina; se dibuja sobre aquélla lo que se desea grabar, de manera que se ponga el vidrio al descubierto; se expone a los vapores de ácido fluorhídrico, si el grabado ha de ser opaco, o se impregna de su disolución si ha de ser transparente, dejándole actuar el tiempo necesario para que ataque al vidrio; después se separa la capa de cera, calentando ligeramente y limpiándole con un lienzo o por medio del alcohol.

122. Fluoruros.—Resultan de la sustitución del hidrógeno del ácido fluorhídrico por los radicales electro-negativos o electro positivos, simples o compuestos. Algunos son gaseosos, como el de boro y el de sicilio; los de los metales alcalinos y de plata se disuelven en agua; los demás son insolubles o poco solubles; estos caracteres les diferencian de los cloruros, bromuros y yoduros, con los que son isomorfos; 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 o *fluóridos* se combinan con los electro-positivos, formando fluoruros dobles de composición bien definida.

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

Se caracterizan porque desprenden ácido fluorhídrico que ataca al vidrio, cuando se les trata por ácido sulfúrico concentrado; 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.

ACIDO CLORHÍDRICO.—ClH.

Peso molecular... 36,46.

123. Historia y sinonimia.—Se cree que Basilio Valentín (siglo XV) fué el primero que conoció este cuerpo. Glauber le desprendió al preparar el sulfato sódico *(sal de Glauber)*. Su conocimiento exacto data del año 1772, en que le estudió Priestley. Davy demostró en 1810 su verdadera composición cualitativa. Ha recibido los nombres de *espíritu de sal, ácido marino, ácido muriático* (de *muria*, salmuera), *ácido hidroclórico, clórido hídrico y ácido clorhídrico.*

124. Cómo se halla en la naturaleza.—Existe libre en los gases que exhalan los volcanes en actividad; disuelto en el agua del río Vinagre, que nace en las inmediaciones de un volcán en la cordillera de los Andes (América del Sur), en la que halló Boussingault 1,217 grm. de ácido clorhídrico por litro, que conocido el caudal de agua de dicho río (34.785 metros cúbicos cada veinticuatro horas), equivale a 42,150 kilogramos de dicho ácido por día. En el jugo gástrico de los mamíferos, y en el producto segregado por las glándulas salivares del *Dolium galea*, se ha demostrado que existe ácido clorhídrico.

125. Propiedades físicas.—Es un gas que a — 80° o a la temperatura de 10° y presión de 40 atmósferas, se transforma en un líquido incoloro, cuya densidad es 1,27; a — 115°,7 se solidifica en una masa cristalina que se funde a — 112°,5. No tiene color, olor sofocante y sabor muy ácido; su densidad es 1,247, y referida al hidrógeno, 18,185; muy soluble en agua, un volumen de ésta a 0° puede disolver 503 volúmenes de este gas y 472 volúmenes a + 10°; esta gran solubilidad, que va acompañada de mucho desarrollo de calor, se demuestra por varios medios.

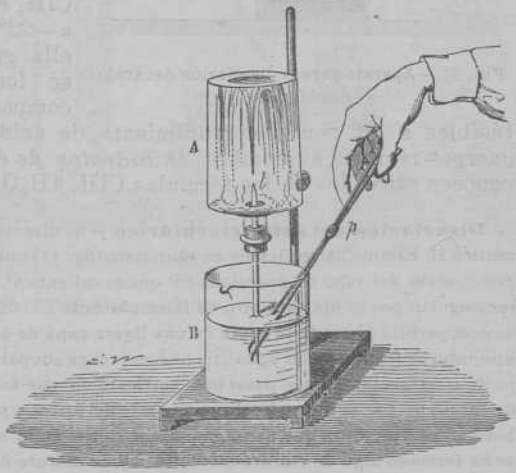


Fig. 30.—Solubilidad del ácido clorhídrico en el agua.

Uno de los experimentos que mejor lo prueban se dispone de la siguiente manera:

Se llena de gas ácido clorhídrico un frasco A (fig. 30), cuya boca se cierra con un tapón atravesado por el tubo de vidrio *t*, uno de cuyos extremos, el que corresponde al interior del frasco, termina en orificio casi capilar; introduciendo el otro en el vaso B que contiene agua teñida con tintura azul de tornasol, y rompiendo con unas pinzas *p* su extremidad cerrada, entra aquélla en el frasco en forma de surtidor, hasta que le llena por completo, tomando color rojo intenso al penetrar en el frasco con lo que se demuestra al mismo tiempo la cualidad de ácido enérgico que tiene este cuerpo, propiedad de que participan sus disoluciones en el agua.

La disolución saturada de ácido clorhídrico marca 24°,5 en el areómetro de Bᵉ, tiene la densidad de 1,21 y corresponde a fórmula $ClH, 3H_2O$; desprende humos al aire, es muy ácida y se congela a —40° en una masa esponjosa; a 110° pierde parte del gas destilando un ácido de 1,1, densidad que corresponde a $ClH, 8H_2O$. Manteniéndola a —22° y haciendo llegar a ella gas ácido clorhídrico, se forman cristales cuya composición es $ClH, 2H_2O$, fusibles a 18° con desprendimiento de ácido clorhídrico. Estos cuerpos reciben el nombre de *hidratos* de este ácido; además se conocen otros dos de las fórmulas $ClH, 4H_2O$ y $ClH, 6H_2O$.

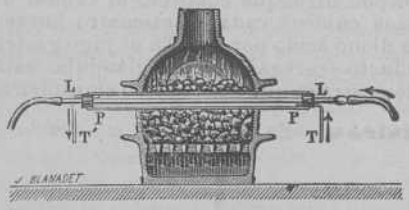


Fig. 31.—Aparato para la disociación del ácido clorhídrico.

Disociación del ácido clorhídrico.—Se disocia a unos 1500°, como lo demostró H. Sainte-Claire Deville en el aparato (fig. 31) que el llamaba *tubo caliente y frío*. Consta del tubo de porcelana PP que se calienta al rojo blanco en un hornillo rectangular, por su eje pasa otro de laton plateado LL de unos 8 mm. de diámetro, cuya superficie plateada se cubre de una ligera capa de mercurio; por el interior de este tubo se hace circular agua fría que mantenga sus paredes a unos 10°; por el espacio intertubular se hace pasar una corriente de gas ácido clorhídrico por medio de los tubos TT; recogiendo el gas que sale del aparato y absorbiendo el ácido clorhídrico, se demuestra que existe hidrógeno libre; en la superficie del tubo de latón se ha formado algo de cloruro mercurioso y de cloruro de plata, a expensas del cloro que ha quedado libre.

La electricidad también le descompone en sus elementos.

126. Propiedades químicas.—Este ácido es muy enérgico, no es comburente ni combustible; una cerilla encendida se

apaga al introducirla en una probeta llena de gas ácido clorhídrico, y éste no arde; no sirve para la respiración, siendo un veneno muy activo lo mismo en estado gaseoso que disuelto en agua; sus efectos pueden contrarrestarse empleando como antídoto lechada de magnesia, y en casos urgentes agua con ceniza.

Es descompuesto por el fluor.

127. Preparación.—Se le prepara por el procedimiento general (**116**), tratando un cloruro por ácido sulfúrico. Siendo el cloruro sódico el más abundante en la naturaleza, se 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:

$$\underset{\text{cloruro sódico.}}{ClNa} + SO_4H_2 = \underset{\text{sulfato ácido de sodio.}}{SO_4HNa} + \underset{\text{ácido clorhídrico.}}{ClH}$$

En los laboratorios suele emplearse también el cloruro amónico en lugar del sódico, porque permite operar en frío, sin más que

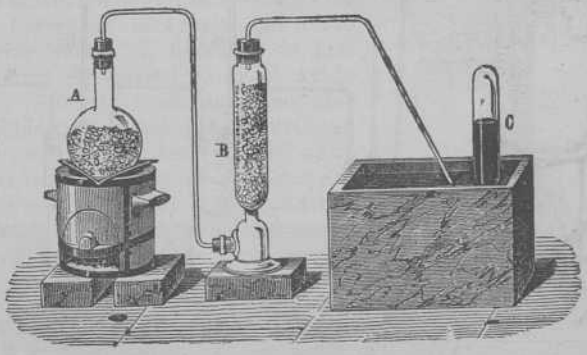


Fig. 32.—Preparación del gas ácido clorhídrico seco.

dejar caer el ácido sulfúrico gota a gota sobre dicha sal; la reacción en este caso es la siguiente:

$$\underset{\text{cloruro amónico.}}{ClNH_4} + SO_4H_2 = \underset{\text{sulfato ácido de amonio.}}{SO_4HNH_4} + ClH.$$

El aparato (fig. 32) se compone del matraz de vidrio A, cerrado con un tapón por el que penetra un tubo que le pone en comunicación con la probeta B de desecar gases, que contiene fragmentos de cloruro cálcico; el gas se recoge en probetas C, colocadas en la *cuba hidrargiro-neumática;* en el matraz se coloca la sal común decrepitada, y mejor aún fundida y en pequeños fragmentos, y sobre ella se

echa el ácido sulfúrico; la reacción comienza en frío, pero después hay que auxiliarla por el calor.

Si se quiere disolver el gas en agua, hay que valerse del aparato de Woulf (figura 33), que se compone del matraz A, en donde se produce el gas por la reacción anterior, cuya boca está cerrada con un tapón en el que ajustan el 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 el frasco lavador pequeño de tres bocas B, en el que se pone un poco de agua destilada; y éste, a su vez, con otros dos mayores C y D, también de tres bocas, que contienen el agua donde se ha de disolver el gas; los *tubos por los que llega éste no deben penetrar más que unas líneas debajo de la superficie de aquélla, porque su disolución es más densa que el agua*

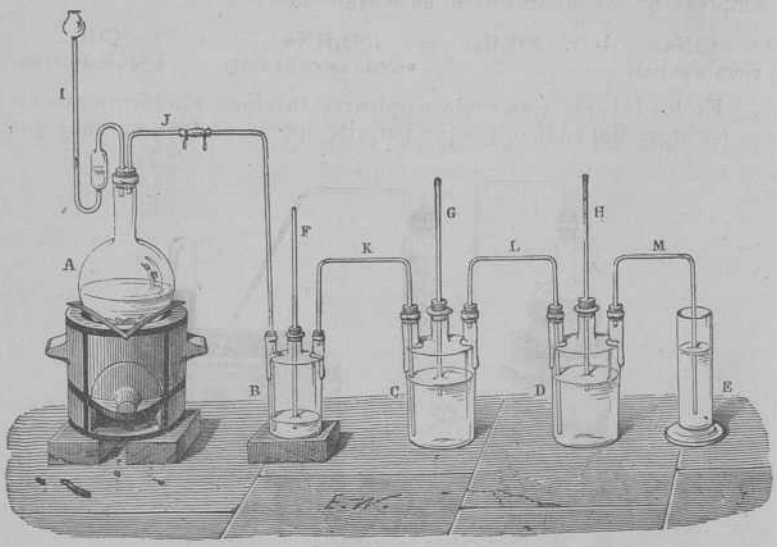


Fig. 33.—Aparato de Woulf para preparar la disolución de ácido clorhídrico en agua.

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 cloruro sódico, produciéndose sulfato neutro de sodio.

$$2ClNa + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2ClH\uparrow$$

En Inglaterra se obtiene industrialmente el ácido clorhídrico haciendo reaccionar a alta temperatura una mezcla de anhídrido

sulfuroso, agua y oxígeno sobre el cloruro sódico; la reacción es la siguiente:

$$ClNa + \underset{\text{gas sulfuroso.}}{SO_2} + H_2O + O = SO_4HNa + ClH.$$

En las fábricas de sosa electrolítica, en que se obtienen cloro e hidrógeno, como productos secundarios, se hace arder a éste último en el seno de aquél, realizándose así la preparación sintética del ácido.

Impurezas del ácido clorhídrico. — Las condiciones en que se prepara industrialmente el ácido clorhídrico dan lugar a 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; anhídrido selenioso, si el ácido sulfúrico contenía selenio; *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 gas. Por eso el ácido clorhídrico del comercio tiene siempre color amarillo, mientras que el puro es completamente incoloro. La purificación del ácido clorhídrico del comercio, por adición de cloruro estannoso, dilución, destilación y redisolución es operación delicada. Resulta más breve prepararle directamente puro en los laboratorios; la industria, no obstante, lo procura también purísimo.

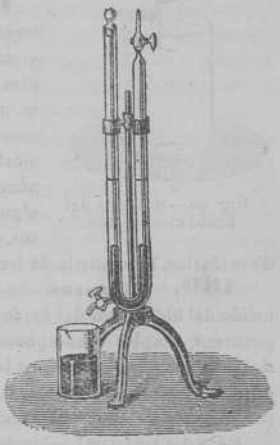


Fig. 34.
Análisis del ácido clorhídrico.

128. Composición del ácido clorhídrico. — Puede determinarse por *análisis* y por *síntesis*.

1.º *Análisis.*—Se practica en un tubo en U (fig. 34), ideado por Hofmann; se le llena de mercurio y se hace pasar a él un cierto volumen de gas clorhídrico seco que se mide por el mercurio desalojado; después se introduce en él una porción de *amalgama de sodio*, dejándola estar algún tiempo; se observa entonces que el volumen gaseoso se ha reducido a la mitad, quedando sólo el hidrógeno.

De aquí se deduce que está formado por la combinación de volúmenes iguales de cloro e hidrógeno, unidos sin condensación.

2.º *Síntesis.*—Para determinar por síntesis la composición del ácido clorhídrico, se emplean, entre otros, los siguientes procedimientos:

Se llena de hidrógeno el matraz de vidrio A (fig 35), cuyo cuello ajusta exactamente a la boca del frasco B de la misma cabida (para lo cual sus cuellos están esmerilados), lleno de gas cloro seco; se deja la mezcla gaseosa a la luz difusa hasta que desaparezca el color del cloro, y después se expone a los rayos solares para terminar la combinación; abriendo el aparato dentro de mercurio, se observa que éste no penetra ni en el frasco ni en el matraz y que no sale nada de gas; éste es absorbido completamente por el agua, lo que demuestra que la combinación se ha efectuado sin contracción y sin dilatación.

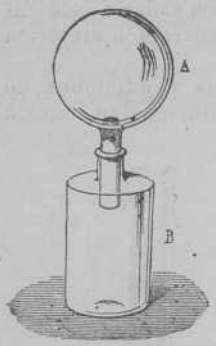


Fig. 35.—Síntesis del ácido clorhídrico.

129. Aplicaciones.—Son muy numerosas e 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 gas, más frecuentemente disuelto en mucha agua constituyendo la limonada clorhídrica: la industria y las artes le emplean en gran número de casos, tales como la fabricación del cloro, de algunos cloruros, la extracción de la gelatina de los huesos, para limpiar las superficies de algunos metales antes de soldarlos, la industria de los colorantes y la tintorería, etc., etc.

130. Cloruros—Se da este nombre a los cuerpos resultantes de la sustitución del hidrógeno del ácido clorhídrico por radicales electro-negativos o electro-positivos, simples o compuestos; los electro-negativos se llaman *clóridos*. Si el hidrógeno es reemplazado por los metales, resultan los *cloruros metálicos*, que corresponden al grupo de las sales halógenas y a ellos más principalmente se refieren las propiedades y caracteres generales que se van a exponer.

Estado natural.—Muchos se hallan en la naturaleza, como los de sodio, potasio, magnesio plata, etc.; otros son artificiales.

Propiedades.—Son casi todos sólidos, hay algunos líquidos: solubles en agua, excepto los cloruros de *plata*, *mercurioso*, *plomo* y *talio;* de los obtenidos por vía seca algunos son también insolubles, como el *cloruro crómico;* pocos se disuelven en el alchohol y en los demás disolventes neutros. Casi todos son fusibles y volátiles; les hay que se descomponen por la acción del calor, separándose parte o todo su cloro: 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, descompone parcial o totalmente algunos cloruros, dando origen a un compuesto menos clorurado o a la separación completa del metal; esta acción se verifica generalmente a temperatura elevada, en el mismo aparato que se emplea para reducir los óxidos por el hidrógeno (véanse *Oxidos metálicos*). El fluor descompone a los cloruros y el cloro

actúa sobre algunos, produciendo compuestos más clorurados, como sucede con e ferroso, estannoso, etc.

Los cloruros de los metales alcalinos se combinan con los de los metales propiamente dichos (plomo, oro, platino, etc.), formando *cloruros dobles*. La relación molecular en que se verifican estas combinaciones ha sido formulada por Ira Remsen en la siguiente ley: *el número de moléculas de un cloruro alcalino que se combinan con una molécula de otro cloruro metálico para formar un cloruro doble, nunca es mayor, sino generalmente menor que el número de átomos de cloro que contiene el cloruro metálico.*

Preparación.—Se preparan por combinación directa del cloro con el radical *(cloruros de fósforo, cloruro férrico)*; por la acción del cloro a temperatura elevada sobre algunos óxidos y carbonatos; por la del ácido clorhídrico sobre los metales, los óxidos, los sulfuros, los carbonatos, etc , *cloruros estannoso, manganoso, cálcico)*; por la acción de los vapores de cloruro de azufre o cloruro de carbono a temperatura elevada sobre los óxidos metálicos; atacando por agua regia ciertos metales como el oro, el platino, etc.: haciendo actuar el carbón y el cloro simultáneamente a temperatura alta sobre algunos óxidos *(cloruro crómico)*; los insolubles por precipitación (*cloruros de plata, mercurioso, de plomo y de talio)*.

Reactivos—Se caracterizan por bastantes reacciones, muchas de las cuales, son propias del *ión-cloro*, y son comunes, por tanto, al ácido clorhídrico: tratándoles por *bióxido de manganeso* y *ácido sulfúrico* desprenden cloro (**102**; con el *ácido sulfúrico* desprenden ácido clorhídrico; mezclados con *bicromato potásico* y *ácido sulfúrico* y calentando desprenden vapores rojos intensos de ácido clorocrómico, que se condensan en un líquido de color rojo parecido al del bromo, pero que recogido en amoníaco lo tiñe de amarillo, (por formarse cromato), en vez de quedar incoloro como sucedería de ser este otro metaloide el recogido en la misma forma; con las *sales solubles de plata*, dan los cloruros solubles precipitado blanco en forma de grumos parecidos a los que forman la leche cuando se corta, cuyo precipitado es insoluble en el ácido nítrico, muy soluble en el amoníaco, en el hiposulfito sódico y en los cianuros alcalinos y se ennegrece por la acción de la luz; precipitan con las *sales mercuriosas*, y el precipitado es también blanco cuajoso y se vuelve negro añadiendo amoníaco: con las *sales de plomo* y las *de talio* dan los cloruros precipitados blancos pulverulentos.

ACIDO BROMHÍDRICO.—BrH.

Peso molecular . . . 80,92.

131. Historia y sinonimia.—Descubierto por Balard, se le conoce con los nombres de *ácido hidrobrómico* y de *brómido hídrico*.

132. Propiedades físicas y químicas.—Este cuerpo que no existe libre en la naturaleza, es gaseoso, se liquída a—69° y se solidifica a—73°; incoloro, de olor sofocante y sabor ácido intenso; es 2,798 más denso que el aire y 40,46 que el hidrógeno;

muy soluble en agua (a + 10° un volumen de ésta disuelve 600 de ácido bromhídrico), al disolverse desarrolla, como el clorhídrico, bastante calor, porque forma varios *hidratos;* su disolución es incolora y da humos al aire si está concentrada; el calor le disocia a 1000°

Es electro-negativo, aunque menos que el ácido clorhídrico; no es comburente ni combustible y no sirve para la respiración, siendo peligroso respirarle; es ácido enérgico y monobásico que forma muchos derivados por sustitución de su hidrógeno. El fluor y el cloro le descomponen dejando bromo en libertad; cuando actúa un exceso de cloro se forma cloruro de bromo; descompone los cloruros desprendiendo ácido clorhídrico.

133. Preparación.—Puede formarse este cuerpo por el procedimiento de Newth (1892) 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 rojo por una corriente eléctrica.

No puede emplearse para obtenerle el procedimiento general, porque el ácido bromhídrico reacciona sobre el sulfúrico, formando agua y gas sulfuroso (SO_2) y quedando bromo libre, según indican las reacciones siguientes:

1.ª $BrK + SO_4H_2 = SO_4HK + BrH$

bromuro potásico. — sulfato ácido de potasio. — ác. bromhídrico

2.ª $2BrH + SO_4H_2 = 2H_2O + SO_2 + Br_2$

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.*

$Br_3Ph + 3H_2O = PhO_3H_3 + 3BrH$

tribromuro de fósforo. — agua. — ácido fosforoso. — ác. bromhídrico.

El aparato que se emplea está formado por un matraz de vidrio, en el que se ponen fósforo amorfo (cuya acción sobre el bromo es menos enérgica que la del fósforo ordinario) y agua; a la boca de aquél se ajustan un tubo con llave (fig. 86), que sirve para hacer caer el bromo gota a gota sobre el fósforo, y otro de desprendimiento que llega hasta el fondo de frascos llenos de aire, en los que se recoge el ácido bromhídrico desalojando al aire.

Puede prepararse también por la acción del bromo sobre la parafina a 180°, sobre el antraceno, la naftalina y otros cuerpos análogos.

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

Muy análogos a los cloruros por su composición y sus propiedades, difieren, sin embargo, en que resisten menos la acción del calor. Son insolubles en agua los de *plata*, *mercurioso*, *plomo*, *talio*, *paladio* y *cuproso:* el alcohol disuelve algunos. El hidrógeno les descompone a temperatura elevada con más facilidad que a los cloruros correspondientes; el cloro desaloja al bromo de los bromuros dejándole en libertad; el ácido clorhídrico les ataca formando cloruros desprendiéndose ácido bromhídrico. Forman bromuros dobles, uniéndose unos con otros en las mismas condiciones que los cloruros.

Fig. 36.

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

Se caracterizan por algunas reacciones importantes; con *bióxido de manganeso* y *ácido sulfúrico*, o sólo con este ácido desprenden bromo, que se reconoce por su color y su olor fétido; con el *agua de cloro*, no empleada con exceso, dejan libre el bromo, que tiñe de color rojizo el agua, se disuelve en éter, en el cloroformo y en el sulfuro de carbono, tiñéndolos de color rojo pardo más o menos intenso, y da con el engrudo de almidón coloración amarilla; las disoluciones de los solubles dan precipitados con las *sales solubles de los metales cuyos bromuros son insolubles*, siendo el de bromuro argéntico en grumos blancos ligeramente amarillentos, se ennegrece por la acción de la luz y algo soluble en amoníaco.

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

ÁCIDO YODHÍDRICO. —IH.

Peso molecular . . . 127,92.

135. Historia y sinonimia.—El primero que le preparó fué Gay-Lussac (1814); recibe también los nombres de *ácido hidroyódico* y de *yódido hídrico*.

136. Propiedades físicas y químicas.—Este cuerpo, que no se le ha hallado libre en la naturaleza, es gaseoso; Faraday consiguió liquidarlo por la acción combinada del frío y de un aumento de presión; a — 55° se solidifica; es incoloro, de olor sofocante y sabor ácido y amargo; su densidad 4,373, y referida al hidrógeno 63,13; es muy soluble en agua, un volumen de ésta a + 10° disuelve 125 volúmenes de ácido yodhídrico, la disolución tiene las propiedades del gas, es incolora, da humos blancos al aire, siendo su densidad a la mayor concentración 1,67; destila

a + 125°, dando un líquido de la fórmula $(IH)_2\ 11\,H)_2O$; esta disolución se altera con facilidad separándose el yodo del hidrógeno y tomando color obscuro, por lo que es difícil tenerla completamente incolora.

El ácido yodhídrico es descompuesto en sus dos elementos por el calor, la luz y la electricidad; la disociación de este gas constituye un buen ejemplo de equilibrio químico.

Es electro-negativo; se forma con absorción de calor siendo, por lo tanto, muy inestable; por esta razón funciona como reductor enérgico, desdoblándose en yodo e hidrógeno, habiéndosele utilizado como hidrogenante en algunas reacciones, apaga los cuerpos en ignición, y él no arde, no sirve para la respiración, siendo muy deletéreo. Es ácido monobásico menos enérgico que los anteriores, y da los mismos derivados que estos. El fluor, cloro y bromo le descomponen dejando yodo en libertad, que puede combinarse con aquellos tres cuerpos cuando están en exceso. Ataca al mercurio.

137. Preparación.—El vapor de yodo y el hidrógeno se combinan y forman ácido yodhídrico, haciendo atravesar la mezcla de los dos cuerpos por un tubo calentado al rojo, o poniéndola en presencia de negro de platino ligeramente caliente.

Por las mismas razones expuestas al tratar de la preparación del ácido bromhídrico (**132**), no puede emplearse el procedimiento general para preparar el yodhídrico. Se emplea la descomposición del *triyoduro de fósforo por el agua:*

$$\underset{\text{triyoduro de fósforo.}}{I_3Ph} + 3H_2O = \underset{\text{ácido fosfóroso.}}{PhO_3H_3} + \underset{\text{ácido yodhídrico.}}{3IH}$$

Los medios para realizar esta reacción son distintos; unas veces se emplea el fósforo ordinario y otras el rojo para formar el yoduro, siendo las proporciones que dan mejor resultado 10 partes de yodo para una de fósforo, que se les hace actuar previamente y con las precauciones necesarias para que ya se forme el yoduro, y después se hace caer el agua gota a gota sobre éste, o bien se mezclan los tres cuerpos a fin de que el yoduro se descomponga en el acto de formarse.

El yodo suele emplearse disuelto en una disolución acuosa concentrada de ácido yodhídrico o de yoduro potásico, poniendo las proporciones necesarias para que se produzca el *pentayoduro de fósforo* cuya descomposición por el *agua* da ácidos fosfórico y yodhídrico:

$$\underset{\text{fósforo.}}{P} + \underset{\text{yodo.}}{I_5} + \underset{\text{agua.}}{4H_2O} = \underset{\text{ácido fosfórico.}}{PO_4H_3} + \underset{\text{ácido yodhídrico.}}{5IH}$$

Los aparatos que se emplean son diferentes: unas veces se ponen en un tubo de vidrio cerrado por un extremo, capas alternadas de yodo, vidrio y fósforo, hasta llenarlo casi por completo, agregando agua que

humedezca toda la masa sólida; otras se emplea un matraz o una retorta de vidrio provista de tubo de desprendimiento; otras, un frasco de tres bocas (fig. 37), cuya temperatura se eleva sumergiéndole en un baño de maría D. obteniéndose un desprendimiento muy uniforme de ácido yodhídrico por el tubo C, que se dirige bien a frascos llenos de aire, si se le quiere tener en estado gaseoso o con agua si se le quiere en disolución concentrada.

Para preparar disoluciones poco concentradas se dirige una corriente de hidrógeno sulfurado obtenido en el matraz *a* (fig. 26) y lavado en el frasco *b*, sobre agua que tenga yodo en suspensión, colocada en un frasco *c*; se deposita mucho azufre, que es separado por filtración libre, después de hervir el líquido, para desalojar el exceso de hidrógeno sulfurado. La reacción es la siguiente:

$$I_2 + SH_2 = S + 2IH$$

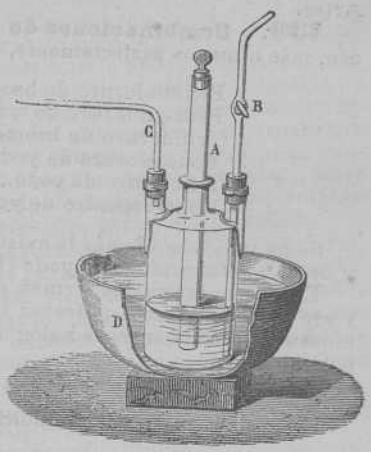


Fig. 37.
Preparación del ácido yodhídrico.

138. Yoduros.—Se derivan del ácido yodhídrico, sustituyendo su hidrógeno por los radicales; los electro-negativos se llaman *yódidos*.

Son insolubles en agua los de *plata, mercurioso, mercúrico; plomo, talio, bismuto, cuproso, paladio, oro y platino*; algunos se disuelven en alcohol.

Muy análogos a los cloruros y bromuros son, sin embargo, menos volátiles y solubles; se descomponen más fácilmente por el calor; el hidrógeno los reduce al rojo, excepto los de los metales alcalinos y alcalino térreos; el fluor, cloro y bromo los descomponen separando el yodo; las disoluciones de algunos yoduros disuelven al yodo, tomando coloración roja obscura, Forman también *yoduros dobles*, algunos de los cuales tienen importancia porque se emplean como reactivos en análisis química, sobre todo, en el reconocimiento de los alcaloides.

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*, y por éste solo; con *el agua de cloro*, no empleada en exceso, el agua de bromo o el ácido nitroso dejan libre el yodo, que se disuelve en el sulfuro de carbono y en el cloroformo, tiñéndoles de color amatista y da con el engrudo de almidón un compuesto azul (*yoduro de almidón*); un gran exceso de cloro, descolora las disoluciones amatistas anteriores, debido a que el yodo se transforma en un compuesto oxidado incoloro; dan precipitado blanco amarillento en forma de grumos, con las *sales solubles de plata;* precipitado rojo escarlata, con las *mercú-*

ricas; verde sucio, con las *mercuriosas*, y amarillo con las de *plomo*, que son los yoduros de los referidos metales.

Los yoduros tienen aplicaciones en Química, en Medicina y en las Artes.

139. Combinaciones de los halógenos entre sí.—Se conocen, más o menos perfectamente, las siguientes:

Penta-cloruro de bromo.....	Cl_5Br.
Penta-fluoruro de yodo.....	F_5I.
Trifluoruro de bromo.....	F_3Br.
Mono-cloruro de yodo.....	ClI.
Tri-cloruro de yodo.....	Cl_3I.
Mono-bromuro de yodo.....	$Br.I$.

Se ha indicado además la existencia de un *tetracloruro* ($Cl_4IoCl_8I_2$) y de un *pentabromuro de yodo* (Br_5I).

Estos compuestos se forman por la unión directa de los halógenos y son poco importantes; ofrecen únicamente algún interés, porque demuestran que los cuerpos halógenos funcionan en algunos casos como polivalentes.

SEGUNDA FAMILIA

140. Metaloides didivalentes.—Comprende esta familia el *oxígeno*, *azufre*, *selenio y telurio*.

Estos cuatro cuerpos forman un grupo muy natural y una serie que comienza en el oxígeno y termina en el telurio; las analogías entre el oxígeno y el azufre son tan marcadas, que con frecuencia habrá ocasión de hacerlas notar; Dumas las expresó diciendo que el azufre es un oxígeno sólido; el selenio tiene muchas con el azufre, y por último, el telurio es muy análogo al selenio. Sus densidades van aumentando desde el oxígeno hasta el telurio, y lo mismo sucede con sus equivalentes, pesos atómicos y moleculares, y a medida que éstos aumentan, se van modificando sus propiedades físicas y químicas, desde las del oxígeno, que es gaseoso, hasta las del telurio, que es sólido, de aspecto metálico y que en algún tiempo se le incluyó entre los metales.

Hay también grandes analogías entre los compuestos que forman entre sí los metaloides divalentes, y algunos de ellos constituyen series, como los formados por el azufre, selenio y telurio con el oxígeno. Uniéndose a otros radicales forman ya *oxácidos*, *sulfácidos*, *seleniácidos*, *teluriácidos* o ya *oxibases*, *sulfobases*, *selenibases* o *teluribases*, por lo que reciben el nombre de *anfígenos*, palabra derivada del griego, que significa engendradores de uno y otro, es decir, de ácidos y de bases. De la unión de unos con otras resultan las denominadas *oxisales*, *sulfosales*, *selenisales* y *telurisales*, y de una manera genérica, *sales anfígenas* o *anfideas*.

OXÍGENO. — O.

Peso atómico... O = 16. Peso molecular... $O_2 = 32$.

141. Historia y sinonimia.—Sospechada ya su existencia en los siglos XV, XVI y XVII, su descubrimiento tuvo lugar en 1.° de Agosto de 1774, y fué debido a Priestley. Por la misma época practicaban trabajos Scheele, Lavoisier y algún otro, que les condujeron también a aislar el 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, entre ellos el cirujano español Aréjula, discípulo de Berthollet, que propuso sustituirle por el de *arki-kayo-* que significa *principio quemante*.

142. Cómo se halla en la naturaleza.—En el reino mineral, ya libre, es decir, mezclado con otros gases en la atmósfera terrestre, en la que constituye $^1/_5$ de su volumen, ya combinado con casi todos los elementos químicos; con el hidrógeno forma el agua y con los metales y algunos metaloides, óxidos y oxisales que constituyen muchas rocas de gran extensión. Se le encuentra en el reino orgánico, en casi todas las substancias vegetales y animales.

143. Propiedades físicas.—Es un gas diáfano, considerado como permanente hasta que lograron liquidarle por la misma época (Diciembre de 1877) Cailletet en París y Raoult Pictet en Ginebra; el primero, sometiéndole a 300 atmósferas de presión y — 29° de temperatura, en el aparato ya descrito (**87**) donde se condensa en forma de niebla; el segundo, a 470 atmósferas y —130°, le condensó en un líquido que sale del aparato en forma de filete de unos 12 centímetros de largo, por 2 de ancho, que tiene el aspecto de un penacho blanco y brillante, rodeado de una aureola azulada, y que según parece, una parte de él se solidifica al salir del aparato; su temperatura crítica es la de — 119°, hierve a — 182°,7. Posteriormente, Wroblewski y Olszewski han podido condensar el oxígeno a — 125° en un líquido incoloro y transparente, muy movible y de una densidad de 0,9 próximamente, valiéndose de un aparato parecido al de Cailletet, en el que el enfriamiento se produce por evaporación en el vacío del etileno liquidado; se conserva líquido a 22,5 atmósferas y — 136°. Finalmente, Dewar, sirviéndose de poderosos aparatos de compresión, ha podido obtener algunos kilogramos de oxígeno y de aire liquidado, conservándolos líquidos en vasos de vidrio abiertos, de dobles paredes, entre las que se hace el vacío para impedir la transmisión rápida del calor, pudiéndoseles trasvasar y estudiarles con más facilidad; dicho experimentador ha conseguido solidificar el oxígeno a — 235°, presentando entonces éste un color azul pálido.

El oxígeno no tiene color, olor ni sabor; su densidad es 1,1056 y 15,96 referida al hidrógeno; un litro de este gas pesa 1,429 gramos; es poco soluble en agua, que a 0° no disuelve más que 41 c. c. de oxígeno, y a 20° nada más que 28 c. c.; el alcohol disuelve 284 c. c. por litro, lo mismo a 0° que a 20°. Se disuelve en algunos metales y óxidos metálicos fundidos, como la plata y el litargirio *(óxido de plomo)*. Es el más magnético de todos los gases.

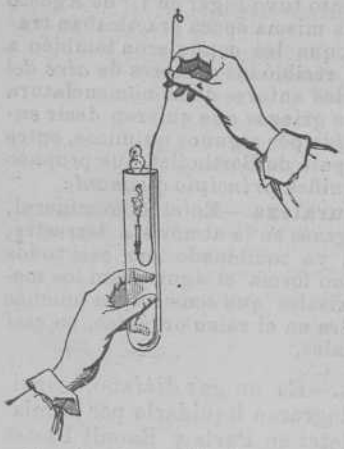


Fig. 38.—Combustión de una cerilla en el oxígeno.

El calor y la electricidad le transforman en *ozono* con disminución de $^1/_3$ de su volumen.

143. Propiedades químicas.—Es el cuerpo más electro-negativo 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 gran número de experimentos, como los siguientes:

Introduciendo en una probeta llena de oxígeno (fig. 38) una cerilla encendida, arde con más brillo que en el aire, y si tiene un solo punto en ignición en la torcida, se enciende de nuevo.

Si dentro de un frasco de vidrio (fig. 39) lleno de oxígeno, se suspende un trozo de fósforo en 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 da ácido carbónico, y otros metaloides, produciéndose los anhídridos respectivos.

Fig. 39.—Combustión del fósforo en el oxígeno.

También arden en el oxígeno algunos metales, como el potasio, sodio, hierro, etc., produciéndose los óxidos metálicos correspondientes.

Basta suspender en el interior de un frasco o de una campana llena de oxígeno y colocada sobre un plato con agua (fig. 40) una espiral de alambre o de lámina de hierro (un muelle

de reloj) que lleve en su extremo inferior un trozo de yesca en combustión, para que ésta se comunique al hierro, que arde con luz muy viva desprendiendo en todas direcciones fragmentos incandescentes del óxido ferroso-férrico que se forma.

De los experimentos anteriores se deducen consecuencias interesantes; unos cuerpos, al arder en el oxígeno, combinándose con éste, producen compuestos que enrojecen las tinturas vegetales azules, y tienen los caracteres asignados a los ácidos, por lo que habiéndose creído que era el único cuerpo susceptible de engendrarlos, se le dió el nombre de oxígeno; otros producen compuestos que vuelven verdes las tinturas vegetales azules y devuelven el color azul a las enrojecidas por los ácidos, porque neutralizan a éstos, es decir, tienen los caracteres de las bases. Estos hechos permiten establecer una separación entre unos y otros cuerpos; los primeros son los que se conocen con el nombre de *metaloides* y los segundos con el de *metales*. De ellos se deduce también el carácter anfígeno del oxígeno.

Fig. 40.—Combustión del hierro en el oxígeno.

Este gas es el elemento necesario para la respiración de los seres vivos; Lavoisier demostró, en efecto, en 1777 que la respiración de los animales es un fenómeno de combustión lenta; la sangre abandona en los pulmones anhídrido carbónico, absorbiendo, en cambio, oxígeno, que llevado por aquella hasta los capilares determina la oxidación de las diferentes materias que es preciso eliminar del organismo. Esta combustión lenta es el origen del calor animal.

Los animales pueden vivir algún tiempo en atmósferas de oxígeno puro, sobre todo si la presión no es muy grande, pero si la acción se prolonga demasiado produce inflamaciones en las vías respiratorias y puede producir la muerte aún de los animales superiores si la presión llega a 3 o 4 atmósferas.

Acción del oxígeno sobre el hidrógeno.—Estos cuerpos no se combinan a la temperatura ordinaria, a no ser que se ponga la mezcla gaseosa en presencia de otros, como la esponja de platino, que provoquen su combinación. El calor (unos 560°) y la electricidad producen la combinación de los dos gases con detonación, por lo que a la mencionada mezcla (2 volúmenes de H y 1 de O) se la llama *mezcla detonante;* este hecho se demuestra por varios experimentos.

Si en un mortero de hierro se coloca un poco de agua de jabón y por

ésta se hace pasar una corriente de la mezcla detonante, hasta que se forme bastante espuma y se aproxima después la llama de una cerilla, se produce una detonación muy fuerte. Llenando un frasco de unos 150 a 200 c. c. de la mezcla detonante y aproximando a 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 también 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 59 calorías por cada 16 gramos de oxígeno y 2 de hidrógeno; esta temperatura elevada y la condensación rápida del vapor de agua originado, explican el fenómeno de la detonación.

El oxígeno no se combina directamente con los cuerpos halógenos, ni aun indirectamente. Sometida una mezcla de cualquiera de los gases ácidos clorhídrico, bromhídrico o yodhídrico con exceso de oxígeno a la acción del calor, haciéndola pasar por un tubo de porcelana, enrojecido, se forma agua y el cuerpo halógeno queda libre:

$$2ClH + O = H_2O + 2Cl$$

El oxígeno se combina con todos los demás elementos químicos, salvo los gases nobles, ya directa, ya indirectamente: los compuestos resultantes se llaman *oxidados* o mejor *oxigenados*.

145. Obtención del oxígeno.—Son numerosos los procedimientos que se han ideado para obtener el oxígeno, tanto en los laboratorios como industrialmente.

Por el óxido mercúrico.—Al hablar de la clasificación de los metales (**79**) se dijo que hay óxidos metálicos que se descomponen por el calor, quedando libres el metal y el oxígeno; cualquiera de aquéllos puede emplearse para obtener el oxígeno, pero se prefiere el óxido rojo de mercurio (*óxido mercúrico*) que fué el que empleó Priestley cuando descubrió este gas. La reacción es la siguiente: $HgO = Hg + O$.

Calentado dicho óxido a 500° en una retorta (fig. 41), se descompone en mercurio que se condensa en las partes frías del aparato y en oxígeno que se recoge en probetas en la *cuba hidroneumática*.

Otros óxidos metálicos pierden sólo parte de su oxígeno por la acción del calor, convirtiéndose en un óxido menos oxigenado; fundados en esta propiedad se conocen algunos procedimientos para obtener el oxígeno, como el siguiente:

Por el bióxido de manganeso.—Se transforma al rojo obscuro en óxido mangánico, desprendiéndose la cuarta parte de su oxíge-

no, y al rojo vivo en óxido manganoso-mangánico, perdiendo la tercera parte:

1.º $2MnO_2 = Mn_2O_3 + O$ — bióxido de manganeso. — óxido mangánico. — oxígeno.

2.º $3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$ — bióxido de manganeso. — óxido manganoso-mangánico. — oxígeno.

El aparato que se emplea, consta de una retorta de barro colocada en un hornillo B de reverbero (fig. 41) y de un tubo de desprendimiento con tubo de seguridad S que termina en la cuba hidroneumática.

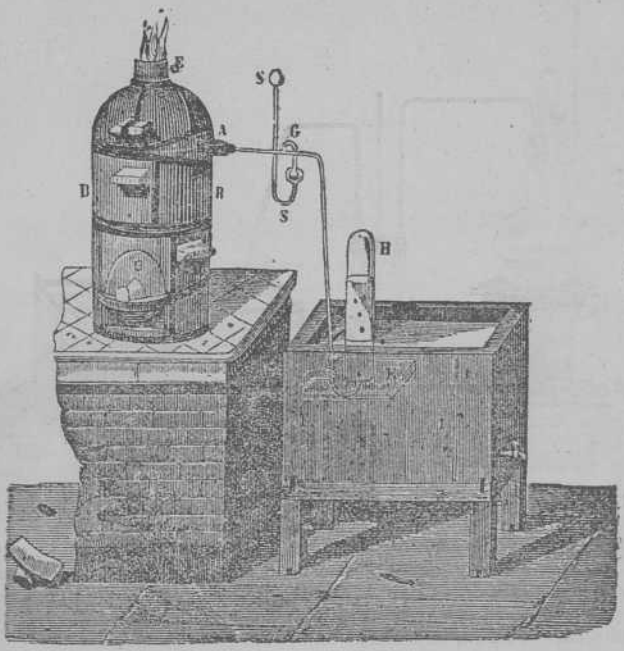


Fig. 41.—Obtención del oxígeno por el bióxido de manganeso y el calor.

Como la manganesa que suele emplearse es la del comercio, que contiene carbonatos, y éstos por el calor desprenden anhídrido carbónico, se separa éste del oxígeno, como se dirá en el procedimiento siguiente:

Por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico.—Tratando el bióxido de manganeso por el ácido sulfúrico, se produce sulfato manganoso (SO_4Mn) y se desprende oxígeno:

$$MnO_2 + SO_4H_2 = SO_4Mn + H_2O + O$$

El aparato que se emplea (fig. 42) se compone de un matraz A, en el que se coloca el bióxido de manganeso, a 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 o de sosa, o lechada de cal; este frasco comunica por otro tubo con probetas C colocadas en el

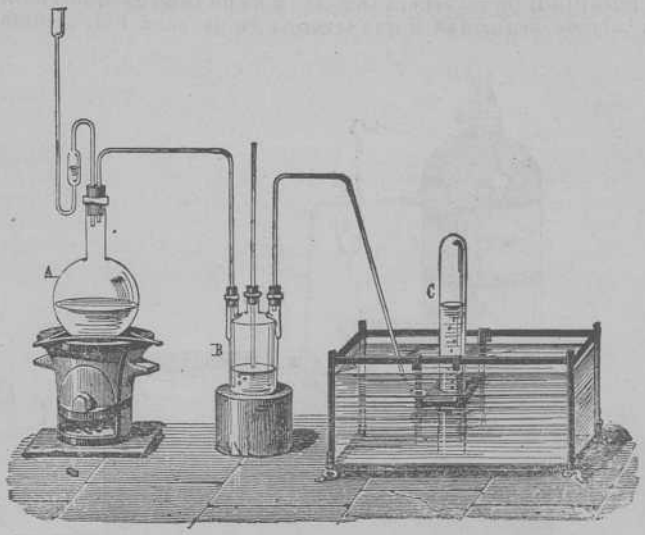


Fig. 42.—Obtención del oxígeno por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico.

puente de la cuba hidroneumática, en las que se recoge el oxígeno. Como suele emplearse la manganesa natural, que ya se ha dicho contiene carbonatos y éstos con el ácido sulfúrico desprenden gas anhidrido carbónico, se le separa del oxígeno por la potasa, la sosa o la cal disueltas en agua, colocadas en el frasco lavador.

Por la acción del agua sobre la oxilita.—Si sobre la *oxilita* (bióxido de sodio, impuro) se hace actuar poco a poco el agua a la temperatura ordinaria, se obtiene cómodamente una corriente de oxígeno puro; la reacción es la siguiente:

$$\underset{\text{bióxido de sodio.}}{2Na_2O_2} + 2H_2O = \underset{\text{hidróxido de sodio.}}{4NaOH} + O_2$$

El aparato que puede emplearse consta de un frasco que contiene en su interior el bióxido de sodio, y que posee dos aberturas; por una se deja caer el agua convenientemente, mediante un embudo de llave, y por la otra, se da salida al gas.

Por el bicromato potásico y el ácido sulfúrico.—En el procedimiento penúltimo se puede sustituir el bióxido de manganeso por el bricromato potásico:

$$\underset{\text{bicromato potásico.}}{Cr_2O_7K_2} + 4SO_4H_2 = \underset{\text{sulfato crómico potásico.}}{(SO_4)_3Cr_2^{VI},SO_4K_2} + 4H_2O + O_3$$

Se emplea el mismo aparato (fig. 42); en el frasco lavador se pone agua destilada, en vez de lejía alcalina o lechada de cal.

Estas dos reacciones, y alguna otra que se podría citar se emplean, más que para aislar el oxígeno, para producir oxidaciones.

Por el clorato potásico.—Algunas oxisales, como los cloratos, bromatos, yodatos y otras, desprenden oxígeno cuando se las somete a temperaturas elevadas. En esto se funda el procedimiento siguiente:

El clorato potásico sometido a la acción del calor pierde todo su oxígeno transformándose en cloruro potásico, con desarrollo de 11 calorías:

$$\underset{\text{clorato potásico.}}{ClO_3K} = \underset{\text{cloruro potásico.}}{ClK} + \underset{\text{oxígeno.}}{O_3}$$

Si se emplea el clorato potásico sólo, una parte del oxígeno que se desprende se une al clorato no descompuesto aún y le transforma en perclorato, que necesita después temperatura más elevada para descomponerse a su vez y dejar libre todo el oxígeno. Puede expresarse este hecho, dividiendo la reacción anterior en dos períodos:

$$\text{1.°}\ \underset{\text{clorato potásico.}}{2ClO_3K} = ClK + \underset{\text{perclorato potésico.}}{ClO_4K} + O_2 \qquad \text{2.°}\ \underset{\text{perclorato potásico.}}{ClO_4K} = ClK + O_4$$

Se evita la formación del perclorato, que constituye un peligro en la operación, mezclando el clorato con ciertos óxidos metálicos que impiden que se funda y se oxide. De los varios óxidos que pueden emplearse con este objeto, se prefiere el bióxido de manganeso; basta adicionar de 2 a 5 % del peso del clorato, pero la reacción marcha con más regularidad, evitándose un desprendimiento muy rápido del gas y con ello la posible rotura del aparato, adiccionando una tercera parte o una mitad del peso del clorato, de bióxido de manganeso previamente calcinado, para destruir las materias orgánicas que pueda tener mezcladas y que podrían originar una explosión de la mezcla, produciendo los accidentes desgraciados que alguna vez han ocurrido.

El aparato que se emplea cuando se quieren obtener cantidades pequeñas de oxígeno por este procedimiento, consiste en una retorta (figura 43) o matraz de vidrio, en donde se coloca la mezcla de clorato potásico y bióxido de manganeso, con tubo de desprendimiento y de seguridad que termina en la cuba hidroneumática.

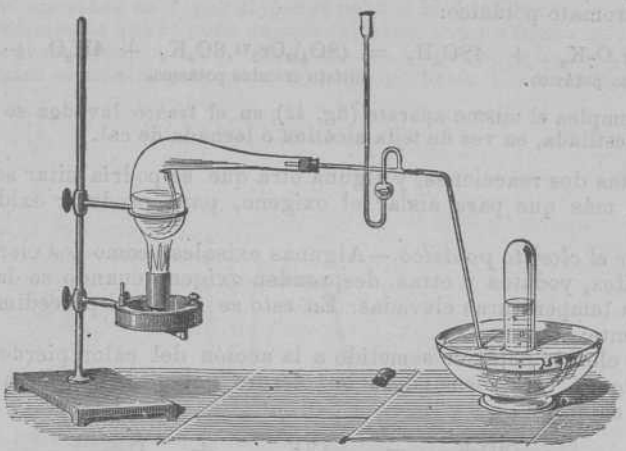


Fig. 43.—Obtención del oxígeno por el clorato potásico.

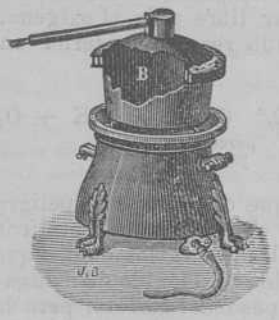


Fig. 44 — Caldera para obtener el oxígeno.

Para obtener cantidades mayores se emplea una caldera de hierro B (fig. 44) o de cobre, de cuya tapa arranca un tubo de desprendimiento, también de hierro, que sirve para conducir el gas a un frasco lavador, desde el que marcha a los recipientes o al gasómetro en que se le recoge.

Procedimientos industriales. — Necesitando algunas industrias emplear grandes cantidades de oxígeno, ha sido preciso idear, para obtenerle, procedimientos que lo suministren a precio económico. Para conseguirlo, se tomó como base el método de Bousingault, fundado en la propiedad que tiene el protóxido de bario (*barita*) de absorber el oxígeno del aire a la temperatura del rojo obscuro, transformándose en bióxido, y la que tiene éste de descomponerse al rojo vivo, desprendiendo la mitad de su oxígeno ($BaO_2 = BaO + O$), transformándose a su vez en protóxido. Repitiendo estas transformaciones se conseguiría obtener grandes

cantidades de oxígeno, si no fuera porque muy pronto la barita se vuelve compacta, y ya no le absorbe; para evitarlo se han ideado varios medios, entre otros, el mezclarla con substancias refractarias, como la cal y la magnesia; pero no se ha conseguido así más que disminuir algo aquel inconveniente. Además, este procedimiento no resulta económico, por la pérdida de energía que supone tener que enfriar y volver a calentar sucesivamente.

La manera de evitar casi totalmente todos los inconvenientes señalados se debe a Brinn, y consiste en substituir las variaciones de temperatura por cambios de presión; la barita contenida en unos tubos de hierro se mantiene a una temperatura constante de 700°; se inyecta en dichos tubos aire (exento de anhídrido carbónico y de humedad) hasta una presión de 2 atmósferas, que se sostiene durante 15 minutos; queda así la barita transformada en bióxido. Se hace el vacío después hasta una presión de 5 o 6 centímetros de mercurio; se desprecian los gases desprendidos durante el primer minuto y se recogen los que se desprendan durante los 4 siguientes; se obtiene así el oxígeno con un 10 por 100 de nitrógeno, lo cual no importa en la mayoría de las aplicaciones del oxígeno. Se obtiene también industrialmente por electrolisis del agua acidulada en el ánodo del voltámetro, a la vez que el hidrógeno (pág. 39). Pero el método hoy más empleado consiste en la *destilación fraccionada del aire líquido*; según veremos (V. aire atmosférico), evaporando lentamente aquél, se volatiliza primero el nitrógeno, que hierve a — 194°,4, y queda como residuo el oxígeno líquido casi puro, que no hierve hasta —102°,9; se facilita la operación mediante una corriente de aire gaseoso; el oxígeno se expende comprimido en tubos de acero a 120 atmósferas.

146. Aplicaciones.—El oxígeno tiene numerosas aplicaciones; en Química se le emplea con frecuencia para oxidar muchas substancias inorgánicas y orgánicas; en Medicina, en inhalaciones, como agente terapéutico; muchas industrias emplean el oxígeno del aire o el oxígeno más o menos puro para preparar o modificar ciertos productos.

OZONO. — (OO_2).

Peso molecular... $O_3 = (48)$

147. Historia y sinonimia.—Van Marum (1785) observó que el oxigeno sometido a la acción de chispas eléctricas adquiría un olor particular, observación que permaneció olvidada, hasta que Schönbein (1840) demostró que el oxígeno producido en la electrolisis del agua tiene olor y es más oxidante, por lo que le dió el nombre de *ozono* (despido olor); también ha recibido por su origen el de *oxígeno electrizado*. Durante algún tiempo han discutido los químicos acerca de la naturaleza del ozono; unos creyeron era un peróxido de hidrógeno o de nitrógeno; otros le consideraron como oxígeno naciente, hasta que Becquerel y Fremy demostraron que es una modificación alotrópica del oxígeno. Los trabajos de Andrews y Tait, Soret y Babo demuestran

que es *oxígeno condensado;* por esto se le denomina también *peróxido de oxígeno.*

148. Cómo se halla en la naturaleza.—Existe en el aire en cantidades que oscilan entre 9 y 250 miligramos por cada 100 metros cúbicos de aquél; su cantidad varía en las distintas épocas del año y en las diversas horas del día; según el Dr. Boeckel, el aire contiene más ozono en Mayo; de Octubre a Junio tiene más por la mañana que por la tarde, y lo inverso sucede en Julio, Agosto y Septiembre. Se cree que el oxígeno de ciertos compuestos es ozono.

149. Propiedades físicas.—Es un gas que puede liquidarse; su color es azul, tanto más intenso cuanta mayor es la presión a que está sometido, siendo incoloro cuando está muy diluído en otro gas. Si se le comprime en el tubo T (fig. 12) del aparato de Cailletet, se observa que el gas inyectado por la presión en la parte capilar del tubo va tomando color azul, más intenso a medida que aquélla aumenta, llegando a ser igual al del añil. Si en el mismo aparato, teniendo la precaución de encorvar la parte capilar del tubo T, se somete oxígeno que tenga un 10 % de ozono, a 125 atmósferas y a — 105° *(temperatura crítica)*, se liquida éste en gotas de color añil (Hautefeuille y Chappuis). El color azul del ozono se puede apreciar aun diluído en el aire, observándole a través de un tubo de 2 a 3 metros de longitud, cerrado por dos vidrios, al que se haga llegar oxígeno procedente de un aparato de efluvios eléctricos como el de la figura 45.

El ozono tiene olor fuerte y penetrante (basta una millonésima de él para apreciarle) que recuerda el de ciertos mariscos, así como su sabor; su densidad es 1,658 y 23,94 referida al hidrógeno, es decir, vez y media la del oxígeno; es más soluble en agua que éste. Cuando está bien seco necesita de 250° a 300° para transformarse en oxígeno ordinario, desarrollándose 29,6 calorías y aumentando en $^1/_3$ su volumen; si está húmedo, esta transformación tiene lugar a 100°.

150. Propiedades químicas.—Es más electro negativo, más oxidante y más comburente que el oxígeno; bastan algunas centésimas de ozono mezcladas con el aire para que al respirar éste ocasione una inflamación intensa de las mucosas del aparato respiratorio. Es endotérmico, se produce con absorción de 29,6 calorías; esto explica que sea tan poco estable y su gran energía química. Se combina directamente, a la temperatura ordinaria, con muchos cuerpos con los que no lo hace el oxígeno ordinario, por ejemplo, con el *yodo* y el *arsénico*, entre los metaloides; el *mercurio* y la *plata*, entre los metales; los *ácidos sulfhídrico, sulfuroso* y *arsenioso* y el *óxido de talio*, entre los compuestos inorgánicos; corroe el caucho y oxida rápidamente otras

muchas substancias orgánicas, como el *alcohol*, *éter*, muchos *hidrocarburos* y esencias, etc., produciendo su combustión rápida y a veces una fuerte detonación.

Se demuestra esta propiedad del ozono haciendo una pasta con permanganato potásico pulverizado y ácido sulfúrico de 66°; tomando pequeñas porciones de ella en el extremo de una varilla de vidrio y poniéndola en contacto con las substancias sobre las que se desea que actúe, se producen fenómenos de combustión y a veces detonaciones muy violentas, basta tocar con aquel extremo, la mecha de una lámpara de alcohol o de petróleo, para que se encienda. Cada vez que se repite uno de estos experimentos debe limpiarse la varilla antes de tomar otra porción de la mezcla, pues de no hacerlo así, puede detonar violentamente ésta. La causa de estas combustiones rápidas es el oxígeno ozonizado que se desprende por la acción del ácido sulfúrico sobre el permanganato potásico (pág. 145.)

El ozono descompone el yoduro potásico en presencia del agua, formando potasa y dejando el yodo libre ($2IK + H_2O + O = 2KOH + I_2$) que con el engrudo de almidón forma yoduro de almidón de color azul; si se prolonga la acción del ozono sobre el yoduro potásico, llega a desaparecer aquella coloración; porque se forma yodato potásico ($IK + O_3 = IO_3K$).

El ozono reduce algunos cuerpos, como el bióxido de hidrógeno *(agua oxigenada)* y el de bario, que pasan a protóxido desprendiéndose oxígeno, el permanganato y el bicromato potásicos. Estos hechos y otros análogos indujeron a Scöenbein a admitir otro estado alotrópico del oxígeno, que denominó *antiozono* o *antozono*.

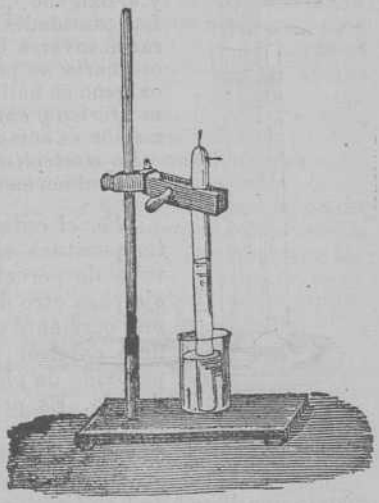


Fig. 45.—Obtención del ozono.

151. Circunstancias en que se produce el ozono. Ya se ha dicho que es endotérmico; por lo tanto, no se formará si no interviene una energía extraña, como el calor, la luz, la electricidad u otra reacción exotérmica que sea simultánea. En esto se fundan los procedimientos siguientes para ozonizar el oxígeno.

Por la electricidad en forma de chispas.—Si se hacen saltar

chispas eléctricas producidas por un carrete de Ruhmkorff al través de oxígeno encerrado en tubo de vidrio (fig. 45), al que se hayan soldado dos alambres de platino, aquél se ozoniza, disminuyendo su volumen en una tercera parte.

Por la electricidad en forma de efluvio.—La cantidad de ozono es mayor cuando se hacen actuar las descargas obscuras, el efluvio eléctrico. La transformación en este caso se atribuye a las *radiaciones ultravioletas* que acompañan a estas descargas.

Para ello ideó Berthelot un aparato (fig. 46) formado por dos tubos concéntricos *c* y *d* cerrados por su parte inferior, de los que el *d* enchufa en el *c;* en el espacio intertubular se hace circular el oxígeno seco, que penetra por el tubo *a* y sale por el *b*. Todo el aparato se sumerge en una probeta que contiene agua acidulada con ácido sulfúrico, así como el tubo *d*, en el que se introduce el reóforo positivo de un carrete de inducción y el negativo en la probeta; el efluvio se manifiesta en el espacio comprendido entre los tubos *c* y *d*, por débiles ráfagas luminosas y el oxígeno que circula por él resulta ozonizado. Las cantidades de ozono que se producen están en razón inversa de la temperatura; a la temperatura ordinaria se produce 5 a 6 % de ozono, pero si el oxígeno se halla a *presión algo superior a la atmosférica y enfriado por aire líquido*, la transformación es completa.

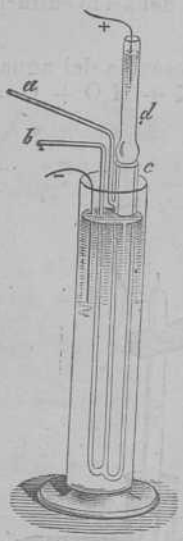


Fig. 46.—Aparato de Berthelot para los efluvios.

La *electrolisis* del ácido sulfúrico diluído, encierra también siempre algo de ozono.

Por el calor.—Sometiendo el oxígeno a una temperatura elevada, haciéndole pasar por un tubo de porcelana calentado a 1400° por cuyo eje pasa otro de plata que se mantiene frío con una corriente de agua, se observa que la superficie exterior de éste se cubre de una capa de peróxido de plata, debido al ozono que se ha producido. Es preciso enfriar bruscamente por la corriente interior de agua, para evitar la descomposición del ozono formado. También se produce por reunirse estas circunstancias, dirigiendo una llama de hidrógeno u otro combustible al aire líquido o bien introduciendo en él un cuerpo incandescente.

Por la oxidación lenta de algunos cuerpos.—El que mejor se presta para producir por este medio la ozonización del oxígeno, es el fósforo; colocando algunos cilindros de este cuerpo en un matraz grande de vidrio y cubriéndoles incompletamente de agua, se oxida lentamente en contacto del oxígeno del aire, produciéndose áci-

do fosforoso con desarrollo de 125 calorías, por lo cual esta reacción va siempre acompañada de la transformación de una parte del oxígeno en ozono; este oxígeno puede recogerse en probetas después de lavarle en agua.

Por la acción del ácido sulfúrico sobre el bióxido de bario.—Este bióxido, tratado por ácido sulfúrico, da 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 efectuarse a una temperatura inferior a 75°.

Puede reemplazarse el bióxido de bario por *permanganato potásico;* la operación hay que efectuarla con precaución, porque a veces se produce con violencia.

Procedimiento industrial.—Industrialmente se obtiene el ozono haciendo actuar el efluvio eléctrico producido por máquinas de alta tensión (400 voltios), sobre el aire que circula por el espacio que dejan entre sí dos tubos concéntricos de los que el interior es metálico y está en comunicación con uno de los polos de la máquina y el otro que es de vidrio o porcelana se encuentra rodeado de agua que pone en comunicación el otro polo con la tierra.

152. Aplicaciones.—Se ha intentado utilizarle como agente de decoloración para el blanqueo, como agente de desinfección y como oxidante en la formación del vinagre. El éter o la esencia de trementina ozonizados, se emplean para reconocer las manchas de sangre.

Pero su más importante aplicación, consiste en la *depuración* de las aguas de las grandes ciudades, merced a su poderosa acción *esterilizadora,* que destruye rápida y casi totalmente las bacterias que dichas aguas pudieran contener; para conseguir este objeto, se hace actuar el aire ozonizado como se ha dicho en el procedimiento industrial, sobre el agua, finamente pulverizada en forma de cascada o surtidor, dentro de un recinto convenientemente cerrado.

153. Ozonometría.—Su objeto es determinar cualitativa y cuantitativamente el ozono que existe en la atmósfera, asunto importante por el papel que desempeña en ciertas acciones químicas que tienen lugar en aquélla.

Se demuestra la presencia del ozono por la propiedad que tiene de obscurecer un papel impregnado de óxido de talio, que pasa a peróxido. Por la de volver azul un papel impregnado de *tetrametil-parafenileno-diamina* (reactivo de Wurster). El medio más empleado es el *papel ozonoscópico* de Schöenbein, que se prepara impregnando papel blanco de una disolución al 1 % de yoduro potásico en agua, hervida con 10 % de almidón; tomará color azul por la formación del yoduro de almidón, tanto más intenso cuanto más yodo quede libre y por tanto cuanto más ozono contenga la atmósfera que se examina. Esta coloración se compara con una escala-tipo llamada *ozonómetro.* Es de advertir, sin embargo, que la reacción anterior la producen también los óxidos de nitrógeno y el agua oxigenada que nunca faltan en la atmós-

fera. Se ha sustituído el papel ozonoscópico anterior, por otro que es un papel rojo de tornasol impregnado con disolución de yoduro potásico, que tomará color azul por la potasa que se forma en la acción del ozono sobre aquel yoduro (pág. 143), de esta manera se tiene seguridad de que la coloración azul no ha sido producida por el cloro, los vapores nitrosos o algunos otros cuerpos, que dejando libre el yodo del yoduro potásico pueden producir yoduro de almidón.

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 el ácido 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.

AZUFRE. — S.

Peso atómico... S = 32,07. Peso molecular... S_2 = 64,14.

154. Historia.—Conocido desde la más remota antigüedad, 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 a conocer el *prismático*.

155. Cómo se halla en la naturaleza.—En el reino mineral existe libre *(azufre nativo)* en cristales transparentes de color de ámbar o amarillo de limón y en masas cristalinas opacas amarillas, siendo muy abundante en las lavas de los volcanes del Mediodía de Italia. Combinado con el hidrógeno, formando el *ácido sulfhídrico* disuelto en algunas aguas; con el oxígeno forma el *anhídrido sulfuroso* que se desprende en las erupciones volcánicas, y 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), etcétera, y también formando *sulfatos*, como los de calcio y bario. En el reino vegetal, en las materias protéicas vegetales, en las *esencias sulfuradas,* como las de ajos, coclearia y rábanos. En el reino animal, en las *substancias sulfonitrogenadas,* como la albúmina y la fibrina, la taurina de la bilis, la cistina, etc.

156. Propiedades físicas.—Es sólido, polimorfo, cristaliza en *octaedros* perteneciente al sistema orthorómbico y en agujas que son *prismas* del sistema clinorómbico; además se presenta amorfo. Su color natural es el amarillo de limón; algunas variedades le tienen 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 apenas perceptible; no tiene sabor y no es nociva; su densidad es diferente en las distintas variedades; la del azufre amorfo es 1,956, la del prismático 1,97 y la del octaédrico 2,07; es insoluble en agua, muy poco soluble en alcohol y en éter; el cristalizado se disuelve en el cloruro de azufre, en el petróleo, en la esencia de trementina, en la bencina, y sobre todo, en el sulfuro de carbono; de estas disoluciones se deposita en cristales octaédricos, alguna vez en prismas y aún a veces amorfo e insoluble, si aquéllas se exponen a la acción de los rayos solares.

El azufre es ordinariamente muy frágil y presenta estructura compacta; es mal conductor del calor; si se calienta un cilindro con la mano o se le introduce en agua caliente, se oyen a veces, desde bastante distancia, unos chasquidos que al principio apenas se perciben, pero después son más fuertes, debidos a 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 o con una piel, se electriza negativamente.

Acción del calor sobre el azufre.—Comienza a fundirse a 114°,5, transformándose a 120° en un líquido amarillo claro muy flúido y menos denso que el azufre sólido (1,8); se solidifica entre 112°,2 y 117°,4, según que la temperatura a que estuvo sometido excedió mucho o poco de 120°; a medida que aquella aumenta, el azufre líquido va adquiriendo color más obscuro y disminuye su fluidez de tal modo, que entre 200° y 250° es tan espeso, que se puede volver la vasija que le contiene sin que se vierta, y aunque continúe la acción del calor, su temperatura se mantiene constante algún tiempo; entre 250° y 300° vuelve a recobrar su fluidez, pero no la que tenía a los 115°, y, por último, a 447°,3 entra en ebullición, produciendo un vapor espeso, de color anaranjado, cuya densidad, determinda a 500°, es 6,654. con relación al aire, y 96,1 respecto al hidrógeno; a partir de 800° estas densidades son 2,22 y 32,05, respectivamente. Este vapor se condensa por enfriamiento en un polvo amarillo (*flor de azufre*), con el que suelen depositarse algunas esferitas o vejiguillas que contienen en su interior azufre líquido.

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 (fig. 47) tapizadas de agujas prismáticas que forman una geoda.

Obsérvase, por lo tanto, que siempre que cristaliza a tempera-

turas elevadas, lo hace en la forma prismática, y en la octaédrica a temperaturas más bajas. La temperatura límite de esta transformación es de 95°,4. Cuando el azufre fundido y a 230° se vierte en agua fría, se transforma en masas amorfas de color pardo-rojizo, blandas, hasta el punto de poderse extender en hilos y en láminas como la goma, en cuyo estado se conserva durante algún tiempo; poco a poco va recobrando la dureza, la fragilidad y el color primitivos en algunos puntos, y desde éstos se va comunicando la transformación a toda la masa. Se conoce otra variedad de azufre amorfo, que es el que se precipita de algunos polisulfuros cuando se les trata por un ácido. Descomponiendo el persulfuro de hidrógeno por medio del alcohol o del éter, se deposita el azufre en forma de *láminas nacaradas*, transparentes, fusibles a 117°, cuya densidad es 2,045, que se transforman rápidamente en cristales octaédricos, perdiendo su transparencia (Sabatier y Maquenne).

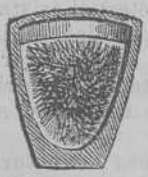


Fig 47. Cristalización del azufre.

En resumen, puede consignarse que todas las variedades del azufre concluyen transformándose por grados insensibles y con modificaciones caloríficas bien apreciables en el octaédrico, que es la forma natural de este cuerpo.

157. 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 aquéllos por electrolisis, es soluble en el sulfuro de carbono, mientras que el procedente por el mismo medio del cloruro de azufre, es positivo e insoluble en dicho disolvente. En este carácter quiso fundar Berthelot una división de las variedades de este cuerpo, pero Clöez 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 a 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 éste limaduras de hierro, de cobre o de algún otro metal, cada partícula metálica, al combinarse con el azufre, produce una luz rojiza, desprendiéndose tanto calor que la vasija se pone roja. Aún es más vistoso el experimento calentando al rojo un cañón de fusil en la parte de recámara, echando fragmentos de

azufre por la boca y tapando después ésta con un corcho, sale por el oído del cañón un chorro de vapor, al que aproximando un manojo de alambres finos de hierro o de cobre, arden con intensidad.

Estos experimentos demuestran una vez más que el oxígeno no es el único cuerpo comburente.

El azufre sometido a la temperatura de 250° en contacto del aire, arde con llama azulada; el producto de esta combustión es anhidrido sulfuroso. El azufre prismático desprende al arder 40 calorías más que el octaédrico. En bastantes reacciones actúa el azufre como un cuerpo reductor.

Funciona como *bivalente* en sus combinaciones con el hidrógeno; en algunos compuestos, como el tetracloruro de azufre y los que forma con ciertos radicales alcohólicos, funciona como *tetravalente*, y aún algunas veces con dinamicidades mayores.

Se combina con casi todos los cuerpos directa o indirectamente. Con el hidrógeno se une directamente a 400° en vasos cerrados, desprendiendo 4,6 calorías, partiendo del azufre sólido, y 7,2 par-

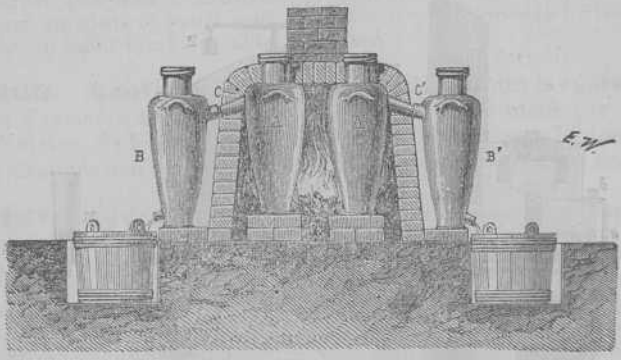


Fig. 48.—Extracción del azufre.

tiendo del azufre en vapor; puede hacerlo a 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 fluor, cloro, bromo y yodo, y con el oxígeno cuando arde.

158. 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 de 200 a 1.200 metros cúbicos, rodeados de un muro *(calkeroni)*, a

los que se prende fuego; el calor que se produce funde al que no arde, que marcha por una canal practicada en el suelo a reunirse en unos depósitos, donde se recoge; si hay combustible abundante, se mezcla éste con las tierras azufrosas para no perder tanto azufre.

El obtenido por estos medios es muy impuro; se extrae más puro poniendo las tierras azufrosas en vasijas de barro A *(doppioni)* (figura 48), cerradas con una tapadera enlodada, que comunican por tubos con otras de forma igual BB', situadas en la parte exterior del horno de galera CC' en que se calientan aquellas; el azufre se volatiliza y su vapor se condensa en las vasijas exteriores, de donde se le extrae por orificios situados cerca de su fondo, recogiéndole en moldes de formas diversas, constituyendo lo que se llama *azufre en bruto*, que aún contiene de 2 a 10 °/₀ de substancias térreas.

En los riquísimos yacimientos de Luisiana (E. U. de N. A.) se emplea con éxito el método de Frasch para extraer el azufre, sin más que practicar taladros en las tierras azufrosas por donde se introducen dos

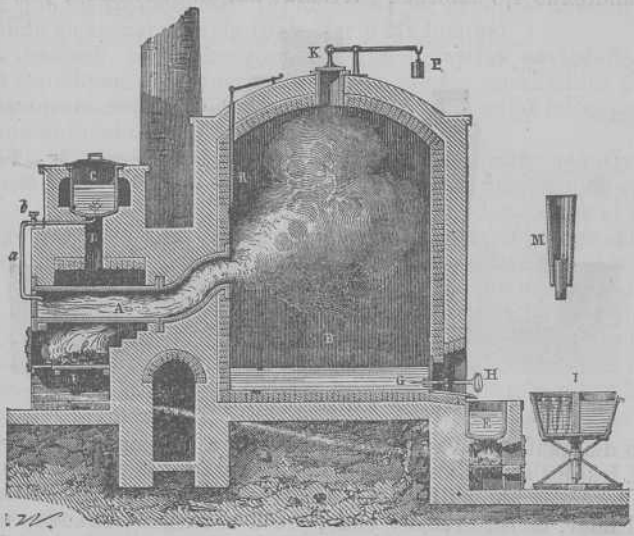


Fig. 49.—Cámara para refinar el azufre.

tubos concéntricos; por el espacio intertubular se inyecta vapor de agua recalentado a 6 atmósferas de presión y por el centro sube el azufre fundido y muy puro.

Puede extraerse por la acción del calor sobre el bisulfuro de hierro

(pirita marcial), originándose una reacción análoga a la que sirve para obtener el oxígeno del bióxido de manganeso: $3S_2Fe = Fe_3S_4 + S_2$.

También se explota el azufre procedente de la depuración del gas del alumbrado y el de los residuos de la fabricación de la sosa cáustica por el método *Leblanc*.

159. Refinación del azufre.—El azufre impuro se refina o purifica sometiéndole a la volatilización en un cilindro o retorta horizontal A (fig. 49) que recibe azufre fundido en una caldera C, colocada sobre el cilindo y calentada por el mismo hogar F, en la que se echa el azufre impuro; el vapor de azufre se condensa en polvo (*flor de azufre*) en las paredes de una cámara B; el aire dilatado sale de ésta 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 por una compuerta R, antes que las paredes de aquélla lleguen a la temperatura de 120°; si se quiere tener 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 aquélla; se le da salida por la abertura G, cayendo por medio de una canal en la caldera E; recibiéndole en moldes ligeramente cónicos de boj M, se le tendrá en cilindros; es más puro que la flor de azufre, pues ésta siempre contiene algo de ácido sulfuroso que pasa a sulfúrico, procedente del azufre, que se quema; por eso enrojece el papel azul de tornasol y si procede de las piritas, puede contener también ácido arsenioso.

160. Azufre por precipitación.—Para las necesidades de la Farmacia se obtiene el azufre, precipitándole por el ácido clorhídrico, de los polisulfuros o de los hiposulfitos solubles, lavándole después con agua destilada. Es más puro que la flor de azufre.

161. Aplicaciones.—En Química se emplea para preparar algunos derivados como los sulfuros y otros; en Farmacia y Medicina para preparar ciertos medicamentos; la industria consume enormes cantidades de azufre en la fabricación de la pólvora, del gas sulfuroso, del ácido sulfúrico, del sulfuro de carbono, en la vulcanización de la goma, etc.; en Agricultura se emplea para el azufrado de las vides con objeto de combatir el oidium; el azufre blando se utiliza para hacer moldes en la galvanoplastia; sirve también para sujetar el hierro a las piedras, etc.

SELENIO — Se.

Peso atómico..... $Se = 79,2$ Peso molecular... $Se_2 = 158,4$

162. Historia y estado en la naturaleza.—Descubierto por Berzelius (1817) en un residuo rojo de la fabricación del ácido sulfúrico con las piritas de Fahlum; le dedicó a la luna, por lo que le dió el nombre que tiene. Se encuentra nativo en las islas Lipari; combinado con algunos metales, como la plata, el cadmio, níquel, cobre, plomo,

etcétera, y unido al hidrógeno en algunas aguas sulfhídricas, como las de Carratraca (Málaga).

163. Propiedades.—Unas veces se presenta *amorfo*, ya en masas *vitreas negruzcas*, ya en *polvo rojo*, y otras en *cristales prismáticos rojos* o en masas *cristalinas negras y brillantes*. Su densidad oscila entre 4,5 y 4,8, según las variedades, de las que unas se disuelven en el sulfuro de carbono y otras no; conduce mal el calor y la electricidad; el cristalizado expuesto a los rayos solares la conduce tanto mejor cuanto más intensos han sido aquéllos, en cuyo hecho está fundado el *fotófono* de Graham Bell. Se ablanda en el agua caliente; se funde a 217° o a 280°, según la variedad; hierve a 665° desprendiendo vapores amarillos. Como el azufre, es electronegativo en unos compuestos y electropositivo en otros; arde con dificultad, produciendo humos rojizos que huelen a berzas podridas. Se combina directamente con los metaloides monodínamos y con el oxígeno y azufre. Funciona como bivalente casi siempre, pero en algunos compuestos lo hace con una dinamicidad superior, como en el tetracloruro de selenio.

164. Extracción.—Se le extrae transformando los seleniuros naturales en seleniuro potásico, cuya disolución expuesta al aire se convierte en hidrato y carbonato potásico y selenio, que se va depositando poco a 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. También se le extrae de los E. V. de los lodos anódicos, que se obtienen en las refinerías electrolíticas de cobre y de la papilla de las cámaras de plomo, formada principalmente por sulfato de plomo y selenio libre.

TELURIO — Te.

Peso atómico... Te = 127,5 (128) Peso molecular... Te_2 = 255,0

165. Historia y estado en la naturaleza.—Descubierto en 1782 por Müller de Reinchenstein; estudiado por Klaproth (1798), que creyó era metal, llamándole *teluro*, del nombre mitológico de la tierra (*télus*). Desde los trabajos de Berzelius (1832) acerca de este cuerpo, se conocen mejor sus caracteres. Se halla nativo en pequeña cantidad; en estado de anhidrido teluroso y de telururos de bismuto, plomo, plata y oro, siendo las localidades en que más abunda en las minas de oro de Transilvania y de Calaveras (California). Es bastante raro.

166. Propiedades.—Cristaliza en romboedros de color blanco con brillo metálico; es frágil y de textura escamosa; su densidad es de 6,258; conduce mal el calor y la electricidad y es diamagnético. Se funde a 452°, y al rojo se volatiliza, pudiendo destilarle en atmósferas de hidrógeno; su vapor es de color amarillo de oro. Arde en el aire difícilmente con llama azulada, rodeada de una aureola verdosa, dando humos blancos de anhidrido teluroso. Se combina con los halógenos y con el oxígeno, azufre y selenio. Funciona como divalente, como tetradivalente y aun con dinamicidad superior en algunos compuestos.

167. Extracción.—Se extrae transformando el telururo bismútico en telururo potásico, cuya disolución se descompone dejándola al aire, depositándose el telurio en pajitas de aspecto metálico.

COMPUESTOS HIDROGENADOS DE LOS ANFÍGENOS

168. Combinaciones hidrogenadas de los metaloides divalentes —Forman los siguientes compuestos, que constituyen serie: H_2O, óxido hídrico (agua); H_2S, sulfido hídrico; H_2Se, selénido hídrico; H_2Te, telúrido hídrico. Además se conocen otras: H_2O_2, bióxido de hidrógeno; H_2S_2, bisulfuro de hidrógeno, desconociéndose los correspondientes compuestos de selenio y telurio.

De los primeros, el agua es un cuerpo indiferente, los otros tres son hidrácidos poco enérgicos, por lo que se les denomina *hidrácidos débiles*, para distinguirlos de los ya estudiados. Sin embargo, puede aplicárseles alguno de los caracteres generales que se han asignado a éstos, 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 o telururo.

AGUA U OXIDO HÍDRICO — H-O-H

Peso molecular... $H_2O = 18$.

169 Historia.—Thales de Mileto, siete siglos antes de nuestra era, consideró el agua como el principio de todos los cuerpos; un siglo después, Empédocles proclamó la doctrina de los cuatro elementos: *aire*, *agua*, *tierra*, y *fuego*, aceptada por la escuela de Aristóteles. No se conoció su verdadera composición hasta 1774, en que la dió a conocer Cavendish.

170. Cómo se halla en la naturaleza.—En el reino mineral, formando los mares, los ríos, 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. Todos los seres orgánicos vegetales y animales contienen agua, pues sin ella sería imposible la vida; hay substancias vegetales y animales constituídas en su mayor parte por agua. La lechuga contiene cerca de 92%, la escarola más de 94%, los rábanos pasan de 95% y los pepinos llegan a 96,34%; la carne humana contiene cerca de 75,5%, los pulmones de carnero más de 78%, el cerebro del buey 85%, etc.

171. Propiedades físicas.—Se presenta sólida, líquida y gaseosa, según la temperatura a que se encuentra sometida; el agua sólida cristaliza en prismas exagonales que se agrupan de diferentes maneras, afectando con frecuencia la forma de estre-

llas (fig. 50); no tiene color cuando está en pequeñas masas, pero en grandes masas, como la de los mares, aparece de color azulado y algunas veces verdoso o amarillo, influyendo mucho en ello, los cuerpos que lleve en suspensión; tampoco tiene olor ni sabor; si las aguas naturales tienen alguno es por las substancias que llevan en disolución, pues el agua pura es insípida, y únicamente se advierte, cuando se la paladea, cierto sabor metálico; su mayor den-

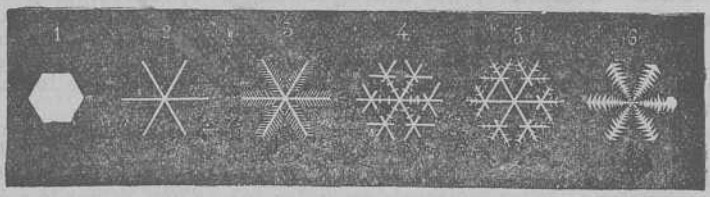


Fig. 50.—Grupos de cristales de agua congelada.

sidad es a + 4°, y un centímetro cúbico de agua a esta temperatura es lo que se toma como unidad de peso (1 gramo) y de masa; se la toma también como unidad para referir a ellas las densidades de los líquidos y sólidos; por cima y por debajo de esta temperatura aquélla disminuye, teniendo a 0° la de 0,999873, siendo 772 veces más densa que el aire; es el disolvente neutro por excelencia, y ella a su vez puede disolverse en otros disolventes; ya se dieron a conocer las leyes que rigen a la disolución de los gases y sólidos en el agua. Es muy poco compresible; no conduce bien el calor ni la electricidad; el agua sólida se electriza por frotamiento; es el cuerpo de mayor calor específico. Tiene un gran poder *iontizante*.

Sometida a 0° se solidifica; en determinadas circunstancias puede conservar el estado líquido hasta—20° (sobrefusión), sobre todo en tubos capilares; a medida que su temperatura desciende, se va haciendo menor su densidad y aumenta de volumen (100 volúmenes de agua a 0° dan 107 volúmenes de hielo), lo que explica muchos hechos que tienen lugar durante los grandes fríos del invierno, como, por ejemplo: la flotación del hielo en el agua, la disgregación de ciertas rocas llamadas heladizas, la muerte de muchos vegetales, etc. El agua sólida necesita absorber 79 calorías para fundirse.

Si se la calienta, comienza por dilatarse, aunque muy irregularmente, y su temperatura se eleva por grados, debido, no a su conductibilidad para el calor, sino a la desigual densidad que adquieren las diversas capas líquidas, que origina corrientes ascenden-

tes y descendentes; entra en ebullición a 100°, siendo la presión de 760mm, pero dicha temperatura puede variar por distintas causas; por la ebullición se transforma en un vapor incoloro, cuya densidad es 0,622, y 9 referida al hidrógeno, que ocupa un volumen unas 1.700 veces mayor que el del líquido de que procede. La cantidad de calor que necesita absorber el agua para transformarse en vapor, es de 537 calorías por cada gramo, calor que, transformado en energía potencial, está contenido en el vapor de agua y es devuelto por éste cuando se liquida. A la temperatura de 2000° se descompone, pero a unos 1100° ya comienza a disociarse, como lo ha de demostrado Sainte-Claire Deville en el aparato fig. 31.

Está compuesto de un tubo PP de porcelana barnizada e impermeable, por cuyo eje pasa otro de menor diámetro TT de porcelana porosa, lleno de fragmentos de ésta, así como el espacio comprendido entre los dos, para que la temperatura sea uniforme en toda la masa, cuando el aparato se calienta al rojo intenso; por el tubo TT se hace pasar vapor de agua, y por espacio intertubular gas anhidrido carbónico en la dirección CC'; el vapor de agua se disocia en sus dos componentes, oxígeno e hidrógeno, y éste, por su gran poder endosmósico, atraviesa la pared del tubo poroso con más velocidad que el oxígeno, quedando de esta manera separados y mezclados con un gas inerte el anhidrido carbónico, para que no se vuelvan a combinar, recogiendo el gas que sale del aparato y absorbiendo el anhidrido carbónico por lejía de potasa, queda una mezcla de oxígeno e hidrógeno.

La electricidad descompone el agua si se la acidula previamente, haciéndola atravesar por ella en corriente. Si el agua está purísima, apenas si conduce la corriente eléctrica; sin embargo, como aun la más pura que se conoce es ligerísimamente conductora, hay que admitir que algunas de sus moléculas se hallan disociadas en sus iones H^+ y OH^-.

172. Propiedades químicas.—El agua no manifiesta un carácter químico determinado; es un cuerpo neutro. Siendo dicha molécula cerrada o completa (H—O—H), si se supone que en ella falta un átomo de hidrógeno, resultará una molécula incompleta o abierta (H—O—), que será un radical monodínamo $(HO)'$ hipotético, al que se denomina *oxhidrilo* o *hidroxilo*, que forma parte de muchos compuestos, interviniendo en sus reacciones químicas, transportándose de unas moléculas a otras, y permite referir al tipo hidrógeno (H—H) cuerpos que se refieren al tipo agua; así el ácido nítrico NO_3H, referido al tipo hidrógeno, será $(NO_3)' - (HO)'$; el hidróxido potásico $KO\overline{H}$, será $K'-(HO)'$, el alcohol será $(C_2H_3)'-(HO)'$, etc.

El agua se combina con algunos cuerpos simples, como el cloro (Cl_2,$10H_2O$) y el bromo (Br_2,$10H_2O$) y con muchos compuestos

(ácidos, bases, sales), formando combinaciones intermoleculares, en las que hay una cantidad constante del cuerpo y un número fijo de moléculas de agua a una temperatura determinada, número que suele variar con ésta. Algunos de estos cuerpos reciben el nombre de *hidratos* o de *hidratados*, y si cristalizan, una parte al menos del agua unida a ellos, que puede desaparecer fácilmente en presencia de un cuerpo desecante, se llama *agua de cristalización*, mientras que otra parte, que no desaparece tan fácilmente, debe ser considerada como *agua de constitución*.

El fluor descompone el agua, formando ácido fluorhídrico y oxígeno ozonizado; los demás halógenos la descomponen también, ya mediante la influencia de la luz, ya a una temperatura algo elevada, formando los hidrácidos correspondientes, quedando el oxígeno libre; en algunas ocasiones puede formarse además algún compuesto ternario, como, por ejemplo, el ácido hipocloroso. Cuando el oxígeno oxida algunas substancias minerales u orgánicas en presencia del agua, puede oxidar también a parte de ésta, formando agua oxigenada.

Los ácidos fluorhídrico, clorhídrico, bromhídrico y yodhídrico, además de ser muy solubles en el agua, forman con ella distintos hidratos, como ya se ha dicho al estudiarlos.

La descomponen temperaturas variables, multitud de metales, constituyendo este hecho el fundamento de la clasificación de aquéllos hecha por Thenard así el potasio la descompone a la temperatura ordinaria, y el hierro, al rojo.

Se combina con los anhídridos para formar ácidos, y con los óxidos anhidros para formar bases.

— **173. Clasificación de las aguas naturales.**—Aunque se puede preparar directamente el agua combinando el hidrógeno y el oxígeno, nunca se hace, por ser mucho más fácil, más breve y menos costoso purificar las aguas que existen en la naturaleza.

Pero antes de entrar a exponer esta purificación es conveniente conocer las substancias que contienen disueltas las aguas naturales, substancias que son diversas, tanto en calidad como en cantidad, y permiten establecer divisiones entre aquéllas. Unas aguas proceden de la atmósfera (lluvias, nieves, etc.), y se llaman *meteóricas*, y otras existen en la tierra (mares, lagos, ríos, fuentes etcétera), y se llaman *telúricas*. De éstas hay unas que por la naturaleza y la cantidad de las substancias 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*, *duras* o *crudas*, que se llaman *selenitosas* cuando tienen disuelto un exceso de sulfato cálcico; también se dividen en *frías*, si su temperatura es igual o inferior al del ambiente, y *termales*, si es

superior; reciben el nombre de *aguas minerales* o *medicinales* si por su temperatura o por contener alguna substancia que obre como agente terapéutico, o por ambas cosas a la vez, pueden aplicarse a la curación de ciertas enfermedades.

A su vez las aguas minerales se clasifican según el cuerpo o cuerpos que las mineralizan y a los que se supone deben su acción terapéutica, en los grupos siguientes: *acídulas* o *gaseosas*, caracterizadas por contener mucho ácido carbónico libre; *sulfhídricas* o *sulfurosas*, si contienen gas sulfhídrico o un sulfuro soluble; *alcalinas*, las que llevan en disolución una cantidad mayor o menor de bicarbonato sódico o 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 de hierro; *nitrogenadas*, si desprenden bastante gas nitrógeno; *radiactivas*, si, como sucede en mayor o menor escala con todas las aguas minerales, poseen algunos de los caracteres de aquellas substancias. Estos grupos se subdividen en otros cuyo estudio detallado corresponde a la Terapéutica.

— **174. Caracteres de las aguas potables.**—Para que un agua deba beberse o sea potable debe tener gusto agradable, pues si bien el agua no tiene sabor determinado, las substancias disueltas en ella la hacen más o menos grata al paladar; ha de ser inodora, debe cocer bien las legumbres y disolver el jabón, formando bastante espuma; debe tener además *aire* en disolución y carecer de bacterias *patógenas*. La calidad y la cantidad de las substancias sólidas y gaseosas disueltas en las aguas, y que éstas han tomado de los terrenos por donde circulan y de la atmósfera, son las que contribuyen a que reunan aquellas condiciones; por lo tanto, un agua potable debe llevar en disolución una cantidad de substancias fijas que no pase de *3 á 4 decigramos por litro* y debe estar aireada, es decir, debe haber disuelto la cantidad correspondiente (40 a 55 c. c. por litro) de los gases que forman el aire (oxigeno 7 a 10 c. c., nitrógeno 15 á 21 c. c., anhidrido carbónico 8 á 22 c. c.)

La interpretación científica de estos caracteres es bien sencilla; las aguas que lleven en disolucion substancias sólidas o gaseosas, que por su cantidad o por su naturaleza difieran de las que ordinariamente suelen llevar, tendrán un sabor más o menos agradable y quizás olor, y si no contienen ninguna de aquellas substancias, serán indigestas; un agua muy cargada de sales cálcicas, o magnésicas, no podrá cocer bien las legumbres, porque alguno de los principios de éstas forman compuestos insolubles con la cal y la magnesia, que impedirán se ablande por la cocción: siendo el jabón una sal soluble *(oleato sódico)* al disolverse en un agua que contenga muchas sales cálcicas o magnésicas (cloruros, sulfatos,

bicarbonatos) 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 éste, aquéllas no pueden 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 Boutron y Boudet, que le dieron el nombre de *hidrotimetría*; para practicarle se necesita tener una disolución de valor conocido, de una sal cálcica (cloruro o sulfato) o bárica (cloruro) 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; conocidos estos datos, se determinan cuántos volúmenes de la disolución de jabón consume un volumen conocido del agua que se ensaya, hasta que la espuma persista, o sean los *grados hidrotimétricos* de la misma. (V. la parte cuarta de esta obra).

— **175. Determinación de los principios fijos de las aguas.**—Se determinan evaporando en baño de vapor un volumen conocido de agua, en una cápsula de platino pesada de antemano; el residuo salino que deja en la cápsula estará formado por los principios fijos que tenía disueltos el agua evaporada; se somete la cápsula con el resíduo a la temperatura de 130°, y se pesa después; restando el peso de la cápsula, se tendrá el del residuo, que, cualquiera que sea la cantidad de agua de que proceda, se refiere a un litro.

Este residuo está formado generalmente por *carbonatos cálcico y magnésico, sulfatos cálcico, magnésico y sódico, cloruros sódico y magnésico, sílice, materias orgánicas,* etc. Algunas de estas substancias se reconocen directamente en las aguas por ciertos reactivos; así, por ejemplo, se demuestra la existencia de los *cloruros* por la opalinidad o el precipitado blanco de cloruro argéntico que se forma añadiendo al agua (previamente acidulada con ácido nítrico para descomponer los carbonatos) unas gotas de la disolución de *nitrato de plata:* los *sulfatos*, por la opalinidad o el precipitado blanco que dan con el *cloruro* o el *nitrato bárico* (acidulando el agua con ácido clorhídrico); los *carbonatos*, por el precipitado blanco que produce el *agua de cal:* la *cal*, por el precipitado blanco que forma el *oxalato amónico*, añadiendo antes al agua cloruro amónico y amoniaco para que no se precipite la magnesia: la *magnesia,* con el *fosfato sódico,* previa separación de la cal: el *alcohol* produce opalinidad en aguas que contienen *sulfato cálcico:* las *materias orgánicas* descoloran la disolución morada

del *permanganato potásico* con que se tiñe el agua: el *amoniaco*, por la coloración amarillenta o el precipitado parduzco que se forma añadiendo al agua el *reactivo de Nessler* (disolución de yoduro mercúrico en el yoduro potásico adicionada de potasa).

— **Materia orgánica de las aguas.**—La investigación de la materia orgánica de las aguas tiene gran importancia, sobre todo después de los trabajos de Pasteur, de Koch y otros sabios. La forman restos de seres vivos, ya en suspensión en ella, ya en disolución, y además microrganismos y gérmenes de estos (*infusorios, micrococos, bacilos, bacterias, algas, levaduras, mohos*, etc.) La mayor parte de ellos no son nocivos; únicamente las *bacterias patógenas* son causa eficiente o por lo menos uno de los medios más eficaces de transmisión de ciertas enfermedades (tifus, cólera, etc.) Afortunadamente las aguas de río, de fuente y otras utilizadas para la bebida, no contienen dichas bacterias sino en casos excepcionales.

El número de microrganismos es muy considerable; las mejores aguas potables no contienen menos de 300 en 1 c. c. de agua; lo ordinario es que contengan de 8.000 á 11.000 y algunas de 180.000 á 244.000; de suerte que en un vaso de agua de $^1/_4$ litro ($^1/_2$ cuartillo) hay ordinariamente un número de microbios que no baja de 30.000.000.

Hirviendo el agua se destruye o por lo menos se amortigua la vitalidad y la reproducción de estos pequeños seres, pero no así las substancias albuminoideas necesarias para su desenvolvimiento. Se consigue separarles por lo menos en gran parte, filtrándola por filtros de porcelana porosa, o de arena fina, si se trata del agua que abastece a las grandes poblaciones.

Estos aparatos no esterilizan, sin embargo, y conviene completar su acción antes de que pueda ser ingerida por los ciudadanos; los principales métodos usados con este fin se fundan en la acción bactericida del ozono; en la de los rayos ultravioletas producidos por un arco eléctrico de mercurio en tubos de cuarzo; en la acción del yodo; muy recientemente se ha propuesto el empleo del cloro líquido; también se va extendiendo un método antes sólo usado en campaña, que consiste en el empleo del cloruro de cal (o bien otros hipocloritos) (0,5 g. en cada m^3), añadiendo después, para evitar algo de mal sabor, 0,25 g. de hiposulfito sódico.

Se demuestra la existencia en el agua de la materia orgánica procedente de seres vivos por la del nitrógeno que siempre contiene. Este nitrógeno se encuentra formando compuestos diferentes: una parte de él en los compuestos orgánicos, tales como los albuminoides procedentes de dichos seres; otra en estado de compuestos amónicos, resultado de la alteración de dichos albuminoides y de compuestos oxigenados, como los nitratos, último término de su oxidación. Por eso es de gran interés determinar en las aguas el nitrógeno que se halla en una y otra forma. La existencia de nitratos en bastante proporción indica que existe o ha existido mucha materia orgánica que ya está oxidada. Las que contienen mucho nitrógeno, relativamente en esas diversas formas, son nocivas para la salud, no deben beberse.

176. Gases disueltos en el agua.—Se extraen valiéndose del procedimiento siguiente:

En un matraz de vidrio A (fig. 51) de $^1/_2$ a 1 litro de cabida se ajusta el tubo de desprendimiento B por medio de un buen tapón de corcho o de goma, de manera que el extremo del tubo no sobresalga nada del orificio interior del tapón; el otro extremo termina en la cuba de

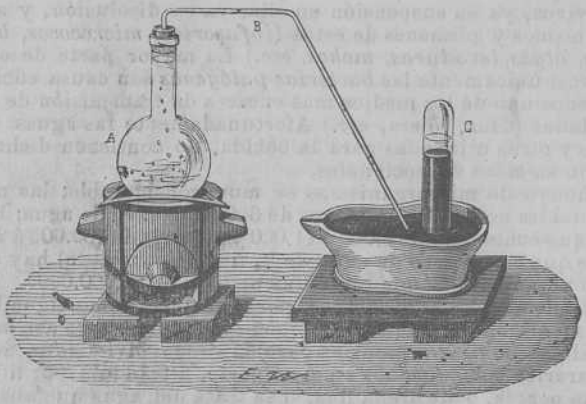


Fig. 51.—Extracción de los gases disueltos en el agua.

de mercurio o en una vasija con agua hervida, que sirve de cuba hidroneumática. Se llenan completamente de agua el matraz y tubo de desprendimiento, cuidando mucho de que no quede ni la más pequeña burbuja de aire, y se la hace hervir por large rato, recogiendo los gases en una campana graduada C, en la que se miden tomando las precauciones convenientes; conocido el volumen de agua que se sometió a la ebullición, se refiere la cantidad de gas extraída a un litro de aquélla.

Se pueden emplear con el mismo objeto otros varios aparatos, y la bomba de mercurio, de manejo más difícil; los gases que *normalmente* se encuentran en las aguas son los gases del aire, incluídos los *gases nobles;* éstos a veces se hallan en proporciones relativamente importantes, sobre todo en las aguas radiactivas.

177. 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 son varios, pero el más usado es el *alambique* (fig. 52).

Está formado por la caldera de cobre A, estañada interiormente, que se llama *cucúrbita*, en la que se coloca el agua que se va a destilar; por la cubierta o cabeza de esta caldera B, también de cobre o de estaño, llamada *capitel*, y por un tubo de estaño en forma de espiral o de ziz-zag E, que se llama *serpentín*, introducido en una caja cilíndrica o prismática, denominada refrigerante, para tenerle rodeado de

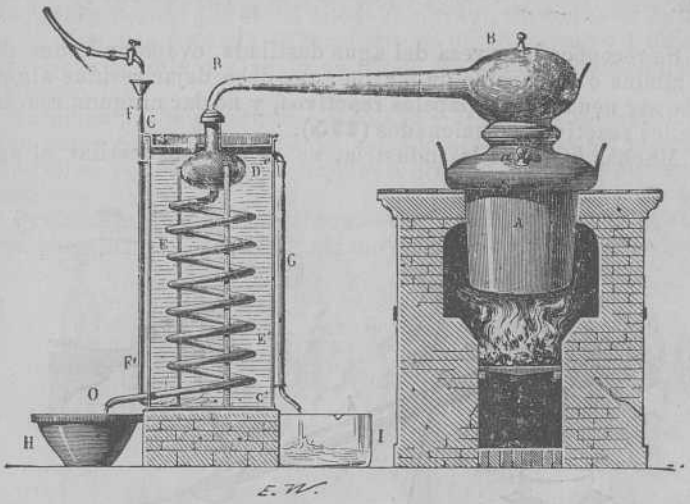


Fig. 52.—Alambique para la destilación del agua.

agua fría, a fin de condensar los vapores que le atraviesan. Cuando se quieren hacer destilaciones a temperaturas que no pasen de 100° se introduce en la caldera un vaso cilíndrico que se sumerge en el agua que contiene aquélla, por medio de la cual se calienta; entonces se dice que se verifica la destilación en *baño de maría*.

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 descompone *(hidrolisis)* dejando en libertad ácido clorhídrico (**5**) que acompaña al vapor de agua y magnesia que constituye parte del sedimento que se forma en la caldera.

Para obtener agua purísima, es preciso no obstante, redestilarla con permanganato potásico que destruirá la materia orgánica y después con hidrato bárico que retenga el gas carbónico principalmente; debe en este caso conservarse en vasijas de vidrio inatacable o de algún metal precioso, y al abrigo del aire.

El alambique puede sustituirse por vasijas de vidrio, formándose un aparato (figura 53), en el que la caldera está reemplazada por un matraz *a* o retorta, y el serpentín por el llamado refrigerante de Liebig *b*, que está constituído por dos tubos concéntricos, el interior de vidrio; entre los dos se hace circular agua fría; el agua se recoge en frascos *c*. El agua destilada en vasijas de vidrio siempre contiene algunas de las substancias que forman éste, que se disuelven por la ebullición prolongada.

Se reconoce la pureza del agua destilada, evaporando una poca en lámina o en cápsula de platino: no debe dejar residuo alguno, debe ser neutra a los papeles reactivos, y no dar ninguna reacción con los reactivos mencionados (**175**).

Muchas veces en la industria, no es preciso destilar el agua

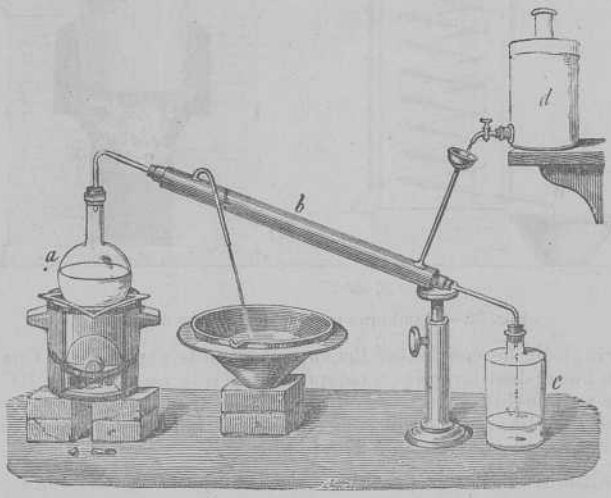


Fig. 53.—Destilación del agua con el refrigerante de Liebig.

para purificarla, sino que basta con *corregirla* con respecto a determinadas impurezas según los fines a que se destine aquella; uno de los procedimientos más eficaces, es el de *Gans*, que consiste en hacer pasar el agua a través de una capa de *zeolita* artificial *sódica* (sílico-aluminato sódico) hecha fundiendo 6 p. de arena tuarzosa, 3 p. de caolín y 12 de sosa; estos productos, también llamados *permutitas*, quitan a las aguas toda su cal y magnesia sustituyéndolas por sosa.

178. Composición del agua.—Se determina por *análisis* y por *síntesis*.

Procedimientos analíticos.—Descomponiéndola por la corriente eléctrica producida por dos pares de Bunsen, en el voltámetro *c* (fig. 10), se recogen en las campanas A y B colocadas sobre los alambres de platino, dos gases, doble en volumen el del cátodo *(hidrógeno)* que el del ánodo *(oxígeno)*; de donde se deduce que el agua está formada de 2 volúmenes de hidrógeno y 1 de oxígeno. Se la acidula con ácido sulfúrico para que conduzca mejor la electricidad.

También puede practicarse el análisis del agua descomponiendo su vapor por el hierro al rojo, como lo hizo Lavoisier; pero son preferibles, por estar menos sujetos a errores, los procedimientos sintéticos.

Procedimientos sintéticos.—Para realizar la síntesis del agua basta hacer arder el hidrógeno en una atmósfera de oxígeno

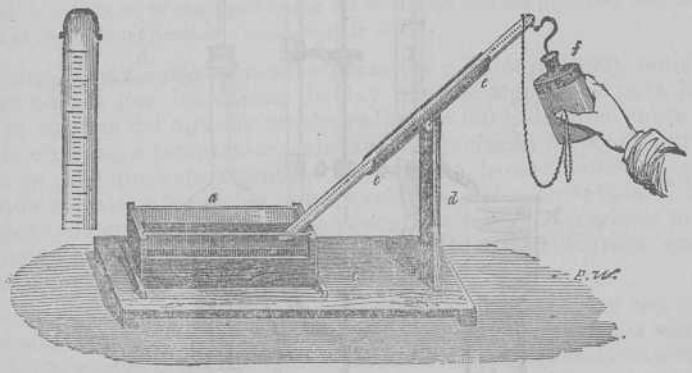


Fig. 54.—Eudiómetro de Bunsen.

o de aire, y recoger convenientemente el producto de la combustión, que es agua.

Los *procedimientos sintéticos* son de dos clases; unos que dan la composición del agua en volumen y se llaman *eudiométricos*, porque se emplean en ellos los aparatos llamados *eudiómetros*, y otros que determinan la composición *en peso*.

Procedimientos eudiométricos.—Están fundados en la propiedad que tiene el oxígeno de combinarse con el hidrógeno para formar agua, mediante la acción de chispas eléctricas, y como esta combinación se verifica con detonación, es necesario valerse de

aparatos suficientemente resistentes u operar con cantidades relativamente pequeñas.

Un eudiómetro muy empleado es el de Bunsen (fig. 54), que consiste en un tubo *ee*, dividido en centímetros cúbicos, y algunas veces además en milímetros; está cerrado en uno de sus extremos, y cerca de éste hay dos alambres de platino que atraviesan la pared del tubo, que interiormente casi se tocan; exteriormente están doblados en forma de anillo. Lleno el tubo de mercurio y colocado con la inclinación necesaria en la cuba *a*, que contiene también mercurio, se introducen en aquél

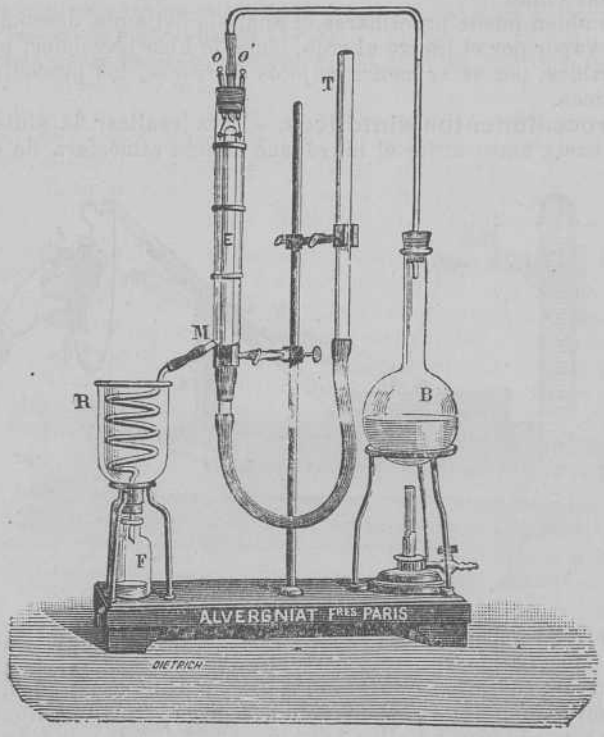


Fig. 55 — Eudiómetro de Hofmann, modificado por Salet.

dos volúmenes iguales de hidrógeno y de oxígeno, y por medio de la botella de Leyden o por una bobina de inducción se hace saltar la chispa eléctrica entre los alambres de platino; se produce una detonación y gran dilatación de la mezcla ga-

seosa; medido el gas que ha quedado, se halla que su volumen es la cuarta parte del que ocupaba aquella mezcla; este gas es oxígeno puro.

Puede obtenerse el mismo resultado prácticamente por medio de un eudiómetro ideado por Hofmann y modificado por Salet.

Consiste en un tubo eudiométrico E (fig. 55), colocado dentro de otro más ancho M, cuyos extremos van cerrados con tapones, atravesado el superior por dos alambres de platino *o o'*, y por un tubo de desprendimiento que sirve para hacer llegar al espacio intertubular, vapor de alcohol amílico líquido, que hierve a 132° en el matraz B; el tubo E comunica por su extremo inferior con otro T, abierto por medio de un tubo ancho de goma. Lleno el tubo E de mercurio, se introduce en él una mezcla de dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno, que suman tres volúmenes; se hace circular vapor de alcohol amílico para elevar la temperatura del eudiómetro a 132°, haciendo que el mercurio tenga el mismo nivel en los tubos E y T; moviendo este último verticalmente en el sostén que le sujeta, se anota entonces el volumen que ocupa la mezcla gaseosa y se hace saltar la chispa, valiéndose de los alambres *o o'*, el agua resultante quedará en estado de vapor, y restableciendo el nivel del mercurio, se ve que aquél ocupa *dos tercios del volúmen* primitivo, resultado igual al obtenido teóricamente comprobando éste.

Síntesis del agua en peso.—Berzelius y Dulong (1820), teniendo en cuenta una indicación de Gay Lussac, emplearon para hacer la síntesis del agua la acción reductora del hidrógeno sobre el óxido cúprico, a temperatura elevada, deduciendo de la disminución de peso que experimentaba dicho óxido, la cantidad de oxígeno que entraba a formar el agua y restando del peso de ésta el del oxígeno, obtenían el del hidrógeno por diferencia. Este mismo procedimiento fué puesto en práctica por Dumas (1843) con gran escrupulosidad, empleando el aparato (fig. 56):

Consiste en un frasco grande F lleno de hidrógeno obtenido con el cinc y el ácido sulfúrico del comercio, cuyo gas se purifica haciéndole pasar por una serie *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, de tubos en U, que contienen piedra pómez empapada de nitrato de plomo, de sulfato argéntico y de potasa cáustica, para absorber respectivamente el ácido sulfhídrico, el hidrógeno fosforado y arsenical y el hidrógeno carbonado y silicia-do; a continuación de aquéllos hay otros dos *f*, *g*, que contienen anhidrido fosfórico, rodeados de una mezcla de hielo y sal; otro tubo *h* más pequeño que contiene también anhidrido fosfórico, cuyo peso no debe variar durante todo el experimento, sirve para demostrar que el hidrógeno que pasa por él está completamente seco; unido a éste por medio de un tubo *r'* hay una esfera B, de vidrio poco fusible, que contiene óxido cúprico, que se calienta con la lámpara de alcohol y a continuación un recipiente B', también de vidrio, destinado a 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 *i k* en U, llenos de anhidrido fosfórico, de los que el segundo está rodeado de una

mezcla frigorífica; 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.

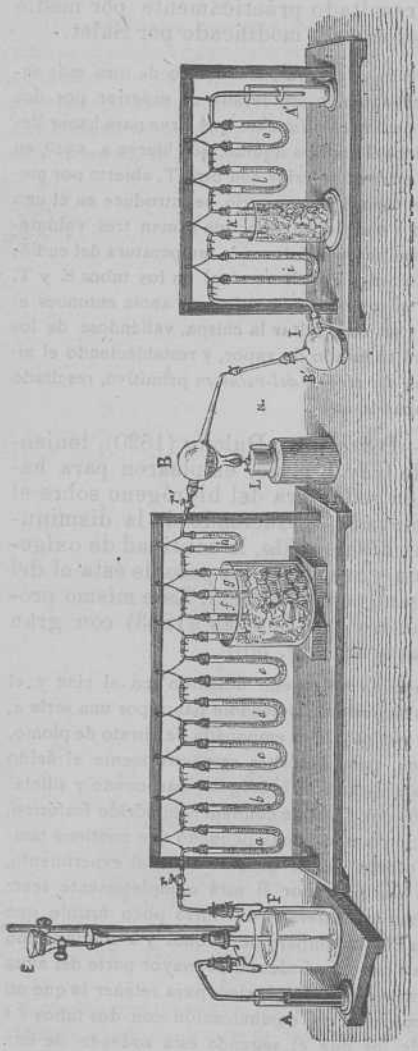


Fig. 56.—Aparato de Dumas para efectuar la síntesis del agua en peso.

Para efectuar la síntesis del agua se comienza calentando el óxido cúprico a fin de desecarle completamente, después se hace el vacío en el globo de vidrio que le contiene, y se le pesa, así como el recipiente B′ y los tubos *i*, *k*; unidas todas las partes del aparato se hace pasar el hidrógeno, y cuando todo el aire haya sido expulsado, se calienta el óxido de cobre, para que se reduzca formándose agua, que se condensará en el recipiente B′ y en los tubos *i*, *k*; se deja enfriar sin interrumpir la corriente de hidrógeno, se hace el vacío nuevamente en el globo B y se pesa; restando este peso del que tenía antes, la diferencia será el peso del oxígeno 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 éste el del oxígeno se tendrá el peso del hidrógeno.

De gran número de experimentos efectuados con este aparato con toda escrupulosidad, dedujo Dumas que el agua está compuesta de

88,888 de oxígeno
11,112 „ hidrógeno
100,000

cuyos números están en la relación de 1 : 8 o de 2 : 16; por lo tanto, la misma que la deducida de los análisis volumétricos su fórmula será, según esto, H_2O.

179. Aplicaciones del agua.—No es necesario enumerar las aplicaciones del agua natural, líquida, ni tampoco las cada día más importantes que va teniendo *el hielo* natural o artificial, producido por máquinas en las que se evapora rápidamente un gas liquidado, como el amoniaco, el anhídrido sulfuroso o el anhídrido carbónico, sustrayendo calor al agua que rodea el recipiente, donde la evaporación se verifica; la industria *frigorífica* es cada día más indispensable, y sólo su aplicación a la conservación y transporte de materias alimenticias frescas, consume al año muchos millones de toneladas de hielo. El agua destilada se emplea en casi todas las operaciones químicas por ser el disolvente neutro por excelencia; en Farmacia y en algunas artes, como la fotografía, también se usa mucho.

BIOXIDO DE HIDROGENO $-H_2O_2$

Peso molecular... $H_2O_2 = 34$.

180. Historia, sinonimia y estado en la naturaleza.—Fué descubierto en 1818 por Thenard. Se le conoce además con los nombres de *agua oxigenada* y *de peróxido de hidrógeno*. Schœne ha indicado que existe en el aire, y según Struve, en la nieve y otras aguas meteóricas.

181. Propiedades físicas.—Es líquido espeso, incoloro (según Spring, visto a través de espesor suficiente es azul verdoso, por lo que opina que el oxígeno no ha perdido sus propiedades en el agua oxigenada); sabor astringente y metálico, olor que recuerda el del ácido nítrico (Hanriot), densidad 1,4996, soluble en agua, no se solidifica a — 30°, se volatiliza y destila en el vacío sin descomponerse (alguna vez se ha producido una fuerte explosión); a + 20° se descompone parcialmente en agua y oxígeno, a 100° su descomposición es total, aun diluída, desprendiendo calor y 480 veces su volumen de oxígeno; es muy inestable, adquiere más estabilidad diluyéndole en agua, o adicionándole pequeñas porciones de ácido clorhídrico sulfúrico, otros ácidos orgánicos como el benzoico, salicílico o barbitúrico (Merck).

182. Propiedades químicas.—Es *oxidante enérgico* por la facilidad con que se descompone en agua y oxígeno; descolora las tinturas azules vegetales y ataca la piel y las mucosas, produciendo manchas blanquecinas bastante persistentes. Según Schiloff (1893) da reacción ácida con el papel azul de tornasol. Es un compuesto endotérmico que absorbe 21,6 calorías para formarse.

Son muy notables las acciones que sobre el agua oxigenada

ejercen muchos cuerpos, y pueden dividirse de la manera siguiente:

1.° Hay cuerpos como el *carbón*, el *negro* y la *esponja de platino*, el *oro*, la *plata* el *rodio* y el *paladio*, entre los simples, el *bióxido de manganeso* y otros *peróxidos*, entre los compuestos inorgánicos, y la *fibrina* entre los orgánicos, que la descomponen sólo 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 o de porosidad de alguno de aquellos cuerpos, hasta el punto de que pueden verificarse con explosión. Gernez atribuye la descomposición del agua oxigenada en estas condiciones al aire condensado por las substancias pulverulentas, puesto que el negro de platino calcinado no la descompone.

2.° Hay otros cuerpos oxigenados que provocan la descomposición del agua oxigenada, descomponiéndose ellos a 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 ésta y de aquél. También descompone los *óxidos de oro* y de *platino*, el *bióxido de plomo* y el *permanganato potásico*.

3.° Otros, por último, como el *selenio* y el *arsénico* entre los metaloides, el *aluminio* y *magnesio* entre los metales y algunos *protóxidos*, como los de *estroncio*, *calcio*, *cobre*, *níquel* y *cobalto*, descomponen el agua oxigenada, apoderándose de la mitad de su oxígeno para oxidarse o peroxidarse ellos. El *sulfuro de plomo*, negro, que es transformado en *sulfato de plomo*, blanco, el *anhídrido crómico* (CrO_3) rojo, que pasa a *percrómico* (Cr_2O_7), azul, etcétera, son también ejemplos de esta acción. De algunos de estos hechos se hace aplicación para reconocer la presencia del bióxido de hidrógeno.

La facilidad de descomposición de este cuerpo, sobre todo en presencia de una ligera alcalinidad, obliga a conservarla cuando está pura o muy concentrada en vasijas de vidrio interiormente parafinadas.

183. Preparación.—El peróxido de hidrógeno se produce en muchas oxidaciones lentas en presencia del agua, por ejemplo, cuando se agita dentro de un frasco de vidrio una lámina de plomo amalgamada con agua ligeramente acidulada con sulfúrico, o cuando se agita en un frasco abierto éter con un poco de agua; también se produce en la electrosis de ésta algo de agua oxigenada.

Los procedimientos para prepararla en alguna cantidad están fundados en hacer actuar un ácido, que suele ser el clorhídrico,

fluorhídrico, hidrofluosilícico, sulfúrico o carbónico sobre un bióxido, que casi siempre es el de bario. El metal del bióxido sustituye al hidrógeno del ácido (para formar la sal correspondiente), que se combina con el oxígeno y forman agua oxigenada.

Suele emplearse corrientemente el ácido clorhídrico por la rapidez con que se obtiene el agua oxigenada; la reacción que se produce es la siguiente:

$$BaO_2 + 2ClH = Cl_2Ba + H_2O_2$$

La operación se practica vertiendo el bióxido de bario pulverizado y mezclado con agua sobre el clorhídrico diluído y frío; no debe hacerse a la inversa, porque el H_2O_2 es estable en presencia del ClH, y no en la del óxido o hidrato bárico, que la descompondría a medida que se formara. Para enriquecer el líquido en agua oxigenada se añaden unas gotas de SO_4H_2, que descompone el cloruro bárico y regenera el ClH:

$$Cl_2Ba + SO_4H_2 = SO_4\,Ba + 2ClH$$

Se añade de nuevo BaO_2 en la misma forma que al principio y se repiten estas operaciones 10 o 12 veces, al cabo de las cuales se obtiene un líquido capaz de desprender 30 veces su volumen de oxígeno activo; si se desea concentrar más, se somete a un enfriamiento por medio de una mezcla frigorífica, que congela una parte del agua, y la porción que permanece líquida resulta así enriqueda en agua oxigenada.

Es también muy cómodo el empleo del ácido carbónico, haciéndole pasar en corriente por agua que tenga en suspensión bióxido de bario, porque se forma carbonato bárico insoluble. (El bióxido de bario debe ser puro.—Véase su purificación al estudiar el bario.)

Actualmente se prepara con suma facilidad en los laboratorios disolviendo simplemente en agua fría acidulada convenientemente ciertos compuestos, las *persales,* como los *perboratos, persulfatos* y *percarbonatos*; disolviendo en un litro de agua 170 gramos de perborato de sodio (BO_3Na, $4H_2O$), que es muy estable, y 60 gramos de ácido cítrico se obtiene un agua oxigenada muy pura, al 10 por 100.

Industrialmente se prepara el agua oxigenada por el bióxido de bario y el ácido fluorhídrico, que produce fluoruro bárico insoluble y fácilmente separable; sin embargo, el procedimiento hoy más usado es la destilación del ácido persulfúrico obtenido electrolíticamente, del que nos ocuparemos más tarde.

Merck prepara agua oxigenada pura al 30 por 100 en peso (100 por 100 en volumen, a la que llama *perhidrol*, dejando caer,

en ácido sulfúrico al 20 por 100 y enfriado, la cantidad teórica de *peróxido de sodio* Na_2O_2 en pequeñas porciones y destilando después en el vacío.

184. Reactivos del agua oxigenada.—Vertiendo unas gotas de agua oxigenada sobre una disolución de *anhidrido crómico* (rojo) al 1 %, o de un cromato y ácido clorhídrico y encima éter y agitando, se tiñe éste de color azul intenso, porque disuelve al *anhidrido percrómico* que se forma.

Tratando por agua oxigenada una disolución de *yoduro potásico*, adicionada de *engrudo de almidón* y de pequeña cantidad de *sulfato ferroso*, aparece el color azul característico del yoduro de almidón.

Si a una disolución de *molibdato amónico* al 10 % se le añade un volumen igual de ácido sulfúrico y unas gotas de agua oxigenada, toma coloración amarilla intensa, que permite encontrar una décima de miligramo de agua oxigenada. (Denigés, 1890).

La disolución morada de permanganato potásico, acidulada con ácido sulfúrico se decolora añadiéndola agua oxigenada. Esta reacción se utiliza para determinar cuantitativamente la riqueza del agua oxigenada diluída.

185. Aplicaciones.—Se emplea como reactivo en algunos casos. Thenard la aplicó para restaurar las pinturas cuyos colores blancos se habían ennegrecido por haberse formado sulfuro de plomo negro, que el agua oxigenada transforma en sulfato de plomo blanco. Se emplea industrialmente en grandes cantidades para el blanqueo de ciertas substancias, como la paja, la seda, etc., para teñir de color rubio el pelo. En medicina se emplea alguna vez como agente terapéutico y muy frecuentemente, convenientemente diluída, como antiséptico poderoso.

ACIDO SULFHIDRICO. – H-S-H

Peso molecular... $SH_2 = 34{,}07$.

186. Historia y sinonimia.—Conocido ya por Meyer y por Rouelle, que le denominó *aire fétido;* el primero que estudió sus propiedades fué Scheele en 1777; ha sido estudiado después por Berthollet, Thenard, Davy y Berzelius. Recibe los nombres de *ácido sulfhídrico, súlfido hídrico, hidrógeno sulfurado* y algún otro.

187. Cómo se halla en la naturaleza.—Se encuentra disuelto en las aguas sulfhídricas; se desprende en las erupciones volcánicas; se forma en la reducción de algunos sulfatos por las materias orgánicas y en la putrefacción de las substancias orgánicas sulfuradas (albuminoides), como los huevos, los excrementos, etc.

188. Propiedades físicas.—Es gas diáfano, que a 17 atmósferas y 0° o enfriado se condensa en un líquido incoloro, muy movible, de 0,9 densidad a —74°.

Para liquidarle se calienta en el tubo de Faraday (fig. 25, pág. 110), bisulfuro de hidrógeno (S_2H_2), que se desdobla en azufre y gas sulfhídrico; éste se condensa en el extremo frío del tubo.

Enfriado a —85°,5 por la mezcla de ácido carbónico sólido y éter se transforma en una masa blanca cristalina. No tiene color, huele a huevos podridos y su sabor es repugnante; su densidad es 1,1912, y con relación al hidrógeno, 17; un litro de este gas pesa 1,54 gramos; el agua disuelve de 3 a 4 volúmenes igual al suyo de gas sulfhídrico; es más soluble en el alcohol, que disuelve de 7,5 a 18 volúmenes; la disolución acuosa tiene el olor y sabor del gas. Se descompone a 400° en sus dos elementos; también es descompuesto por la electricidad.

189. Propiedades químicas.—Tiene los carácteres de ácido débil; enrojece las tinturas azules vegetales, haciéndolas tomar color vinoso. Esto es debido a que su disociación electrolítica es escasa, y en vez de producirse los iones S'' y H''_2 se disocia previamente en HS' y H', y aun esto en exigua proporción. Su hidrógeno puede ser reemplazado por los radicales metálicos, dando origen a los *sulfuros* y *sulfhidratos*, como el agua da origen a óxidos e hidróxidos. No es comburente, pero sí combustible.

Una cerilla encendida, al introducirla en una probeta llena de dicho gas, se apaga; pero éste arde con llama azulada pálida; el producto de esta combustión es agua y azufre, que se deposita en las paredes de la probeta, o agua y gas sulfuroso, según las condiciones en que tiene lugar.

No sirve para la respiración, siendo muy deletéreo; produce la muerte cuando se le respira por poco tiempo, aun mezclado con aire, pudiendo ocasionarla por absorción cutánea; altera profundamente la sangre, que se vuelve negra, porque el gas sulfhídrico dirige su acción sobre el hierro que aquélla contiene, siendo, por tanto, un veneno séptico; entre los varios medios que se emplean para contrarrestar sus efectos, están el agua ligeramente amoniacal y el cloro muy diluído.

Los halógenos reaccionan sobre el ácido sulfhídrico, apoderándose de su hidrógeno y dejando el azufre en libertad:

$$SH_2 + Cl_2 = 2ClH + S. \qquad SH_2 + I_2 = 2IH + S$$

Esta última reacción es interesante, por ser el fundamento de la *sulfhidrometría;* pero no se produce sino en presencia del agua.

El oxígeno actúa también sobre él, formándose agua y azufre o gas sulfuroso, que después puede transformarse en ácido sulfúrico, según las cantidades de oxígeno:

$$SH_2 + O = H_2O + S. \qquad SH_2 + O_3 = H_2O + SO_2$$

Estas reacciones explican por qué las disoluciones transparentes del súlfido hídrico en el agua, y por lo tanto las aguas sulfhídricas naturales se ponen lechosas por el azufre que resulta libre cuando están en contacto del aire, hallándose después en ellas ácido sulfuroso y hasta el sulfúrico. Las substancias porosas y las materias orgánicas favorecen esta reacción.

Es un cuerpo muy *reductor,* es decir, que substrae fácilmente el oxígeno de las substancias que lo contiene, transformándolas en otras menos oxigenadas. Así sucede que con los ácidos crómico y nítrico vertiendo un poco de éste último concentrado en una probeta con SH_2, seco éste se inflama violentamente. Descolora las disoluciones de permanganato y cromato potásico, transformándose en ácido sulfúrico.

190. Preparación.—Aunque el azufre se combina directamente con el hidrógeno en determinadas condiciones, para formar ácido sulfhídrico, no es posible emplear este medio para prepararle en cantidades grandes. Se le prepara tratando un sulfuro por ácido sulfúrico o por el clorhídrico; el sulfuro que ordinariamente se emplea es el ferroso, si se quiere operar en frío:

$$\underset{\text{sulfuro ferroso.}}{SFe''} + SO_4H_2,aq = \underset{\text{sulfato ferroso.}}{SO_4Fe''} + aq + \underset{\text{ácido sulfhídrico.}}{SH_2}$$

$$SFe + 2ClH,aq = Cl_2Fe + aq + SH_2$$

El aparato que es el mismo de la fig. 22 es un frasco de dos bocas, en el que se pone el sulfuro ferroso en trozos con tubo de embudo, en una de ellas para echar el ácido, y tubo de desprendimiento en otra, que termina en la cuba hidrargiro-neumática o en la hidro-neumática, en la que se pone agua caliente o saturada de sal común, recogiendo en probetas el gas sulfhídrico que se desprende.

En los laboratorios es muy frecuente emplear corrientes de gas sulfhídrico como reactivo, y para obtenerlas se han ideado muchos aparatos en los que, reaccionando el ácido sulfúrico o el clorhídrico sobre el sulfuro ferroso, dan en el acto de necesitarse un desprendimiento de hidrógeno sulfurado. El más sencillo de todos es el de la fig. 57, con la sola modificación de colocar entre el tubo de desprendimiento y la boca a que éste se adapta otro ancho de vidrio con algodón en rama, que sirve para que el gas se filtre a

través de él y deje alguna de las substancias extrañas que le acompañan.

Se prepara también el súlfido hídrico por medio del sulfuro de antimonio y del ácido clorhídrico.

$$\underset{\text{sulfuro de antimonio.}}{S''_3Sb_2'''} + 6ClH,aq = \underset{\text{tricloruro de antimonio.}}{2Cl_3Sb'''} + aq. + 3SH_2$$

En este procedimiento hay que operar en caliente, y el aparato (fig. 53) se compone de un matraz, en el que se ponen el sulfuro y el ácido; se calienta por medio de un hornillo o de una lámpara; el gas se recoge en probetas en la cuba hidrargironeumática.

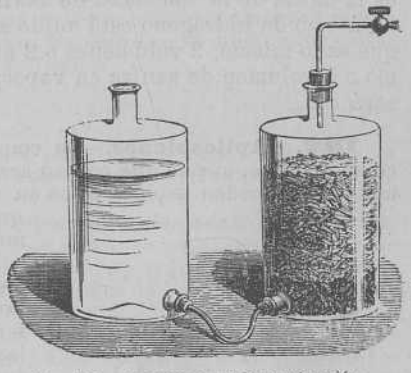


Fig. 57.—Aparato para la producción de hidrógeno sulfurado.

Para tenerlo en disolución se emplea el mismo aparato ya descrito en la pág. 111 (fig. 26), debiendo emplear para disolverle agua destilada que haya sido previamente hervida, para desalojar el oxígeno disuelto, que reaccionaría sobre el gas sulfhídrico. Los frascos en que se conservan estas disoluciones deben estar llenos y bien cerrados para evitar que el oxígeno del aire las pone opalinas (pág. 172).

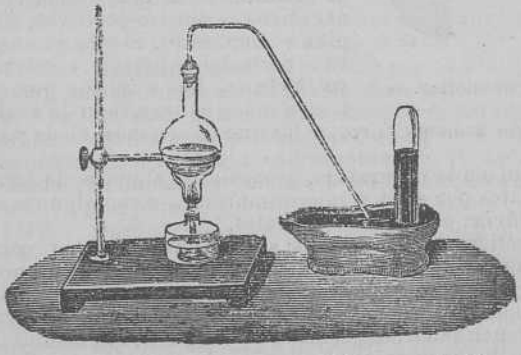


Fig. 58.—Preparación del ácido sulfhídrico por el sulfuro de antimonio.

191. Análisis.— Se determina la composición del ácido sulfhídrico colocando un volumen conocido de este gas en una probeta encorvada (fig. 59), en la que se introduce un poco de estaño; calentándole durante 25 a 30 minutos, se apodera del azufre para formar sulfuro, quedando el hidrógeno libre sin que varíe el volumen del

gas; de suerte que un volumen de ácido sulfhídrico contiene un volumen igual al suyo de hidrógeno; ahora bien, aplicando un cálculo sencillo, se tendrá que

si de la densidad del ácido sulfhídrico 1,1912 ó 16,99 respecto al H se resta la densidad del hidrógeno 0,0692 ó 1

la diferencia 1,1220 ó 15,99

es la mitad de la densidad de azufre; es decir, que un volumen o un átomo de hidrógeno está unido a medio volumen de azufre, o lo que es lo mismo, 2 volúmenes o 2 átomos de hidrógeno a 1 un átomo o 1 volumen de azufre en vapor; por consiguiente, su fórmula será SH_2.

192. 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 (V. Cuarta parte), que tienen gran importancia en el método general analítico: las aguas sulfhídricas naturales y las disoluciones de dicho gas se emplean bastante en Medicina para ciertas enfermedades: también la industria y las artes emplean alguna vez este cuerpo.

Fig. 59.
Análisis del ácido sulfhídrico.

193. Sulfuros.—Son los cuerpos resultantes de la sustitución de todo o parte del hidrógeno del ácido sulfhídrico por radicales electronegativos o electro-positivos, simples o compuestos. Si sólo se sustituye parte del hidrógeno, resulta un *sulfhidrato*. Los sulfuros que no tienen más que un átomo de azufre reciben el nombre de *monosulfuros*, y los que tienen más, el de *polisulfuros*.

Muchos se hallan en la naturaleza, procediendo algunos de la reducción de los sulfatos por ciertos microrganismos, como algunas algas del género *Ulothrix*; otros son artificiales.

Son casi todos sólidos y cristalizados; algunos hay líquidos, como el monosulfuro de fósforo y el bisulfuro de carbono; su color es muy variado, y para algunos característico; por regla general, son inodoros; los hay que tienen olor, como los de carbono y amonio; los líquidos y los solubles tienen sabor, los demás son insípidos; son insolubles en agua, excepto los de los metales alcalinos y alcalino térreos; el calor funde a muchos y volatiliza a otros, sin descomponerlos; algunos se descomponen completamente por el calor y solo pierden parte de su azufre.

El hidrógeno reduce algunos sulfuros a temperatura elevada, formándose ácido sulfhídrico y quedando el metal libre; los halógenos se combinan con el radical del sulfuro, formando una sal halógena; en algunos casos se combinan también con el azufre. El oxígeno a temperatura elevada transforma a unos en sulfatos, a otros en óxidos o en metal, desprendiendo gas sulfuroso; a la temperatura ordinaria y en presencia del agua, los sulfuros se oxidan poco a poco, tran-formándose en sulfatos, pasando algunos antes por el estado de hiposulfitos y sulfitos. El azufre convierte algunos en polisulfuros. Los hidrácidos enérgicos atacan a muchos, desprendiendo gas sulfhídrico; los polisulfuros además precipitan azufre. Los sulfuros solubles absorben el gas sulfhídrico y producen sulfhidratos; los *súlfidos* se unen a los sulfuros electro-positivos para formar *sulfosales*.

Se preparan haciendo actuar el azufre sobre el metal o algunos de sus óxidos a la temperatura ordinaria o a elevada; por la acción del gas sulfhídrico sobre el metal o un óxido; reduciendo los sulfatos por carbón; tratando por azufre o por ácido sulfhídrico los óxidos o hidratos metálicos disueltos o en suspensión en agua; los sulfuros insolubles se preparan por precipitación.

Se caracterizan porque, tratados por *ácido clorhídrico* o *sulfúrico*, desprenden gas sulfhídrico, que huele a huevos podridos y ennegrece un papel impregnado de acetato de plomo; los polisulfuros dan además precipitado de azufre. Con las sales solubles de los metales cuyos sulfuros son insolubles, dan los solubles precipitados, algunos de colores característicos; los sulfhidratos con las soluciones metálicas neutras desprenden además gas sulfhídrico. Con el *nitroprusiato sódico* toman las disoluciones de los sulfuros, y no las de gas sulfhídrico, coloración violada purpúrea característica. Esta reacción es importante, porque sirve para diferenciar los sulfuros del ácido sulfhídrico, pues casi todas las anteriores les son comunes, y porque acusa la presencia de mínima cantidad de sulfuro.

Muchos sulfuros tienen aplicaciones en Química, en Medicina, en Agricultura, en la Industria y en las Artes.

194. Sulfhidrometría.—Tiene por objeto determinar la cantidad de ácido sulfhídrico o de azufre, formando sulfuro, que hay en las aguas sulfhídricas; cuestión de gran interés para la Medicina, porque aquélla es diferente en las distintas aguas, y aun en una misma, experimenta variaciones bastante frecuentes.

De su fundamento y detalles se hablará oportunamente en la parte cuarta de esta obra.

195. Persulfuros de hidrógeno.—S_2H_2 y S_3H_2.—Estos cuerpos líquidos, fluido el primero y el segundo oleaginoso, amarillentos, de olor desagradable e irritante, más densos que el agua e insolubles en ella, solubles en el éter, y disolventes del azufre, se descomponen en ácido sulfhídrico y azufre ($S_2H_2 = SH_2 + S$) espontáneamente con lentitud y con más rapidez a unos 70° y 90° respectivamente.

Se preparan vertiendo una disolución de polisulfuros de sodio sobre ácido clorhídrico en exceso (no el ácido sobre el polisulfuro) y frío contenido en un embudo de llave (fig. 60), en el fondo del cual se reú-

nen unas gotas amarillas oleaginosas que se separan abriendo la llave.

De este líquido aceitoso, se separan por destilación a baja presión los dos compuestos citados. La sensibilidad de estos cuerpos por los alcalis es tal, que como en el caso del agua oxigenada, pero aun más exageradamente no se les puede obtener ni conservar, sino en vasijas de vidrio desembarazadas previamente por un prolongado lavado con ácidos, de toda huella de materias alcalinas.

196. Acido selenhídrico.—SeH_2.—Descubierto por Berzelius; recibe los nombres de *selénido hídrico* e *hidrógeno seleniado;* existe disuelto en algunas aguas sulfhídricas. Es un gas incoloro, de olor fétido y repugnante, que produce la pérdida del olfato durante algunas horas, 2,795 veces más denso que el aire y 0,4 que el hidrógeno; más soluble en agua que el sulfhídrico, y la disolución se altera muy pronto, depositándose selenio rojo y amorfo; el calor y la electricidad le descomponen. Es un ácido débil, combustible y deletéreo; arde con llama azulada. Los cuerpos halógenos y el oxígeno actúan sobre él, lo mismo que sobre el sulfhídrico. Se prepara tratando el seleniuro de potasio o de hierro por el ácido clorhídrico o el sulfúrico diluído.

Fig. 60.
Preparación del persulfuro de hidrógeno.

Seleniuros. Se derivan del ácido selenhídrico por la sustitución total o parcial (*selenhidratos*) de su hidrógeno por los radicales. Son análogos a los sulfuros; solubles, los de los metales alcalinos, e insolubles, los demás. Se preparan por los mismos procedimientos que los sulfuros, con sólo reemplazar el azufre por el selenio. Se caracterizan por el olor a hidrógeno seleniado que desprenden tratados por los ácidos; los solubles dan precipitados de color de carne con las sales de manganeso y de cinc.

197. Acido telurhídrico —TeH_2—Ha recibido los nombres de *telúrido hídrico* e *hidrógeno telurado.* Es un gas incoloro, transparente, de olor fétido, 4,49 veces más denso que el aire y 64,9 que el hidrógeno; soluble en agua, se descompone por el calor y por la electricidad. Es ácido muy débil, arde con llama azul y sobre él actúan los halógenos y el oxígeno, como sobre los ácidos sulfhídrico y selenhídrico. Se prepara tratando el telururo de cinc por el ácido clorhídrico o el sulfúrico.

Teluriuros.—Se derivan de la sustitución de todo o parte (*telurhidratos*) del hidrógeno del ácido telurhídrico por los radicales. Solubles

los de los metales alcalinos, sus disoluciones tienen el color del vino de Oporto, y se descomponen con mucha facilidad, dejando libre el telurio. Las demás propiedades y preparación de los teluriuros son análogas a las de los sulfuros y seleniuros. Se caracterizan porque desprenden ácido telurhídrico por la acción de los ácidos.

COMBINACIONES DE HALÓGENOS CON ANFÍGENOS

198. Combinaciones oxigenadas del cloro.—Existen analogías entre los compuestos resultantes de la combinación de los cuerpos halógenos con los anfígenos, que han permitido formar series algunas bastante completas. Los que forman el oxígeno con los halógenos son casi todos anhídridos de otros tantos ácidos que hay que estudiar al lado de aquéllos.

Los compuestos de cloro que actualmente se conocen bien son:

El monóxido de cloro o anhídrido hipocloroso ..... Cl_2O
„ bióxido de cloro..... ..... Cl_2O_4 ó ClO_2
„ heptaóxido de cloro o anhídrido perclórico..... Cl_2O_7

Los anhídridos, combinándose con el agua, originan los ácidos correspondientes, a los que hay que agregar el cloroso y clórico, cuyos anhídridos no se conocen. Los cuatro ácidos forman *una serie*, cuyo eje es el ácido clorhídrico, del que se derivan por adición de átomos de oxígeno:

Acido clorhídrico *(eje de la serie)*..... ClH
„ hipocloroso..... $ClHO$
„ cloroso..... $ClHO_2$
„ clórico..... $ClHO_3$
„ perclórico..... $ClHO_4$

Todos estos compuestos son endotérmicos, y, por lo tanto, muy inestables.

199. Anhidrido hipocloroso. — Cl_2O. — Fué descubierto por Balard, así como el ácido correspondiente. Hasta $+20°$ es líquido, de color rojo de sangre, de olor fuerte e irritante, que recuerda el del cloro; hierve a dicha temperatura, transformándose en un gas amarillo rojizo poco intenso, 2,97 veces más denso que el aire Una pequeña elevación de temperatura y la chispa eléctrica le descomponen con detonación, desprendiendo 15,2 calorías que absorbió al formarse. La luz le descompone lentamente.

Corresponde al tipo agua (H_2O), en el que los dos átomos de hidrógeno están sustituídos por dos de cloro (Cl_2O). Es oxidante enérgico, por la facilidad con que se desdobla en *oxígeno* y *cloro;* todos los cuerpos fácilmente oxidables, como el azufre, arsénico,

potasio, etc., se queman en él, produciendo una detonación. Debe manejarse con precaución, por la facilidad con que detona por la menor vibración y por su acción deletérea sobre el aparato respiratorio. Mezclado con hidrógeno detona fuertemente, por la acción de los rayos solares; el agua disuelve 200 volúmenes de este gas, transformándole en ácido hipocloroso: $Cl_2O + H_2O = 2ClOH$.

Se prepara haciendo pasar cloro seco sobre óxido mercúrico obtenido por precipitación y desecado a 300°; se produce cloruro mercúrico, que con el óxido no descompuesto forma oxicloruro de mercurio. Las 15,2 calorías que necesita absorber el anhidrido hipocloroso para formarse, las toma de las 31,4 que se producen por la combinación del cloro con el mercurio:

$$\underset{\text{óxido mercúrico.}}{2HgO} + Cl_4 = \underset{\text{oxicloruro de mercúrio.}}{Cl_2Hg_2O} + Cl_2O$$

La operación se practica en un tubo de vidrio D E (fig. 61), que contiene el óxido mercúrico y por uno de cuyos extremos D se hace

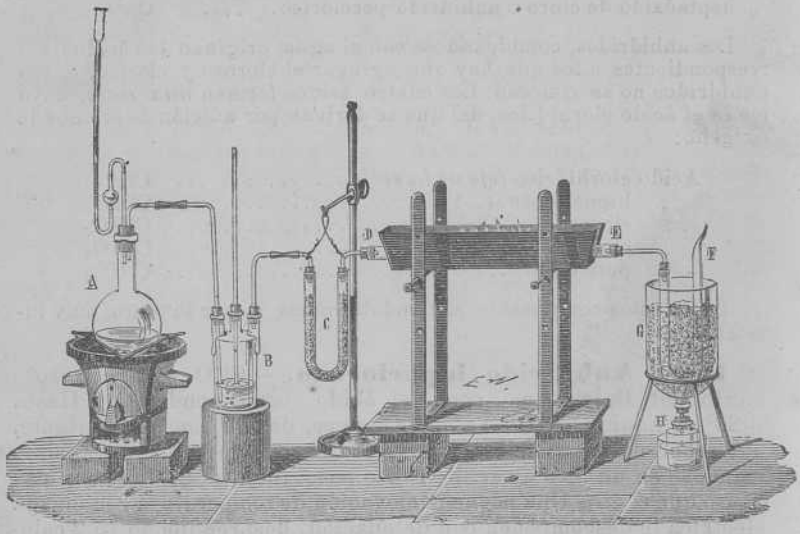


Fig. 61.—Preparación del anhidrido hipocloroso líquido.

llegar cloro producido en el matraz A, lavado en el frasco B y desecado en el tubo C; el anhidrido hipocloroso se condensa en el tubo F, colocado dentro de la campana invertida G que contiene una mezcla frigorífica, desde el cual pasa a un frasco H, en el que se le recoge.

Se le analiza descomponiéndole por la acción de la luz o del calor y absorbiendo el cloro por lejía de potasa.

200. Acido hipocloroso.—ClOH o Cl — (OH)'.—No se le conoce más que en disolución, que es de color amarillo, de olor que recuerda el del cloro; se descompone aún a 0°, por lo cual conviene tenerle siempre diluído en agua; los rayos solares le transforman en los ácidos clorhídrico y perclórico. Corresponde al tipo agua, en el que un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por uno de cloro Es oxidante enérgico que convierte algunos metaloides y a muchos metales en sus compuestos más oxigenados; descolora rápidamente las materias colorantes, como el añil y el tornasol; su acción en este caso es doble que la del cloro, puesto que obra por éste y por el oxígeno. Con el ácido clorhídrico produce agua y cloro libre:

$$ClOH + ClH = H_2O + Cl_2$$

Al mercurio lo transforma en oxicloruro pardo amarillento soluble en clorhídrico, a diferencia del cloro libre que lo transforma en cloruro mercurioso blanco, con lo cual se distinguen ambos cuerpos.

Se prepara haciendo llegar cloro sobre agua que tenga en suspensión óxido mercúrico. Puede prepararse oxidando el ácido clorhídrico por el permanganato potásico: $ClH + O = ClOH$.

Tiene muchas aplicaciones, pero casi siempre se emplean sus derivados, los hipocloritos.

201. Hipocloritos (ClOM').—Son sales resultantes de la sustitución del hidrógeno del ácido hipocloroso por los metales. Todos se disuelven en agua; *el calor les descompone* formando *cloruro y clorato:* con los ácidos clorhídrico, sulfúrico y otros, dejan el ácido hipocloroso en libertad, si los hipocloritos son puros: pero si contienen algo de cloruro, como generalmente sucede, con el ácido sulfúrico desprenden cloro en vez de ácido hipoclo oso. Son oxidantes enérgicos.

Se preparan por doble descomposición; algunos tratando los hidróxidos metálicos por cloro, *cuidando que la temperatura se mantenga baja* para que no se transformen en cloratos:

$$\underset{\text{hidróxido.}}{2M'OH} + 2Cl = ClM' + H_2O + \underset{\text{hipoclorito.}}{ClOM'}$$

Las mezclas de cloruro e hipoclorito que así resultan, se conocen, vulgarmente, con el nombre de *cloruros descolorantes* y son de gran importancia industrial.

Se caracterizan por su olor, debido a la descomposición que continuamente están experimentando; por la propiedad que tienen sus disoluciones de descolorar las tinturas vegetales, como las de índigo y tornasol; porque tratados por ácido clorhídrico diluído en agua, desprenden cloro, etc.

Entre los hipocloritos de mayor aplicación industrial se encuentran el *cloruro de cal* ($Cl_2Ca + Ca(ClO)_2$), que se obtiene haciendo llegar cloro a grandes cilindros llenos de cal apagada, y el *hipoclorito sódico*

o *agua de Javelle*, que se prepara por electrolisis de una solución de cloruro sódico al 10 %, hecha en forma que haya siempre cloruro sódico sobrante, pues de lo contrario, se descompondría el hipoclorito, originándose así un rendimiento escaso.

202. Acido cloroso.—Cloritos.—Este *ácido* (ClO_2H), que sólo se conoce en disolución acuosa, es amarillo verdoso; su sal sódica se prepara fácilmente por la acción del peróxido de sodio sobre la disolución acuosa de bióxido de cloro (200): $2ClO_2 + Na_2O_2 = 2ClO_2Na + O_2$.

La disolución del clorito sódico con el acetato de plomo originan el clorito plúmbico en pequeños cristales, que explotan a 100°, y tratados por el ácido clorhídrico dan el ácido libre; su anhídrido se desconoce

203. Bióxido de cloro.—Cl_2O_4 ó ClO_2.—*Peso molecular 134,92 ó 67,46.*—Este cuerpo, descubierto por Davy (1815), se le conoce además con el nombre de *ácido* y de *anhídrido hipoclórico*. Es gaseoso, se condensa a —20° en un líquido rojizo y se solidifica a —79° en una masa cristalina anaranjada; de olor sofocante, su densidad, 2,313, y referida al hidrógeno, 33,75, es anormal, pues corresponde a cuatro volúmenes, por lo cual se representa también su molécula por ClO_2, que corresponde a 2 volúmenes; el agua disuelve 20 veces su volumen y forma 0° un hidrato sólido; la disolución tiene las propiedades del gas, pero es poco estable, desdoblándose en ácido cloroso y ácido clórico, desdoblamiento que también producen *los álcalis*, que dan con este cuerpo *una mezcla de clorito y de clorato:*

$$2ClO_2 + 2KOH = \underset{\text{clorito.}}{ClO_2K} + \underset{\text{clorato}}{ClO_3K} + H_2O$$

el calor, las chispas eléctricas y la luz le descomponen, los dos primeros *con detonación* en cloro y oxígeno; sin embargo, se le puede destilar siempre que se evite su contacto con materias orgánicas. Puede darse idea del efecto explosivo de este gas mezclando con precaución azúcar muy pulverizado y clorato potásico; si sobre la mezcla se dejan caer unas gotas de ácido sulfúrico concentrado; toda la masa se inflama súbitamente. Es oxidante y descolorante muy enérgico.

Se prepara formando una pasta con clorato potásico fundido y en polvo, que se echa poco a poco sobre ácido sulfúrico concentrado y a —10°.

Se hace la mezcla en un tubo *t* (fig. 62) cerrado por un extremo, a cuya extremidad abierta se adapta otro de desprendimiento, para recoger el gas en seco o dirigirle a una probeta *e*, colocada en una mezcla frigorífica *l*, donde se condensa en estado líquido; se calienta con precaución y en baño maria el tubo que contiene la mezcla, para evitar una explosión.

$$3ClO_3K + 2SO_4H_2 = \underset{\text{sulfato ácido de potasio.}}{2SO_4HK} + \underset{\text{perclorato potásico.}}{ClO_4K} + H_2O + \underset{\text{peróxido de cloro.}}{Cl_2O_4}$$
$$\text{clorato potásico.}$$

Puede sustituirse el ácido sulfúrico por el oxálico; pero resulta mezclado con anhídrido carbónico, que le hace menos explosivo.

Se emplea para peroxidar algunos compuestos orgánicos y para destruir los materiales con los que suelen estar mezcladas las substancias venenosas en algunas investigaciones toxicológicas. Para esto se utiliza el gas que se desprende cuando se trata el clorato potásico por el ácido clorhídrico, que ha recibido el nombre de *euclorina*, cuyas propiedades son muy parecidas a las del peróxido de cloro; está constituído por una mezcla de este cuerpo y de gas cloro ($3ClO_2 + 9Cl$), y no es especie química, como creía Millón.

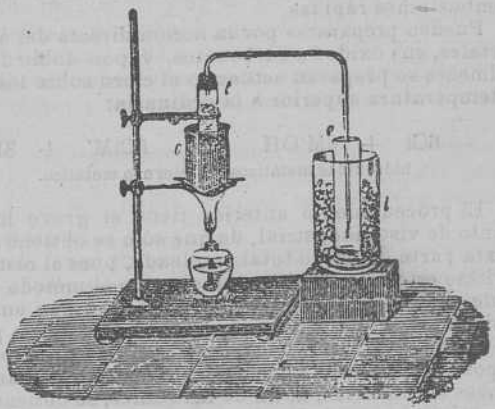


Fig. 62.—Preparación del peróxido de cloro.

204. Acido clórico —ClO_3H y ClO_2 (OH'). — Este ácido, cuyo anhídrido (Cl_2O_5) no ha sido aislado, fué descubierto por Gay-Lussac, si bien antes había Berthollet (1786) estudiado algunos cloratos. No se le conoce más que en disolución, que a la mayor concentración contiene 40 % de ClO_3H, y corresponde a la fórmula ClO_3H, $7H_2O$; es líquido, de consistencia de jarabe, incoloro cuando está puro, pero ordinariamente amarillo, y de sabor muy ácido; se disuelve en agua en todas proporciones; es poco estable a la temperatura ordinaria; a 40° comienza a descomponerse, desprendiendo las 12 calorías que absorbió al formarse, y se transforma en agua, cloro, oxígeno y ácido perclórico ($4ClO_3H = H_2O + 2Cl + O_3 + 2ClO_4H$). Es ácido monobásico bastante enérgico, enrojece fuertemente la tintura de tornasol y de un poder oxidante y descolorante muy considerable, por cuya razón las substancias orgánicas se inflaman en su contacto; con el ácido clorhídrico forma agua y deja cloro libre.

Se prepara tratando el clorato potásico por ácido hidrofluosilícico, y mejor el clorato de bario en disolución, por ácido sulfúrico, separando por filtración el sulfato bárico y concentrando el líquido en el vacío:

$$\underset{\text{clorato bárico.}}{(ClO_3)_2Ba''} + SO_4H_2 = \underset{\text{sulfato bárico.}}{SO_4Ba''} + \underset{\text{ácido clórico.}}{2ClO_3H}$$

205. Cloratos. — ClO_3M'. — Resultan de la sustitución del hi-

drógeno del ácido clórico por los metales. Son cristalinos, solubles todos en agua, se descomponen por el calor, transformándose en cloruros y desprendiendo oxígeno. Son muy oxidantes por la facilidad con que ceden el oxígeno a los cuerpos ávidos de él, ya por el calor, ya por un choque o 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, sus óxidos o carbonatos, y por doble descomposición. Generalmente se preparan actuando el cloro sobre los hidróxidos metálicos a temperatura superior a la ordinaria:

$$\underset{\text{hidróxidos metálicos.}}{6Cl + 6M'OH} = \underset{\text{cloruro metálico.}}{5ClM'} + 3H_2O + \underset{\text{clorato.}}{ClO_3M'}$$

El procedimiento anterior tiene el grave inconveniente, bajo el punto de vista industrial, de que sólo se obtiene al estado de clorato la sexta parte del cloro total empleado, pues el resto ha formado cloruro; evítase este inconveniente empleando el método electrolítico, que es el único hoy utilizado industrialmente: consiste en someter a la electrolisis una disolución *caliente* de cloruro sódico o potásico; el cloro que se forma en el ánodo es transformado en cloruro y clorato por la sosa o potasa cáusticas, formadas en el cátodo mediante una serie de reacciones secundarias, al fin de las cuales, se obtiene un rendimiento muy superior al antes indicado.

Se reconocen porque echados sobre carbones encendidos avivan la combustión *(deflagran);* mezclados con azufre, carbón o cualquiera otra substancia ávida de oxígeno y golpeando la mezcla con un martillo, se produce detonación; mezclados con azúcar o con almidón y haciendo caer sobre la mezcla una gota de ácido sulfúrico, entra en combustión toda la masa. Se diferencian de los hipocloritos en que no decoloran directamente, como éstos, las materias colorantes, siendo necesario ponerles previamente en contacto con un ácido.

Son cuerpos de muchas aplicaciones, como se verá al estudiarles.

206. Heptaóxido de cloro, Cl_2O_7.—Es el anhidrido del ácido perclórico puesto que $2ClO_4H - H_2O = Cl_2O_7$; se obtiene como indica la reacción anterior deshidratando el ácido correspondiente por el anhidrido fosfórico P_2O_5 con mucha prudencia a la temperatura de — 10° y destilando después en baño maría; es un líquido incoloro que hierve a 82°; es más estable que los otros óxidos de cloro y en frío no ataca al papel, al azufre ni al fósforo.

207. Ácido perclórico. — ClO_4H o $ClO_3(OH)'$.—Este ácido fué descubierto por F. Stadión (1814). Es líquido incoloro, su densidad 1,782 a + 15°; muy ávido de agua, por lo que da humos al aire y produce al echarlo sobre ella un ruido como el de un hierro candente; puro, hierve a 39° y sometido a gran descenso de temperatura no se solidifica, es muy poco estable; no se le puede

conservar durante mucho tiempo, pues aun en la obscuridad, dentro de un tubo cerrado a la lámpara, se descompone a los pocos días con explosión; unido al agua es mucho más estable; se combina con ella formando varios *hidratos;* uno de la fórmula ClO_4H, H_2O, sólido, cristalino, fusible a 50° y fumante al aire, que a 110° se descompone en ácido perclórico y agua. Con más agua se forma otro hidrato (ClO_4H, $2H_2O$) más estable, que es líquido oleaginoso, incoloro e inodoro de densidad 1,82 que hierve a 203° sin experimentar ninguna alteración, siendo bajo este concepto el más estable de los ácidos del cloro; a temperatura más elevada se descompone y puede detonar.

Es monobásico y bastante enérgico; ataca a la piel ocasionando úlceras de difícil curación, y produce la combustión del papel y de la madera cuando se le calienta a poca temperatura en contacto de dichas substancias.

Se prepara tratando la disolución concentrada de perclorato potásico por ácido hidrofluosilícico, o la de clorato potásico por el sulfúrico o el fosfórico y destilando la mezcla en el aparato, fig. 27 (pág. 114).

$$\underset{\text{perclorato de potasio.}}{ClO_4K} + SO_4H_2 = \underset{\text{sulfato ácido de potasio.}}{SO_4HK} + ClO_4H$$

Alguna vez se emplea su disolución como reactivo en análisis química.

208. Percloratos —ClO_4M'.—Son sales resultantes de sustituir el hidrógeno del ácido perclórico por los metales. Se disuelven todos en agua, siendo el menos soluble el potásico; echados sobre ascuas avivan menos la combustión que los cloratos, y necesitan más temperatura que éstos para descomponerse en cloruros y oxígeno; tratados por ácidos enérgicos, como el sulfúrico o fosfórico, dejan libre el perclórico; los demás ácidos no les descomponen si no forman compuestos insolubles con el metal del perclorato.

Se preparan tratando algunos metales, o sus hidratos o carbonatos, por el ácido perclórico; también pueden prepararse por la acción del calor sobre los cloratos y por doble descomposición.

209. Combinaciones del fluor y cloro con el azufre, selenio y telurio.—Se ha indicado la existencia de un *exafluoruro de azufre gaseoso* e *inactivo* y de un *fluoruro de selenio* y se conoce un *tetrafluoruro de telurio* (Fl_4Te), sólido, incoloro y delicuescente.

Se conocen tres compuestos de cloro y azufre; el *protocloruro de azufre*, el *bicloruro* y un *tetracloruro*.

El *protocloruro de azufre* (S_2Cl_2) corresponde por su fórmula al bisulfuro de hidrógeno (S_2H_2) es líquido amarillo rojizo, de olor fétido y penetrante, da humos en el aire húmedo, su densidad es 1,7 hierve a 139°, *disuelve el azufre en gran cantidad* y se descompone por el agua en ácido clorhídrico, ácido sulfuroso y azufre:

$$2S_2Cl_2 + 3H_2O = 4ClH + SO_3H_2 + 3S.$$

Se prepara dirigiendo cloro bien seco sobre azufre fundido en una retorta. Se emplea para vulcanizar el caucho.

El *bicloruro de azufre* (SCl_2), corresponde al ácido sulfhídrico (SH_2); es líquido rojo obscuro, de olor repugnante. Se prepara haciendo actuar el cloro sobre el anterior.

El *tetracloruro de azufre* (SCl_4), se forma cuando se hace actuar el cloro sobre los dos anteriores a $-2°$, es líquido, amarillo obscuro y poco estable.

Se conocen el *protocloruro* (Se_2Cl_2) y el *tetracloruro de selenio* (Cl_4Te) y el *bicloruro* (Cl_2Te) y el *tetracloruro de telurio* (Cl_4Te).

210. Compuestos oxihidrogenados del bromo.—*No se conoce ningún compuesto solamente oxigenado* de este elemento; los oxihidrogenados, son oxácidos y la serie de ellos está incompleta, puesto que no se conocen más que el *hipobromoso* (BrOH) y el *brómico* (BrO_3H). Las fórmulas de estos ácidos son iguales a las de los correspondientes del cloro.

El *ácido hipobromoso* (BrOH) no se le conoce más que en disolución acuosa (cuando se intenta deshidratarle se descompone), es descolorante y se transforma por el calor en bromo y ácido brómico. Se prepara agitando el bromo con óxido mercúrico en presencia del agua.

Los *hipobromitos* (BrOM') se producen, a la par que un bromuro, cuando se agrega bromo a las disoluciones de los hidróxidos alcalinos, cuidando de que no se eleve la temperatura. Son descolorantes como los hipocloritos a los que reemplazan en algunas aplicaciones y muy oxidantes.

El *ácido brómico* (BrO_3H) no se le conoce tampoco más que en disolución concentrada, que es incolora, oleaginosa, muy ácida, oxidante y descolorante; el calor le descompone en bromo, oxígeno y agua.

Se prepara tratando el *agua de bromo* por una corriente de cloro:

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2BrO_3H + 10ClH.$$

Los *bromatos* (BrO_3M') son menos solubles que los cloratos; el calor los descompone dando oxígeno y bromuro, pero no forman perbromato, detonan como los cloratos. Se preparan añadiendo bromo a la disolución concentrada de un álcali, formándose bromuro y bromato, que se separ anpor cristalización.

211. Compuestos oxigenados y oxihidrogenados del yodo. Se conocen los anhidridos *yodoso* (I_2O_3), y *yódico* (I_2O_5) y los *ácidos hipoyodoso* (IOH), *yódico* (IO_3H) y *peryódico* (IO_4H). Sometiendo a la acción del efluvio eléctrico el vapor de yodo mezclado con exígeno, se admite que se forma un *peróxido de yodo* (IO_2), cuya existencia ya fué indicada por Millon. Todos estos compuestos son exotérmicos.

El *ácido hipoyodoso* (IOH) y los *hipoyoditos* (IOM') no se conocen bien; se admite que se forman en los primeros momentos de tratar las disoluciones alcalinas por yodo.

El *anhidrido yodoso* (I_2O_3) se pròduce por la acción del ozono sobre el yodo; el agua le desdobla en yodo y ácido yódico.

El *anhidrido yódico* (I_2O_5) es sólido, cristalino, blanco; se descompone a 300° en yodo y oxígeno; tratado por agua se transforma en ácido yódico. Se prepara sometiendo este ácido a 170° para deshidratarle.

Acido yódico.—IO_3H o $IO_2(OH)'$.—Cristaliza en tablas exagonales, transparentes e incoloras o ligeramente amarillas; su densidad, 4,626; soluble en agua y en alcohol; el calor le descompone primero en agua y anhídrido yódico, y después en yodo y oxígeno; es oxidante, cede con facilidad oxígeno cuando se le calienta con substancias ávidas de éste, pero sin producir detonación; los cuerpos reductores le descomponen, dejando el yodo libre; así en contacto con el ácido yodhídrico se descompone como asímismo el último, dejando en libertad la totalidad del yodo:

$$5IH + IO_3H = 3H_2O + 3I_2.$$

Esta misma acción ejercen sobre él ciertas substancias orgánicas, como la morfina, por lo que se emplea como reactivo para el reconocimiento de algunos alcaloides. Se prepara oxidando el yodo por el cloro o el ácido nítrico, tratando el ácido clórico por el yodo, o el yodato bárico por ácido sulfúrico.

Yodatos —IO_3M'.—Sales análogas a los cloratos y bromatos. Poco solubles, se descomponen por el calor, desprendiendo oxígeno y transformándose en yoduros; mezclados con substancias combustibles detonan por el calor o 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; añadiendo yodo a la disolución de un clorato y una gota de ácido nítrico para provocar la reacción.

El *ácido peryódico* (IO_4H ó $2H_2O$) cristaliza en prismas romboidales con dos moléculas de agua; incoloro, muy soluble y delicuescente; a 136° se funde, y a 160° se desdobla en hidrido yódico, y agua; es oxidante bastante enérgico; cede su oxígeno dejando el yodo libre. Se prepara tratando el peryodato de plomo por ácido sulfúrico, o el ácido perclórico por el yodo. Se emplea alguna vez como reactivo de las sales de sodio.

Los *peryodatos* (IO_4M'). Son sales sólidas e insolubles o muy poco solubles en agua, el calor los descompone en oxígeno y yoduro; detonan con los cuerpos combustibles. Se preparan uniendo directamente el ácido peryódico con las bases; oxidando los yodatos por el cloro y por doble descomposición.

212. Combinaciones del bromo y yodo con el azufre, selenio y telurio.—El bromo forma con el *azufre*, *selenio* y *telurio* los mismos compuestos que el cloro; *protobromuro de azufre* (Br_2S_2) *protobromuro* (Br_2Se_2) y *tetrabromuro de selenio* (Br_4Se), *bibromuro* (Br_2Te) y *tetrabromuro* (Br_4Te) *de telurio*

Se conocen un *protoyoduro de azufre* (I_2S_2) y un *hexayoduro* (I_6Se), un *protoyoduro* (I_2Se_2) y un *tetrayoduro* (I_4Se) *de selenio* y un *biyoduro* (I_2Te) y un *tetrayoduro* (I_4Te) *de telurio.*

COMBINACIONES DE LOS DIVALENTES ENTRE SÍ

213. Combinaciones oxigenadas y oxihidrogenadas del azufre.— Además de un *sexquióxido de azufre* (S_2O_3), cuerpo sólido cristalino, de color verde parecido a la malaquita, muy inestable, que se produce añadiendo poco a poco azufre al anhídrido sulfúrico fundido, se conocen los siguientes compuestos de azufre y oxígeno:

Anhídrido sulfuroso	SO_2
„ sulfúrico	SO_3
„ persulfúrico	S_2O_7

Estos anhídridos, reaccionando con el agua, forman los ácidos respectivos; hay otros ácidos, cuyos anhídridos no han sido aislados aún. Los oxácidos del azufre se han dividido en dos series, llamadas *sulfúrica* y *thiónica*.

Serie sulfúrica.		*Serie thiónica.*	
Acido hidrosulfuroso	$S_2O_4H_2$	Acido dithiónico	$S_2O_6H_2$
„ sulfuroso	SO_3H_2	„ trithiónico	$S_3O_6H_2$
„ sulfúrico	SO_4H_2	„ tetrathiónico	$S_4O_6H_2$
„ persulfúrico	$S_2O_8H_2$ ó SO_4H	„ pentathiónico	$S_5O_6H_2$

Apéndice.

Acido thiosulfúrico o *hiposulfuroso*	$S_2O_3H_2$
„ pirosulfúrico o *disulfúrico*	$S_2O_7H_2$
„ oxipersulfúrico o monopersulfúrico	SO_5H_2

ÁCIDO HIDROSULFUROSO. — $S_2O_4H_2$

214. Historia y sinonimia.—Descubierto por Schützenberger en 1869; debía llamarse ácido hiposulfuroso, pero este nombre se había dado ya a otro ácido (el thio-sulfúrico), conocido antes.

215. Circunstancias en que se forma.—Se forma al mismo tiempo que el sulfito correspondiente, cuando se añade cinc a la disolución de ácido sulfuroso; el líquido toma color amarillo y adquiere propiedades reductoras más enérgicas que las de aquélla disolución, descolorando rápidamente el añil y el tornasol. En este líquido fué donde Schützenberger descubrió el ácido hidrosulfuroso; tratado por el sulfúrico muy diluido en agua toma color anaranjado intenso y aumenta su poder descolorante; es muy inestable, se pone opalino al poco tiempo y deja sedimentar azufre.

Se conoce la sal de sodio de este ácido, o sea el hidrosulfito de sodio (SO_4Na_2), que es más estable que él, cuando está bien seca; este cuerpo reduce las sales de cobre, de plomo y de mercurio, precipitan-

do los metales respectivos. Se obtiene sometiendo a la corriente eléctrica el sulfito ácido de sodio, o añadiendo cloruro sódico sólido a la disolución del ácido o por la acción directa de éste sobre el metal libre.

El hidrosulfito sódico se emplea como reductor enérgico para medir el oxígeno disuelto en las aguas corrientes; para esto se las colorea con azul de anilina y se vierte sobre ellas una disolución valorada de hidrosulfito hasta decoloración; este fenómeno no se verifica mientras existe en el agua oxígeno disuelto que sea absorbible por el hidrosulfito.

ANHIDRIDO SULFUROSO. — SO_2 o $S'' < \begin{matrix} O'' - \\ O'' - \end{matrix}$

Peso molecular ... $SO_2 = 64{,}07$.

216. Historia, sinonimia y estado natural.—Conocido desde muy antiguo, no se le distinguió de otros gases hasta el siglo XVIII en que le estudiaron Priesley, 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*. Es uno de los gases que se desprenden en las erupciones de los volcanes.

217. Propiedades físicas. - Gas diáfano, que sometido a la temperatura de — 10° o a la presión de 3 atmósferas, se transforma en un líquido muy movible, que se solidifica a — 75° por el ácido carbónico sólido y el éter, o por evaporación rápida de una parte de él, en una masa cristalina parecida a los copos de nieve. En los tres estados es incoloro, de olor sofocante a pajuelas, de sabor ácido; su densidad 2,234, y con relación al hidrógeno 31,95; la del líquido es 1,49 a — 20°: un volumen de agua a + 15° disuelve 50 volúmenes de gas sulfuroso; también se disuelve en alcohol; estas disoluciones tienen el mismo olor que el gas.

El anhídrido sulfuroso líquido hierve a — 8°; si 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, produciéndose el fenómeno curioso de formarse hielo sobre una lámina metálica enrojecida. El anhídrido sulfuroso líquido, evaporado rápidamente, produce un descenso de temperatura tan considerable (a — 68°), que pueden solidificarse el mercurio y liquidarse algunos gases como el cloro, el cianógeno y el amoníaco.

Disociación del anhídrido sulfuroso.—Este anhídrido se disocia a 1200°.

Para conseguirlo no hay más que hacerle atravesar por el tubo de porcelana PP (fig. 31, pág. 122) por cuyo eje atraviesa otro más delga-

do LL de latón plateado; el primero se calienta a 1200° y el segundo se mantiene a 10° próximamente por un chorro de agua fría que pasa por su interior; en el espacio intertubular se hace penetrar por el tubo T T gas sulfuroso que se descompone en parte, en azufre que forma sulfuro de plata negro en la superficie del tubo LL y oxígeno que oxida el sulfuroso no descompuesto, formando anhídrido sulfúrico, que se deposita sobre la superficie del mismo tubo de latón y que puede reconocerse por sus caracteres. Según Meyer y Langer, el anhídido sulfuroso conserva a 1700° la misma densidad, y por lo tanto no debe disociarse a esa temperatura; en este caso el resultado obtenido en el aparato de Sainte-Claire Deville debe atribuirse a la acción del metal del tubo interior LL.

También descomponen a este cuerpo los rayos violetas del espectro; sometido a la acción de la electricidad se transforma en anhídrido sulfúrico, azufre y oxígeno: $2SO_2 = SO_3 + S + O$.

218. Propiedades químicas.—Cuando está completamente seco no enrojece el papel azul de tornasol; es muy reductor por la tendencia que tiene a formar ácido sulfúrico; algunos cuerpos le reducen; descolora muchas materias colorantes; introduciendo en atmósferas de dicho gas flores encarnadas, se vuelven blancas al poco rato, recobrando su color si se las introducen en ácido sulfúrico diluído en agua; no es comburente ni combustible; una cerilla encendida se apaga dentro de una campana llena de este gas, y él no arde; no sirve para la respiración; cuando se le respira, aunque sea poco tiempo, produce sofocación y hace toser y estornudar con violencia.

La molécula del anhídrido sulfuroso es abierta o incompleta ($— O'' — S'' — O'' —$), teniendo dos dinamicidades por saturar; es, por lo tanto, un *radical didínamo* que ha recibido el nombre de *sulfurilo* $(SO_2)''$; su molécula puede completarse con dos átomos monodínamos o por un didínamo; funciona en las reacciones respondiendo a esta constitución. Es exotérmico, y al formarse se producen 71,6 calorías.

El hidrógeno actúa sobre él de diversas maneras; unas veces le descompone a temperatura elevada, formándose agua, y el azufre queda libre ($SO_2 + H_4 = 2H_2O + S$), otras produce agua y gas sulfhídrico ($SO_2 + H_6 = 2H_2O + SH_2$).

El cloro se combina directamente con el anhídrido sulfuroso; exponiendo a los rayos solares una mezcla de volúmenes iguales de ambos cuerpos, se forma el compuesto SO_2Cl_2 o $Cl - SO_2 — Cl$; llamado *cloruro de sulfurilo, ácido cloro-sulfúrico* o *cloraldehido sulfúrico*. Las disoluciones de yodo son descoloradas por este cuerpo, formándose ácidos yodhídrico y sulfúrico:

$$SO_2 + 2H_2O + I_2 = 2IH + SO_4H_2$$

El oxígeno a temperatura elevada y en presencia de la esponja de platino, se combina con el gas sulfuroso, formándose anhídrido sulfúrico ($SO_2 + O = SO_3$), y si la mezcla se somete a la acción del efluvio eléctrico, se forma el anhídrido persulfúrico ($2SO_2 + O_3 = S_2O_7$).

En presencia del agua y a la temperatura ordinaria, el oxígeno y el gas sulfuroso forman ácido sulfúrico: $SO_2 + H_2O + O = SO_4H_2$.

Esta última reacción, que constituye por sí la propiedad más importante de este cuerpo, pues en ella se fundan sus principales aplicaciones, explica el porqué en las ciudades industriales en cuya atmósfera existe este gas procedente de la combustión de hullas piritosas, se encuentra ácido sulfúrico en las aguas de lluvia.

El anhídrido sulfuroso forma con el agua el ácido sulfuroso, y con el peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico:

$$SO_2 + H_2O = SO_3H_2 \qquad SO_2 + H_2O_2 = SO_4H_2$$

Los gases sulfhídrico, selenhídrico y telurhídrico, actúan sobre él formando agua y quedando libres el azufre, selenio o telurio.

$$SO_2 + 2SH_2 = 2H_2O + 3S.$$

Esta reacción se utiliza en la industria para obtener azufre.

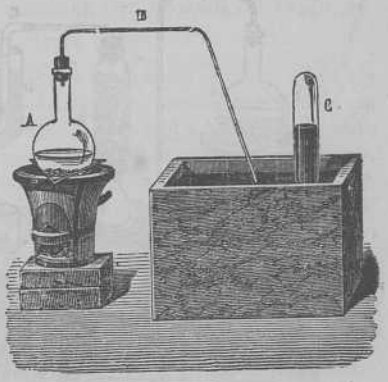


Fig. 63.
Preparación del anhidrido sulfuroso.

219. Preparación.— Se prepara el gas sulfuroso por medios sintéticos y por medios analíticos. Como ejemplo de los primeros puede citarse la combustión del azufre libre, o el de algunos sulfuros, en el oxígeno puro o en el aire: $S + O_2 = SO_2$.

Los segundos están fundados en la desoxidación (reducción) del ácido sulfúrico por cuerpos reductores, que pueden ser ciertos metales, algún metaloide, como el azufre y el carbono, sustancias orgánicas, etc. Los metales que generalmente se emplean para esta preparación, son el cobre y el mercurio.

$$2SO_4H_2 + Cu'' = SO_4Cu'' + 2H_2O + SO_2$$

sulfato cúprico.

El aparato en que se hace esta preparación consiste (fig. 63) en un matraz A o retorta de vidrio, en el que se colocan el cobre y el ácido sulfúrico; a su boca se ajusta un tubo de desprendimiento B para recoger el gas en probetas C en la cuba de mercurio; la reacción hay que favorecerla por el calor, cuidando de regular éste porque la masa colocada en el matraz puede aumentar de volumen y llegar a obstruir el tubo de desprendimiento, con el mercurio la operación marcha con más regularidad.

Para tener la disolución acuosa de gas sulfuroso, se hace uso del aparato de Woulf (fig. 33, pág. 124). Generalmente, en este caso, se emplea para obtenerle el carbón, en vez del cobre o mercurio, el anhídrido carbónico que se desprende al mismo tiempo que el gas sulfuroso, no es obstáculo para las aplicaciones de este cuerpo.

$$2SO_4H_2 + C = 2H_2O + CO_2 + 2SO_2$$

El agua en que se disuelve el anhídrido sulfuroso, debe hervirse de antemano para desalojar el aire, cuyo oxígeno actúa sobre aquél y forma ácido sulfúrico y por la misma razón debe conservarse en frascos bien cerrados, y en lo posible completamente llenos.

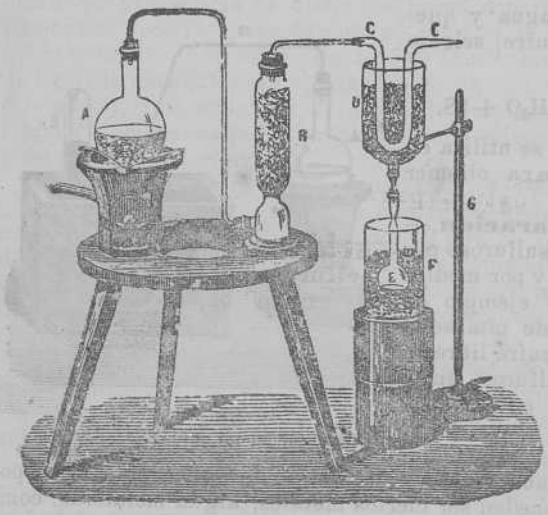


Fig. 64.—Liquefacción del gas sulfuroso.

Industrialmente, el gas sulfuroso se obtiene, por combustión directa del azufre o por tostación de las piritas.

Liquefacción del gas sulfuroso. — Para liquidar el gas anhídrido sulfuroso se emplea el aparato siguiente (fig. 64):

Un matraz A en el que se desprende el gas; una probeta B con trozos de cloruro cálcico en la que se deseca; un tubo CC en U rodeado de una mezcla de hielo y sal común dentro de un vaso D; el gas sulfuroso liquidado en el tubo CC desciende a un matraz E donde se recoge; se

le conserva en tubos de vidrio resistentes, provistos de dos llaves, también de vidrio, que le cierran herméticamente, o en matraces pequeños, cuyo cuello se estira y cierra en la lámpara de esmaltar.

220. Síntesis del gas sulfuroso.—Se hace quemando azufre en un volumen conocido de oxígeno puro; se transforma en gas sulfuroso sin que el volumen varíe sensiblemente. Ahora bien:

la densidad del gas sulfuroso es	2,234	ó	31,95	referida al hidrógeno
la del oxígeno.....	1,105	ó	15,96	„ „
restando se tendrá	1,129	ó	15,99	mitad de las densidades

de vapor de azufre referidas al aire y al hidrógeno, respectivamente.

Luego un volumen de gas sulfuroso está formado por un volumen (un átomo) de oxígeno y medio volumen (medio átomo) de vapor de azufre, o lo que es lo mismo, dos volúmenes *(una molécula)* de anhídrido sulfuroso, estarán constituídos por dos volúmenes *(dos átomos)* de oxígeno y un volumen *(un átomo)* de vapor de azufre; su fórmula es, por lo tanto, SO_2.

221. 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 para combatir ciertas enfermedades de la piel y como desinfectante; en la industria y en las artes, para blanquear los tejidos de origen animal, como la seda y lana, que no deben blanquearse por el cloro; para la fabricación del ácido sulfúrico; para el azufrado de las vasijas donde se va a conservar el vino; alguna vez para la extinción 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 anhídrido sulfuroso líquido, que se transporta en sifones de vidrio muy resistentes y en vasos cilíndricos de hierro.

222. Acido sulfuroso. — SO_3H_2 ó $(HO)' — (SO)'' — (OH)'$. Se admite que este cuerpo existe en las disoluciones acuosas de anhídrido sulfuroso, y que a él es debida la reacción fuertemente ácida de dichas disoluciones. Es muy inestable, e inmediatamente que se intenta quitarle el agua, calentándole suficientemente, se descompone, desprendiéndose gas sulfuroso.

Más estables que el ácido sulfuroso son sus sales, o sean los sulfitos.

223. Sulfitos.—$SO_3M'_2$.—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* ($SO_3M'_2$); si

uno solo, resultan los *sulfitos ácidos* o *bisulfitos* ($SO_3M'H$): si se sustituye cada átomo de hidrógeno por un metal distinto, resultan los sulfitos *dobles* ($SO_3M'R'$). Los sulfitos neutros son inodoros; los ácidos huelen a gas sulfuroso; solubles los neutros y ácidos de los metales alcalinos y los sulfitos ácidos de bario, estroncio, calcio y magnesio; insolubles y amorfos los demás. Los sulfitos solubles en contacto del aire se transforman lentamente en sulfatos; esta oxidación *es retardada* considerablemente por indicios de ciertas substancias, como alcohol o cloruro estannoso, las cuales constituyen en este caso un raro ejemplo de *catalizadores negativos*. El calor los descompone, unos en sulfuros y sulfatos, y otros en gas 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 pasar a sulfatos, siendo, por lo tanto, reductores; el azufre y el hidrógeno sulfurado o los sulfhidratos alcalinos les transforman en hiposulfitos; los ácidos más enérgicos que el sulfuroso descomponen los sulfitos, desprendiendo gas sulfuroso sin precipitar azufre.

Los solubles se preparan dirigiendo una corriente de gas sulfuroso sobre los hidróxidos o los carbonatos metálicos correspondientes, ya disueltos, ya en suspensión en agua, hasta que se forme un sulfito ácido, y añadiendo después a éste una cantidad de hidróxido o del carbonato, igual a la que se sometió a la acción del gas sulfuroso. Los insolubles, por precipitación.

Se caracterizan por la propiedad de desprender gas sulfuroso, cuyo olor es característico, cuando se les trata por 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; el bisulfito sódico, SO_3HNa es de empleo muy frecuente en Química orgánica.

ANHIDRIDO SULFURICO.—SO_3 y $(SO_2)''O''$.

224. Historia y sinonimia.—Este cuerpo fué conocido ya por Basilio Valentín y descrita su preparación por Bernhardt en 1775, que le llamó *sal volátil del aceite de vitriolo;* ha sido estudiado por Dœbereiner y Bussy; se le dan los nombres de *ácido sulfúrico anhidro* y de *óxido de sulfurilo.*

225. Propiedades físicas.—Presenta dos variedades; una que se solidifica a baja temperatura y tiene el aspecto del hielo, y otra que cristaliza en agujas prismáticas incoloras, muy delgadas y de aspecto sedoso, que se asemejan a las hebras del amianto o a los hilos de cristal; no tiene olor; su densidad es 1,95; se funde a + 15° en un líquido oleaginoso cuya densidad es 1,97; a + 46°,2 hierve dando vapores cuya densidad es 2,763 y 39,93 referida al hidrógeno; se disuelve en el ácido sulfúrico ordinario; al rojo se descompone en anhídrido sulfuroso y oxígeno. Cuando

está fundido disuelve el azufre, transformándole en sexquióxido de azufre.

226. Propiedades químicas.—Cuando está completamente seco no enrojece el papel azul de tornasol, necesitando unirse al agua para que adquiera los caracteres de ácido; sin embargo, se combina con el óxido de bario para formar sulfato bárico con gran desarrollo de calor y de luz; este hecho y algún otro invocan los que admiten que los anhidridos son verdaderos ácidos. Tiene mucha afinidad para el agua, produciendo, al echarle en ella, un ruido como el que produce un hierro al rojo; esta es la causa de que en contacto del aire húmedo dé vapores blancos y opacos, de su combinación con el agua pueden resultar dos ácidos diferentes, según la cantidad de aquélla:

Acido sulfúrico ordinario ..... $SO_3 + H_2O = SO_4H_2$
„ pirosulfúrico ..... $2SO_3 + H_2O = S_2O_7H_2$

Un efecto análogo se produce haciendo actuar el SO_3 sobre el ácido sulfúrico diluído, pero sin los fenómenos que ocurren con el agua sola, y esto tiene importancia, pues se aprovecha hoy bastante para obtener los dos ácidos indicados.

El anhídrido sulfúrico es muy corrosivo por su gran afinidad para el agua, y aunque se dice que puede apretársele entre los dedos, siempre que estén bien secos, es expuesto a ocasionarse una quemadura intensa.

227. Preparación.—Se prepara por varios medios: haciendo atravesar una mezcla de gas sulfuroso y oxígeno por un tubo que contenga esponja de platino, o bien óxidos de cobre, cromo, manganeso o hierro; a temperatura algo elevada, se combinan ambos cuerpos (218). Se ha demostrado también que pueden emplearse como catalizadores de esta reacción incluso cuerpos inertes como el cuarzo, vidrio, piedra pómez, arcilla cocida, etc., en estado de fina división y en caliente.

Este procedimiento se ha convertido en industrial, y es casi el único hoy practicado; para ello se hace circular una corriente de SO_2 *puro* mezclado con aire seco y caliente por unos tubos que contienen amianto o asbesto platinados, o bien alguno de los catalizadores antes indicados, *procurando que la temperatura* oscile entre 380° y 450° para evitar que la reacción sea muy lenta o se verifique la reacción inversa.

Deshidratando el ácido sulfúrico ordinario por el anhídrido fosfórico que se apodera de una molécula de agua ($SO_4H_2 - H_2O = SO_3$).

Por la acción del calor sobre el ácido sulfúrico de Nordhausen; se volatiliza el anhídrido sulfúrico, que hierve a 46°,2 y se con-

densa en forma de agujas sedosas en un tubo en U (fig. 65), rodeado de una mezcla frigorífica o en un matracito que luego se cierra al soplete; queda en la retorta el ácido sulfúrico ordinario, que necesita 330° para hervir; la reacción se formula así:

$$\underset{\text{ácido sulfúrico fumante.}}{S_2O_7H_2} = \underset{\text{ácido sulfúrico ordinario.}}{SO_4H_2} + \underset{\text{anhídrido sulfúrico.}}{SO_3}$$

En este procedimiento puede reemplazarse el ácido sulfúrico fumante por el *pirosulfato sódico* ($S_2O_7Na_2$), que se transforma por el calor en sulfato sódico (SO_4Na_2), desprendiendo anhídrido sulfúrico (SO_3).

Por la descomposición del sulfato férrico mediante el calor:

$$(SO_4)_3\,Fe_2 = Fe_2O_3 + 3SO_3.$$

Se emplea el anhídrido sulfúrico en la obtención de los ácidos sulfúrico y pirosulfúrico, y en la preparación de diversas materias colorantes derivadas de los hidrocarburos.

ACIDO SULFÚRICO. — SO_4H_2 y $SO_2 < \begin{matrix}(HO)'\\(HO)'\end{matrix}$

Peso molecular... $SO_4H_2 = 98{,}07$.

228. Historia y sinonimia.—En el siglo VIII, *Geber* conocía ya y preparaba este ácido; parece fué bien conocido por Alberto el Magno (siglo XIII). Basilio Valentín (siglo XV), describió su preparación por el vitriolo verde, y le llamó *aceite de vitriolo*. *Angel Sala*, en 1613 lo obtuvo quemando azufre en presencia de vapor de agua y oxígeno del aire, método que, perfeccionado después por diversos químicos, es casi el que aún se sigue.

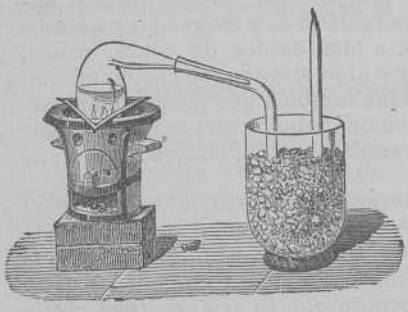


Fig. 65.—Preparación del anhidrido sulfúrico.

229. Estado natural. Existe libre en las aguas que nacen próximas a ciertos volcanes, como las del río Vinagre (cerca de un volcán de la cordillera de los Andes, en la América del Sur), que contiene 1,35 gramos de ácido sulfúrico por litro, y en otro manantial muy abundante en las inmediaciones del volcán de Ruiz (Nueva Granada), que contiene 5,181 gramos 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 gasterópodos.

230. Propiedades físicas.—Es líquido oleaginoso, incoloro, inodoro, de sabor fuertemente ácido y algo astringente; muy diluído en agua, su sabor es agradable; su densidad, cuando se halla con el mínimo de agua que de ordinario suele contener, o sea 1,5 %, es 1,842; aunque es muy ávido de agua, no emite vapores sensibles. Sometido a —34°, se congela en una masa cristalina; separando la parte congelada del líquido interpuesto y fundiéndola de nuevo para volverla a someter a descensos de temperatura, su punto de solidificación va variando, hasta que se tiene *un ácido que se solidifica a + 10°,5*, y que es, según Marignac, *el verdadero ácido sulfúrico* SO_4H_2; el ácido sulfúrico ordinario tiene una cantidad de agua algo mayor (1,5 % próximamente), de la que corresponde a $SO_3 + H_2O = SO_4H_2$, según ya había demostrado Gay-Lussac; ese ligero 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 anhídrido sulfúrico, que se transforma en ácido con aquel exceso de agua; por el contrario, Mareska, añadiendo un poco de agua al ácido ordinario, ha llegado a retardar su solidificación hasta —80°. A la temperatura de 260°, el ácido sulfúrico desprende abundantes vapores blancos de anhídrido, y a la de 330° entra en ebullición, produciendo un vapor cuya densidad es 24,45 mayor que la del hidrógeno y corresponde a cuatro volúmenes; a la del rojo se descompone en agua, anhídrido sulfuroso y oxígeno ($SO_4H_2 = H_2O + SO_2 + O$). La electricidad en corriente también le descompone.

231. Propiedades químicas.—Es un ácido muy enérgico, que a temperaturas que no pasen de su punto de ebullición, desaloja a los demás de sus combinaciones; a temperaturas elevadas puede ser desalojado por ácidos más fijos que él (**35**). A concentraciones próximamente de $^1/_{100}$ de *mol* por litro, este ácido se halla casi completamente disociado en sus iones H' y SO_4H; a diluciones mayores, la disociación avanza, y los iones son H''_2 y SO''_4; por esto las disoluciones de este cuerpo enrojecen fuertemente las tinturas azules de los vegetales y actúan como ácido fuerte, según se vió en la obtención del hidrógeno (pág. 104). El ácido sulfúrico puro o concentrado, más que ácido se muestra como ávido de agua; la afinidad del ácido sulfúrico para ésta es tan grande, que carboniza las materias orgánicas, porque se apodera de la que contienen y de la que se forma por la unión de su oxígeno y de su hidrógeno, dejando carbono libre; por eso se ennegrecen dichas substancias, como el papel, la madera, el azúcar, etc., cuando se les introduce durante algún tiempo en dicho ácido, y éste toma color obscuro. Si está diluído en agua, su ac-

ción 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 diluído en su volumen de agua, en vez de carbonizarse, sufre una modificación particular, que le transforma en *papel pergamino* o *pergamino vegetal*.

El hidrógeno puede reducir al ácido sulfúrico concentrado, formándose agua y ácido sulfuroso o azufre o gas sulfhídrico, según sean las condiciones en que actúan ambos cuerpos.

El azufre, el cobre, mercurio, plata y otros metales obran como reductores sobre el ácido sulfúrico a temperatura elevada, transformándole en anhídrido sulfuroso y agua:

$$2SO_4H_2 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$

El selenio y el telurio 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 gas sulfuroso, agua y bromo o yodo libres (**133**).

Este ácido es un veneno violento, corroe rápidamente los tejidos con que se pone en contacto; la lechada de magnesia, ceniza o jabón en agua, son medios que pueden neutralizar pronto sus efectos corrosivos.

Acción del ácido sulfúrico sobre el agua.—El agua se combina con gran energía con el ácido sulfúrico, formando dos hidratos: .

Acido sulfúrico *monohidratado*..... $SO_4H_2\ H_2O$
„ „ *bihidratado* .... $SO_4H_2 2H_2O$

que resultan de la unión de una molécula de ácido con una o dos de agua. Al formarse hay desarrollo de calor y contracción, siendo el volumen de la mezcla menor que la suma de los volúmenes de los líquidos mezclados; el máximum de aquélla corresponde a la formación del bihidratado. Para mezclar ambos cuerpos es necesario tomar algunas precauciones, pues de lo contrario podrá ocurrir alguna proyección del líquido a consecuencia del calor desarrollado; debe verterse el ácido poco a poco sobre el agua, no ésta 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; esto sucede con 4 partes de hielo y una de ácido sulfúrico. Añadiendo a éste grandes cantidades de agua, resulta el que se llama *ácido sulfúrico diluído* o agua acidulada.

A medida que se va hidratando el ácido sulfúrico disminuye su densidad, así es que el SO_4H_2, de 1,842 densidad, marca 66° en el areómetro de Baume; el monohidratado tiene 1,795 de densidad y marca 63°,5 y el bihidratado 1,652 de densidad y 57°; su punto de congelación va igualmente disminuyendo; así el ácido que marda 60° Bé, puede aun solidificarse en invierno y romper las bombonas que lo contengan.

Para saber la cantidad real de ácido sulfúrico que hay en un ácido diluído por medio del areómetro, ha formado J. Kolb una tabla bastante extensa, en la que se hallan las densidades a + 15° de las diversas mezclas de ácido y agua. (Véase cualquier *Agenda de laboratorio.*)

232. Preparación del ácido sulfúrico.—Nunca se prepara en los laboratorios, porque la industria le suministra en condiciones que es difícil reunirlas en aquéllos; así es que lo único que se hace es purificarle.

Así como el ácido sulfuroso procede generalmente de la reducción del sulfúrico (219), éste a su vez se forma por la oxidación de aquél, luego lo primero que se necesita para fabricar ácido sulfúrico es gas sulfuroso, que se obtiene quemando azufre, ya libre, ya de las piritas, y a veces del hidrógeno sulfurado; hace falta además agua y un oxidante: el que se emplea es el ácido nítrico y el aire.

Los fenómenos que tienen lugar para llegar a producirse el ácido sulfúrico han sido diversamente interpretados por diversos químicos y aun hay discusión sobre ellos; pero la explicación que parece más admisible es la debida a *Lunge* y *Sorel* confirmada por Raschig en una gran parte; según las investigaciones de éstos, la formación del ácido sulfúrico es precedida de la producción del ácido *nitroso-sulfúrico, sulfato ácido de nitrosilo* o *nitrosa* al actuar el SO_2 sobre el NO_3H del modo siguiente:

$$SO_2 + NO_3H = SO_2 < \begin{matrix} OH \\ O\,(NO)' \end{matrix}$$

sulfato ácido de nitrosilo (nitrosa).

Este cuerpo, que es muy soluble en ácido sulfúrico concentrado, se descompone por la acción del agua, originando la siguiente reacción:

$$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ O\,(NO)' \end{matrix} + H_2O = SO_4H_2 + NO_2H$$

El ácido nitroso en presencia del oxígeno del aire, actúa sobre el SO_2 y regenera el sulfato ácido de nitrosilo:

$$NO_2H + SO_2 + O = SO_4H(NO)'$$

Este cuerpo, en presencia del vapor de agua y una gran cantidad de gas sulfuroso, produce ácido sulfúrico y óxido nítrico:

$$2\ SO_4H(NO)' + SO_2 + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO\ (\text{óxido nítrico.})$$

El óxido nítrico, el oxígeno y el vapor de agua, reaccionan también con el SO_2, regenerando igualmente el sulfato ácido de nitrosilo:

$$2NO + 3O + H_2O + 2SO_2 = 2SO_4H(NO)$$

Y, finalmente, se reproducen sucesivamente las anteriores reacciones.

Según lo expuesto, los cuerpos necesarios para fabricar ácido sulfúrico, son: gas sulfuroso, ácido nítrico o vapores nitrosos, agua en vapor y aire; teóricamente debería bastar la cantidad primitiva de vapores nitrosos para transformar en ácido sulfúrico una cantidad indefinida de gas sulfuroso, siempre que no falten agua y aire; pero en la práctica se observa que no es así, porque existen pérdidas de vapores nitrosos, debidas, entre otras causas, a que una parte de ellos se reducen por el gas sulfuroso a protóxido de nitrógeno, en vez del bióxido que indica la teoría, y a que dichos vapores se disuelven en parte en el ácido sulfúrico formado; 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 reacción, se forma un compuesto cristalino, llamado *cristales de las cámaras de plomo*, que no es otra cosa que el $SO_4H(NO)'$ *(sulfato ácido de nitrosilo)*. La formación de estos cristales debe evitarse en la industria del ácido sulfúrico, porque ocasionan pérdidas de vapores nitrosos.

En la industria se verifican las reacciones que dan origen al ácido sulfúrico, en un gran aparato cuya instalación consta de tres partes: la *torre de Glover, las cámaras de plomo* y *la torre de Gay Lussac.*

El gas sulfuroso, procedente por lo general de los hornos especiales de tostación de piritas, llega mezclado con gran cantidad de aire a la parte inferior de la torre de Glover (que es un cilindro con paredes de plomo, de unos 8 ó 10 metros de altura por 3 de diámetro, y elevado unos 2 ó 3 metros sobre el suelo), la cual contiene en su parte inferior piedras inatacables por el ácido, trozos de ladrillo más arriba y pedazos pequeños de cok en su parte superior; en esta torre, mientras los gases la recorren de abajo arriba, cae desde lo alto una fina lluvia de sulfato ácido de nitroxilo, que muy concentrado se encuentra en depósitos colocados arriba y de este modo, se consigue: 1.°, enfriar los gases del horno hasta 60° ó 100°; 2.°, desnitrificar el ácido que cae

y aumentar su concentración. Desde la torre de Glover, los gases que ahora van acompañados de los óxidos de nitrógeno que han tomado al pasar por aquella, llegan a *las cámaras de plomo;* éstos son unos grandes recintos forrados de este metal, en número de tres o cuatro y una cabida total de 4 á 5.000 metros cúbicos, montadas sobre pilares a 2 ó 3 metros del suelo, y a las primeras de las cuales se inyecta además vapor de agua, procedente de calderas adecuadas; en el suelo de estas cámaras va depositándose el ácido que se forma con concentraciones entre 40° y 50° Beaumé el cual desde la última cámara pasa a un depósito especial. Los gases de la última cámara se conducen a la parte inferior de la torre de Gay Lussac (que es como la de Glover y muy próxima a ella) en la cual cae desde arriba una lluvia de ácido ya antes obtenido (del que sale de la torre de Glover) de unos 60° Beaumé, cuya misión es apoderarse de los vapores nitrosos sobrantes para formar *nitrosa*, yendo a parar después, mediante una bomba o *monta-líquidos* especial, a la parte alta de la torre de Glover, desde donde cae en su interior finamente dividido en la forma que antes se indicó.

El ácido sulfúrico, tal como sale de las cámaras, es muy diluído, 50° á 52° Be. y para concentrarle, se le calienta en grandes calderas de plomo hasta 60° Be. (78 %), de lo que no debe pasarse porque atacaría a aquéllas. Se termina la concentración en grandes retortas de vidrio, o en una serie de vasijas de porcelana instaladas en gradería en forma de cascada, de modo que cada una vierte en las que están debajo, y se calientan todas por los humos calientes de abajo arriba; recientemente se han sustituído por vasijas de cuarzo fundido. Desde 1908 se va extendiendo el método Gaillard de Barcelona que concentra dejando caer el ácido pulverizado desde lo alto de una torre de lava de Volvic, por cuya parte inferior entra una corriente gaseosa caliente que procede de un generador de cok.

El ácido sulfúrico se obtiene también en algunas fábricas utilizando la propiedad ya antes indicada (**226**) de hacer reaccionar al *anhídrido sulfúrico* sobre el agua o mejor sobre ácido sulfúrico diluído. En este método, la mezcla gaseosa de SO_2 y aire, se prepara como en el de las cámaras de plomo, pues aunque teóricamente $2SO_2$ no consumen más que O_2 para formar $2SO_3$, hace falta en realidad, un volumen de oxígeno triple del teórico, para que la catálisis se produzca en buenas condiciones. La mezcla gaseosa debe estar, además, absolutamente exenta de *polvo* si se quiere que no estropee la masa catalizadora, y de *compuestos arsenicales* que actúan como un tóxico sobre ella, principalmente si está constituída por amianto platinado; se elimina del todo el polvo arsenical por insuflación de un chorro de vapor. Como la combinación $SO_2 + O$ es muy exotérmica, conviene que la temperatura de los tubos donde aquélla tiene lugar no pase de 500°. La absorción del SO_3 por el ácido sulfúrico diluído no es completa e inmediata más que si la concentración de aquel es de 97 á 98 %, la cual debe mantenerse invariable por una corriente de agua cuidadosamente regulada e ininterrumpida, o de ácido si fuera menester; esto es debido a que el agua transforma el SO_3 en su polímero $(SO_3)_2$ que es muy lentamente absorbido por aquella. Este procedimiento,

llamado *de contacto*, y que posiblemente desplazará en la industria al *de las cámaras de plomo*, ha sido no obstante, la causa de que en el último y ante la concurrencia del primero, se introduzcan en los últimos años perfeccionamientos que han abaratado notablemente la producción.

En los cursos de Química puede darse idea de la fabricación del ácido sulfúrico con el experimento siguiente: a un matraz de vidrio A (fig. 66), de unos seis litros de cabida, se hacen llegar por medio de tubos doblados en ángulo recto, que atraviesan un tapón ajustado a la boca de aquél, gas sulfuroso producido en el matraz B y vapores nitrosos que se desprenden en el frasco C por la acción del ácido nítrico 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, o 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 a los gases excedentes. 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, representados en la figura que desaparecen en cuanto vuelve a entrar agua en vapor. En el fondo de aquél, terminado el experimento, se halla un líquido que contiene ácido sulfúrico diluído en agua.

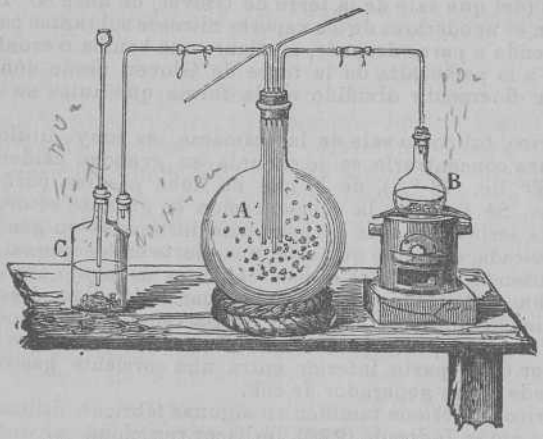


Fig. 66.—Reacciones en que se funda la fabricación del ácido sulfúrico.

En estos últimos años se ha intentado, al parecer con éxito, utilizar el *yeso*, tan abundante en la naturaleza, para fabricar ácido sulfúrico; calentando, a estos efectos, en el horno eléctrico, a unos 1 400°, una mezcla de yeso, sílice y óxidos metálicos diversos, se obtiene SO_3, quedando un residuo apto para fabricar vidrio, o que es el vidrio mismo, si a la mezcla se añade antes sulfato sódico, también abundante en la naturaleza o del que sobra en la preparación de ClH.

233. Purificación del ácido sulfúrico.—El ácido preparado en la industria es impuro y no puede servir como reactivo en los laboratorios; contiene ordinariamente *sulfato de plo-*

mo procedente de las cámaras en que se fabrica y de las calderas en que se hace la primera concentración; *compuestos arsenicales* procedentes de las piritas, que se emplean para producir el gas sulfuroso; *vapores nitrosos,* de los que intervienen en la fabricación del ácido; *materias orgánicas* carbonizadas, que le dan el color pardo que generalmente tiene el del comercio; puede contener además otras varias substancias, como, por ejemplo, algún compuesto de selenio.

Se conocen varios procedimientos para purificarle; el más empleado consiste en diluir el ácido en tres o cuatro veces su peso de agua; el líquido se enturbia, porque el sulfato de plomo se hace insoluble; se pasa por él, calentándole a unos 80°, gas 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 el papel y se le concentra hasta que empieza a dar vapores ácidos, que vuelven rojo un papel azul de tornasol; se le destila en retorta de vidrio, añadiéndole previa-

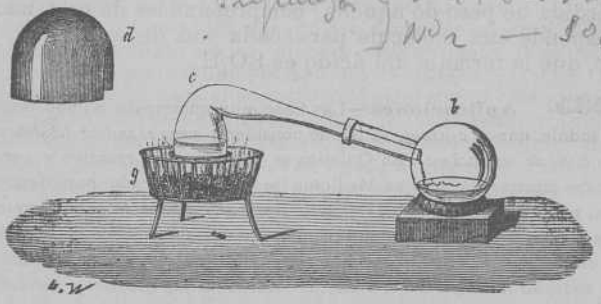


Fig. 67.—Destilación del ácido sulfúrico.

mente 3 gramos de sulfato amónico por kilogramo de ácido sometido a 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 aquélla.

Lemercier ideó para efectuarla un hornillo *g* (fig. 67), de rejilla de

alambre, en el que el líquido se calienta primero por las capas superiores; es necesario cubrir la parte superior de la retorta con la cubierta *d*, de chapa de hierro, para evitar que los vapores se condensen antes de entrar en el cuello de aquélla; entre éste y el recipiente debe colocarse un tubo ancho de vidrio que haga las veces de alargadera, y aquél debe estar caliente para que no se rompa al llegar el ácido sulfúrico a temperatura elevada.

El ácido sulfúrico puro no tiene color, no deja residuo alguno por la evaporación y no da ninguna de las reacciones que sirven para caracterizar los cuerpos que suelen impurificarle.

234. Composición del ácido sulfúrico.—Resultando este cuerpo de la unión del anhídrido sulfúrico con el agua, y conocida la composición del anhídrido, resta sólo averiguar la cantidad de agua unida a él. Para ello se toma un peso conocido de ácido sulfúrico, y con las precauciones convenientes, se le hace reaccionar sobre una cantidad conocida y en exceso de óxido plúmbico ($SO_4H_2 + PbO = SO_4Pb + H_2O$); se calienta en crisol de porcelana el cuerpo resultante, para desalojar el agua formada, y la pérdida de peso de aquélla, comprobándose de esta manera que corresponde una molécula para cada una de anhídrido, y por lo tanto, que la fórmula del ácido es SO_4H_2.

235. Aplicaciones.—Las tiene muy numerosas e importantes, tantas y de tal índole, que *su consumo* se puede considerar *como el índice del desarrollo industrial y civil de las naciones*. En Química se emplea como reactivo y para la preparación de muchos cuerpos; en Medicina se usa concentrado para destruir algunos tejidos, y diluído constituye la llamada limonada sulfúrica; gran número de industrias le necesitan, y a veces, como primera materia; tal sucede en la fabricación del ácido clorhídrico y del sulfato sódico, en la del ácido nítrico, en la tintorería de la lana y seda, en los explosivos, materias colorantes, superfosfatos, refinación de petróleo, pergamino, etc.; también tiene uso en algunas artes. La producción mundial de este cuerpo era en 1913 de unos cinco millones y medio de toneladas; para fabricar *superfosfatos*, en 1911 consumió Inglaterra un millón de toneladas, y millón y medio Alemania y Francia, respectivamente. En 1916, y sólo en *explosivos*, Alemania consumió dos millones de toneladas; Francia, 1.200.000, e Inglaterra, 800.000. Su precio, que en bruto antes de la guerra europea era de unas 3,50 pesetas el quintal, llegó a pagarse a 14 durante la guerra; sólo Italia en 1915 produjo por valor de 28.000.000 de liras.

236. Sulfatos.—$SO_4M'_2$.—Son las sales resultantes de la sustitución del hidrógeno del ácido sulfúrico por los radicales metálicos simples o compuestos. Siendo bibásico este ácido podrá formar sulfatos *ácidos* o *bisulfatos* ($SO_4M'H$), *neutros* ($SO_4M'_2$) y *dobles* ($SO_4M'R'$), según que sea reemplazado un solo átomo de hidrógeno o los dos por un mismo metal o por dos diferentes. Al último grupo corresponden

los *alumbres*. También proceden los sulfatos de la acción del ácido sulfúrico sobre las bases:

$$SO_4H_2 + M'OH = SO_4M'H + H_2O$$
$$SO_4H_2 + 2M'OH = SO_4M'_2 + 2H_2O$$

Si la dinamicidad del metal es superior a 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 también sulfatos metálicos, y alguno de base orgánica.

Son todos solubles en agua, excepto los de bario y plomo, y poco solubles los de estroncio y calcio; son insolubles en el alcohol; se descomponen por el calor, excepto los alcalinos, alcalino-térreos y el de plomo; por regla general se transforman en óxido metálico, y algunos dejan el metal libre, gas sulfuroso y oxígeno, y a veces, algo de anhídrico 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 o sus óxidos, carbonatos, nitratos, cloruros, etc.; algunos se forman por la acción del oxígeno sobre los sulfuros correspondientes.

Se caracterizan los solubles, porque con las *sales solubles de bario* dan precipitado de sulfato bárico, blanco, pulverulento, insoluble en los ácidos; con las de *plomo*, dan precipitado de sulfato plúmbico, blanco, pulverulento, soluble en el tartrato amónico; con las de *estroncio*, precipitado de sulfato de estroncio, blanco, pulverulento, soluble en gran cantidad de agua; con las de *calcio*, precipitado de suliato de calcio, blanco, que por ser algo soluble en agua, no aparece si las disoluciones están diluídas, pero que se le hace aparecer inmediatamente añadiendo un poco de alcohol. Los insolubles se caracterizan porque, calentados con carbón o con materias orgánicas, se transforman en sulfuros, que se reconocen después por sus caracteres.

Las sales de bario, plomo, estroncio y calcio sirven también para reconocer el ácido sulfúrico libre, ya esté concentrado, ya muy diluído; el ácido se reconoce también, porque concentrándole, si no lo está, carboniza un terrón de azúcar que se caliente con él en cápsula de porcelana colocada en baño de vapor.

ACIDO PIROSULFURICO.—$S_2O_7H_2$ ó $S_2O_5(HO)'_2$.

237. Sinonimia.—Este cuerpo, también llamado *disulfúrico* y *oleum* se encuentra en el llamado *ácido sulfúrico de Nordhausen* (población pequeña cerca de Gœtingue, en Prusia), por la localidad en que se le prepara, el cual ha recibido además los nombres de *ácido sulfúrico fumante, ácido sulfúrico de Sajonia*.

238. Propiedades.—El ácido sulfúrico fumante es líquido, oleaginoso, incoloro cuando está puro, pero ordinariamente tiene color pardo; su densidad 1,85: absorbe la humedad y *da humos en contacto del aire*, debidos al anhídrido sulfúrico que desprende; entre

40° y 50° comienza a hervir, desprende anhídrido sulfúrico y deja como residuo ácido sulfúrico; a 0° se solidifica, y los cristales obtenidos, separados del líquido en que se forman son incoloros, se funden a 35° y dan muchos humos en el aire húmedo; estos cristales son *el ácido pirosulfúrico.*

El ácido sulfúrico fumante del comercio no es, por tanto, especie química, sino un cuerpo que lo contiene. El ácido pirosulfúrico es un compuesto definido, ácido bibásico, sólido, fusible a 35°, que forma las sales correspondientes, como los *disulfatos de sodio* ($S_2O_7Na_2$) y *de potasio* ($S_2O_7K_2$). Se le puede considerar derivado de dos moléculas de ácido sulfúrico, que han perdido una de agua ($2SO_4H_2 - H_2O = S_2O_7H_2$); es, por lo tanto, un primer anhídrido de dicho ácido. Carboniza las substancias orgánicas, apoderándose de su agua y de la que se forma con el oxígeno e hidrógeno de aquéllas; a esto se debe el color pardo que tiene el del comercio. Disuelve la materia colorante del añil sin alterarla.

239. Preparación.—El ácido fumante de Nordhausen se obtiene sometiendo a la acción del calor la mezcla de sulfatos ferroso y

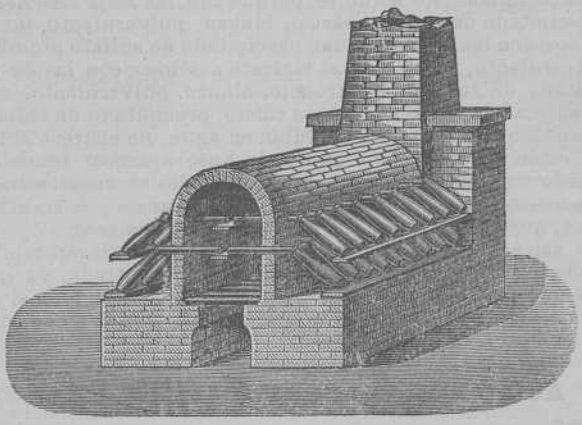


Fig. 68.—Fabricación del ácido sulfúrico fumante.

férrico, que se produce en la oxidación lenta de las piritas de hierro por el oxígeno del aire y la humedad, a fin de eliminar casi por completo el agua de cristalización de dichos sulfatos y de transformar el ferroso en sulfato férrico básico, que calentado al rojo, se descompone en óxido férrico *(colcotar)*, y anhídrido sulfúrico, que se hace disolver después en ácido sulfúrico ordinario:

$$2[(SO_4)_3Fe_2]Fe_2O_3 = 3Fe_2O_3 + 6SO_3$$

La operación se practica en retortas de barro refractario, colocadas en un horno de galera (fig. 68), que comunican con recipientes de la misma forma, también de barro, situados fuera de aquél, que contienen ácido sulfúrico ordinario que disuelve el anhídrido sulfúrico, transformándose en ácido sulfúrico fumante.

Se prepara sintéticamente, según antes se ha dicho, disolviendo el anhídrido, preparado por catálisis (**226**), en ácido sulfúrico. (Winkler.)

240. Aplicaciones.—Se emplea el *ácido fumante*, más o menos rico en *ácido pirosulfúrico*, en enormes cantidades para la fabricación de colores de anilina, explosivos, etc. Francia en 1919 producía 100.000 toneladas anuales; Alemania producía ya la citada cantidad en 1905.

También se emplea en la refinación de aceites minerales, parafinas, etc.

241. Acido thiosulfúrico o *hiposulfuroso*.—$S_2O_3H_2$.—Este ácido es tan inestable, que se descompone en el momento de quedar libre en ácido sulfuroso y azufre. Según Flückiger, se produce cuando se calienta una disolución de ácido sulfuroso con azufre, en tubos cerrados.

242. Thiosulfatos o *hiposulfitos*.—($S_2O_3M'_2$).—Son más estables que el ácido y se forman siempre que se hierve la disolución de un sulfito con azufre ($SO_3M'_2 + S = S_2O_3M'_2$), o por la oxidación de algunos polisulfuros ($S_2M'_2 + O_3 = S_2O_3M'_2$). Son insolubles, excepto los alcalinos, alcalino térreos y los de magnesio y cinc; se descomponen por el calor, generalmente en sulfato y sulfuro; tratados por los ácidos desprenden gas sulfuroso, y además dejan en libertad azufre, en lo que se diferencian de los sulfitos; el yodo les transforma en tetrathionatos (pág. 116).

$$2S_2O_3Na_2 + I_2 = S_4O_6Na_2 + 2INa.$$

Esta reacción se utiliza para dosificar el yodo volumétricamente. Algunos tienen bastantes aplicaciones, por ser muy reductores.

243. Anhídrido persulfúrico.—S_2O_7.—Este cuerpo y su ácido correspondiente fueron descubiertos en 1878 por Berthelot. Se presenta en cristales granujientos o en agujas delgadas, flexibles y transparentes, de algunos centímetros de longitud; algunas veces permanece líquido, espeso y adherente; se sublima a + 10° y la tensión de su vapor es bastante considerable; el calor le descompone en anhídrido sulfúrico y oxígeno ($S_2O_7 = 2SO_3 + O$); tiene mucha afinidad para el agua, que le transforma en ácido persulfúrico; en contacto del aire húmedo da humos y es muy poco estable. Se forma haciendo obrar el efluvio eléctrico a tensión fuerte sobre la mezcla de volúmenes iguales de anhídrido sulfuroso y oxígeno perfectamente secos, en el aparato (fig. 46, pág. 144); transcurridas unas diez horas, se ven aparecer en el espacio intertubular gotas de un líquido oleaginoso, que enfriadas a 0° se solidifican en cristales granujientos o en agujas sedosas:

$$2SO_2 + O_4 = S_2O_7 + O.$$

244. Acido persulfúrico.—$S_2O_8H_2$ o SO_4H.—Se forma durante la electrolisis del ácido sulfúrico muy concentrado y enfriado a menos de 30°; mezclando anhídrido sulfúrico con agua oxigenada ($2SO_3 + H_2O_2 = S_2O_8H_2$) o bien añadiendo agua a su anhídrido ($S_2O_7 + H_2O = S_2O_8H_2$) que produce viva efervescencia, debida a que una parte se descompone desprendiendo oxígeno. Es poco estable; algo más lo son algunos *persulfatos*, y de ellos los de sodio y potasio se obtienen por electrolisis de los bisulfatos respectivos; el de bario (S_2O_8Ba'') es soluble en agua, en lo que se diferencia del sulfato.

Para que se produzca la unión de dos aniones SO_4H' durante la electrolisis del SO_4H_2 es preciso que la concentración de aquellos en el ánodo sea muy grande por lo que la superficie de dicho eléctrodo debe ser muy pequeña.

Acido oxipersulfúrico de Caro.—SO_5H_2; este compuesto se produce cuando se disuelven a 0°, los persulfatos en ácido sulfúrico muy concentrado; es muy oxidante.

245. Acidos de la serie thiónica.—Estos ácidos, llamados también *polithiónicos*, cuyos anhídridos no se conocen, tienen la misma cantidad de oxígeno e hidrógeno y varía la de azufre (213). Ofrecen poco interés, lo mismo que sus sales; el más importante es el primero.

Acido dithiónico *o hiposulfúrico.*—$S_2O_6H_2$.—No se le conoce más que en disolución concetrada e incolora. Se prepara tratando a baja temperatura el bióxido de manganeso pulverizando, y puesto en suspensión en agua por gas sulfuroso.

$$\underset{\text{bióxido de manganeso.}}{MnO_2} + 2SO_2 = \underset{\text{dithionato manganoso.}}{S_2O_6Mn''}$$

Se trata la disolución de esta sal por otra de hidróxido bárico, precipitándose hidróxido manganoso y quedando en disolución *dithionato de bario* que se trata después por ácido sulfúrico.

El ácido trithiónico ($S_3O_6H_2$) se le conoce sólo en disolución concentrada como el anterior, es muy inestable. Se prepara por la acción del anhídrido sulfuroso sobre el thiosulfato de potasio, que se transforma en trithionato potásico y éste después por ácido perclórico precipita perclorato potásico y queda en disolución el ácido trithiónico.

El ácido tetrathiónico ($S_4O_6H_2$) es más estable que el anterior; se prepara tratando el sulfothionato (hiposulfito) de bario por yodo; se forman yoduro y tetrathionato de bario poco soluble, el cual se descompone por el ácido sulfúrico, precipitándose sulfato bárico y quedando en disolución el ácido.

El ácido pentathiónico ($S_5O_6H_2$) no se le conoce más que en disolución concentrada. Se forma haciendo llegar alternativamente sobre agua destilada los gases sulfuroso y sulfhídrico, hasta que se tenga 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 maría y después en el vacío.

X H.A.

246. Anhidridos y oxácidos del selenio y del telurio.—Se conocen los siguientes:

Anhídrido selenioso.....	SeO_2	Acido selenioso.....	SeO_3H_2
„ teluroso.....	TeO_2	„ selénico.....	SeO_4H_2
„ „	„	=	
=		„ teluroso	TeO_3H_2
„ telúrico.....	TeO_3	„ telúrico	TeO_4H_2

No se conoce el anhídrido selénico, cuya fórmula sería SeO_3.

El selenio forma además el ácido *selenio sulfúrico* ($SeSO_3H_2$), correspondiente al sulfo-sulfúrico, y el *selenio trithiónico* ($SeS_2O_6H_2$), que corresponde al trithiónico, en los que un átomo de azufre está reemplazado por el selenio.

Anhidrido selenioso.—SeO_2.—Se presenta en masas blancas; el calor le volatiliza, dando vapores amarillos, que se condensan en agujas prismáticas cuadrangulares, blancas; es infusible y tiene mucha afininidad con el agua, que le transforma en ácido selenioso. Se prepara quemando el selenio en oxígeno o deshidratando el ácido selenioso por el calor.

Acido selenioso.—SeO_3H_2.—Cristaliza en prismas parecidos a los del nitro, de sabor ácido y quemante, soluble en agua, más en la caliente; el calor le descompone en anhídrido y agua. Es bibásico y bastante enérgico; tratado por algunos reductores, como el ácido sulfuroso, deja selenio en libertad, los oxidantes le transforman en ácido selénico. Se prepara tratando el selenio por el ácido nítrico o el agua regia; debe practicarse la operación a un calor suave y en una retorta para evitar pérdidas. Forma *selenitos* neutros y ácidos.

Acido selénico.—SeO_4H_2.—Sólido cristalino, fusible a 58°, soluble en agua y sus disoluciones concentradas son de sabor muy ácido y de una densidad de 2,6; absorbe el vapor acuoso de la atmósfera; el calor le descompone cuando se intenta deshidratarle en oxígeno, anhídrido selenioso y agua; el ácido clorhídrico le transforma en ácido selenioso, desprendiéndose cloro; los ácidos sulihídrico y sulfuroso no le reducen. Se prepara oxidando el ácido selenioso por el cloro o el bromo, o bien tratando el seleniato de plomo o de cadmio por gas sulfhídrico; se forma sulfuro de plomo o de cadmio, insolubles, y el ácido queda en disolución, que se concentra después de separar el precipitado. Sus sales son los *seleniatos* ($SeO_4M'_2$), muy análogos e isomorfos con los sulfatos, pudiendo ser, como éstos, neutros, ácidos y dobles. Solubles en agua, excepto los de bario, plomo y estroncio, y poco el de calcio. Se preparan tratando los metales, sus óxidos o carbonatos por el ácido selénico; los insolubles por precipitación y los alcalinos, fundiendo el selenio, los seleniuros o los selenitos, con nitrato de potasio o de sodio.

Sulfuros de selenio.—Se conocen dos: el *bisulfuro* (S_2Se), sólido, amarillo, insoluble en agua y volátil, y el *trisulfuro* (S_3Se), también sólido, rojo, insoluble, fusible y volátil. Se preparan calentando el selenio con la cantidad correspondiente de azufre, y el primero tam-

bién precipitando por ácido sulfhídrico una disolución de ácido selenioso.

Anhídrido teluroso.—TeO_2.—Cristaliza en octaedros muy pequeños, es blanco, poco soluble en agua; el calor le funde en un líquido amarillento obscuro; a mayor temperatura se volatiliza. Se prepara quemando el telurio en oxígeno o deshidratando el ácido teluroso por el calor.

Acido teluroso.—TeO_3H_2.—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 clorhídrico, sulfúrico y otros le disuelven; los reductores, como el gas sulfuroso, le descomponen, dejando el telurio libre; los oxidantes le transforman en ácido telúrico; es muy poco enérgico, y en algunos casos tiene tendencias básicas; se prepara disolviendo el telurio en ácido nítrico y agregando después agua para precipitar el ácido teluroso; también puede prepararse tratando el tetracloruro de telurio por agua: $Cl_4Te + 3H_2O = 4ClH + TeO_3H_2$.

Los teluritos $TeO_3M'_2$ son poco importantes.

Anhídrido telúrico.—TeO_3.—Sólido, de color anaranjado, insoluble en agua, en los ácidos nítrico y clorhídrico y aun en las lejías alcalinas; al rojo se descompone en oxígeno y anhídrido teluroso; se prepara deshidratando por el calor el ácido telúrico.

Acido telúrico.—TeO_4H_2.—Cristaliza en primas exagonales, de sabor metálico y algo ácido; es poco soluble en agua fría; el calor le hace perder las dos moléculas de agua de cristalización; es bibásico; se prepara tratando el ácido teluroso con ácido nítrico concentrado.

Los teluratos ($TeO_4M'_2$) son poco importantes.

Sulfuros de telurio.—Se conocen dos: el *bisulfuro* (S_2Te) y el *trisulfuro* (S_3Te), sólidos y parecidos a los sulfuros metálicos; se preparan precipitando las disoluciones de los ácidos teluroso y telúrico por el hidrógeno sulfurado.

247. Compuestos oxihalogenados del azufre. — *Acido cloro sulfúrico.*—SO_3HCl. - Este cuerpo, que es un líquido incoloro, fumante al aire, de 1,76 de densidad, que hierve a 158°, y que al ponerlo en contacto con el agua origina los ácidos clorhídrico y sulfúrico, según la reacción $SO_3HCl + H_2O = SO_4H_2 + ClH$, se produce haciendo reaccionar el SO_3 con el ClH o el pentacloruro de fósforo sobre el ácido sulfúrico:

$$SO_4H_2 + Cl_5P = SO_3HCl + Cl_3OP + ClH$$

Cloruro de sulfurilo.—SO_2Cl_2.—Es un líquido incoloro, de olor picante, de peso específico 1,66, que hierve a 69° y con agua origina el ácido anterior, mas ácido clorhídrico o los ácidos sulfúrico y clorhídrico, si la cantidad de agua es suficiente; se obtiene por la acción directa del SO_2 sobre el Cl_2, empleando como catalizador el alcanfor, donde el primero se disuelve muy bien, y sobre quien el segundo no ejerce acción.

Se conoce también el fluoruro de sulfurilo SO_2F_2, gaseoso, que se obtiene de modo parecido al anterior, y es muy estable, pues no le descompone ni el sodio fundido, ni casi los álcalis.

CUARTA FAMILIA

248. Metaloides trivalentes.—Los cuerpos comprendidos en esta familia se dividen en dos grupos; forman el primero el *nitrógeno, fósforo, arsénico* y *antimonio*, y el segundo el *boro*. Hecha excepción de su dinamicidad, y algún otro carácter, son escasas las analogías entre los cuerpos del primer grupo y el boro, siendo este elemento más análogo al silicio, tetravalente; este elemento constituye, por tanto, una transición entre el grupo de los nitrogenoideos y el de los carbonoideos.

El nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y boro se combinan con tres átomos de hidrógeno para formar los compuestos análogos (pág. 94). Funcionan con dinamicidad variable; en la mayor parte de sus combinaciones, como las que forman con el hidrógeno y los halógenos, son *trivalentes;* en otras funcionan como *pentavalentes*, por ejemplo, en el cloruro amónico (NH_4Cl), en el pentacloruro de fósforo (PCl_5) y otros, en los que cada átomo de estos cuerpos está unido a 5 átomos monovalentes.

Se observa en los cuerpos que forman esta familia, como en los de las anteriores, que sus propiedades físicas y químicas se modifican a la par que sus pesos atómicos, que van aumentando a partir del nitrógeno para los del primer grupo; en el mismo sentido aumentan sus densidades en estado gaseoso y líquido y sus puntos de fusión y de ebullición. Su afinidad para el hidrógeno decrece desde el nitrógeno hasta el boro sucediendo a la inversa con el oxígeno.

NITROGENO. — N o AZOE. — Az.

Peso atómico.. $N = 14{,}01\ (14)$. Peso molecular.. $N_2 = 28{,}02$

249. Historia y sinonimia.—Se le confundió con el ácido carbónico hasta 1772, en que Rutherford le distinguió de aquél, recibiendo el nombre de *gas mefítico*, porque no sirve para la respiración; en 1773, Scheelle y Lavoisier le obtuvieron completamente puro; el último le denominó *ázoe*, palabra derivada del griego, que quiere decir que no sirve para la vida. Se le ha llamado también *alcalígeno* y *septono;* Chaptal propuso el nombre de *nitrógeno* (engendrador del nitro), que fué adoptado por los químicos de casi todas las naciones.

250. Cómo se halla en la naturaleza.—En el reino mineral se halla libre en el aire, del que forma los $^4/_5$ próximamente, y se desprende de algunas aguas llamadas por eso nitrogenadas; combinado en los nitratos y sales amónicas naturales.

En el reino orgánico forma parte de gran número de substancias vegetales y animales, siendo más abundante en el organismo animal que en el vegetal, no conociéndose ninguno de éstos, por sencillo que sea, como las células, por ejemplo, que no contenga nitrógeno, consti-

tuyendo las especies químicas más complejas hoy conocidas, que reciben el nombre de *albuminoideas*, o simplemente *albuminoides*. En las substancias nitrogenadas es donde la vida se manifiesta más principalmente.

El nitrógeno recorre en la naturaleza un verdadero ciclo; el del aire se combina con otros cuerpos de los que existen en la atmósfera, mediante la influencia de la electricidad y de otras causas (entre las que se pueden citar ciertos micro-organismos, como los que forman las nudosidades de las raíces de las *leguminosas*), y se transforma en compuestos oxigenados y amoniacales, que, arrastrados por las lluvias, entran a ser componentes de la corteza terrestre, transformándose en nitratos, que, absorbidos por los vegetales, su nitrógeno llega a formar parte de substancias nitrogenadas más complejas, como, por ejemplo, las que existen en el gluten de los cereales; éstas son consumidas como alimentos por los animales, que las transforman en *albuminoides* y otros principios, que constituyen parte muy importante del organismo animal. En cuanto cesa la vida que originó la síntesis de aquellas substancias, experimentan éstas el proceso de la putrefacción, en virtud del cual la mayor parte de su nitrógeno se transforma en compuestos amoniacales, y el resto en nitrógeno libre, reanudándose las acciones mencionadas y recorriendo de nuevo el ciclo descrito.

251. Propiedades físicas.—Gas considerado como permanente, hasta que Cailletet logró liquidarle (1877), bajo la forma de gotitas como las de los líquidos pulverizados, por la expansión repentina del gas comprimido a 200 atmósferas. Si en estas condiciones se le enfría por una corriente de oxígeno líquido, como lo ha hecho Wroblewski, se consigue solidificarle en copos cristalinos. No tiene color, ni olor, ni sabor, su densidad es 0,9714 y respecto al hidrógeno 14,001; el agua a 0° disuelve 0,02035 de nitrógeno; es más soluble en el alcohol. El nitrógeno líquido tiene por densidad 0,455, hierve a — 193° y el sólido se funde a — 203°. *Strutt*, ha encontrado recientemente una forma *alotrópica* del nitrógeno, sometiéndole cuando está *bien exento* de oxígeno a la acción de descargas eléctricas; esta variedad que se denomina *nitrógeno activo* es luminoso en la obscuridad y puede convertir el fósforo ordinario en rojo.

252. Propiedades químicas.—No se combina directamente sino con pocos cuerpos, siendo notable por esta circunstancia su combinación con el boro, el litio, el magnesio, el calcio, el titanio, el tántalio y el wolframio, que arden en él a temperatura elevada formando compuestos muy estables, no volátiles, llamados *nitruros*. No es comburente ni combustible, una cerilla se apaga al introducirla en gas nitrógeno y, éste no arde; tampoco sirve para la respiración, pero no es deletéreo.

No se une con ninguno de los cuerpos anteriormente estudiados,

a no ser que se hallen en estado naciente, o merced a la acción de una serie muy continuada de chispas eléctricas o al empleo de *catalizadores* convenientes; tal sucede con el hidrógeno y con el oxígeno. Con el hidrógeno con quien la acción es limitada y reversible, porque el amoníaco formado se descompone a su vez por la electricidad; ha sido posible, no obstante, llegarlos a combinar sometiéndolos a una presión de varios centenares de atmósferas en presencia de ciertos carburos y nitruros metálicos. Se puede unir a los elementos del agua si interviene el efluvio eléctrico, formándose nitrato amónico. Berthelot demostró que muchas substancias orgánicas, tales como el carburo tetrahídrico (gas de los pantanos), la bencina, la esencia de trementina, la dextrina, etc., pueden fijar directamente el nitrógeno, bajo la influencia de dicho efluvio. Este hecho tiene importancia para explicar la asimilación del nitrógeno por los vegetales. También se combina directamente con muchos carburos metálicos bajo la influencia de la electricidad o catalizadores adecuados.

253. Obtención. — Son varios los procedimientos que pueden seguirse para obtener el nitrógeno, y se pueden clasificar como indica el siguiente cuadro:

Para obtener el nitrógeno se conocen dos clases de procedimientos.

1.ª *clase.*—Absorbiendo el oxígeno del aire ..
- Por la respiración animal.
- Por la combustión del fósforo ... Rápida. / Lenta.
- Por el cobre enrojecido o a la temperatura ordinaria en presencia de amoníaco cáustico.
- Por los polisulfuros alcalinos.
- Por el cloruro cuproso amoniacial
- Por el ácido piro agállico y la potasa, etc.

2.ª *clase.*—De las especies químicas que lo contienen.....
- Del nitrito amónico.
- Del nitrito potásico más el cloruro amónico.
- Del amoníaco más cloro o un hipoclorito o hipobromito.
- Del bicromato amónico, etc.

Absorbiendo el oxígeno del aire.—El procedimiento fundado en la absorción del oxígeno por la respiración animal se cita sólo como histórico. La absorción del oxígeno por el fósforo puede hacerse rápida o lentamente.

En el primer caso, se coloca en la cuba hidroneumática, sobre un corcho (fig. 69), una capsulita con un fragmento de fósforo, que se hace arder debajo de una campana de cristal; el fósforo se combina con el oxígeno para formar anhídrido fosfórico, que se disuelve en el agua, y el nitrógeno queda libre. Este procedimiento es el que se empleaba para fabricar las aguas azoadas o nitrogenadas.

Puede hacerse la absorción lentamente poniendo el fósforo dentro de una campana con aire, para que se transforme poco a

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 a expensas del oxígeno del aire; por el cloruro cuproso amoniacal, que adquiere color azul porque absorbe el oxígeno, transformándose en cloruro cúprico; por el ácido piroagállico *(piro-agallol)* y la potasa produciéndose un líquido muy obscuro, etc.

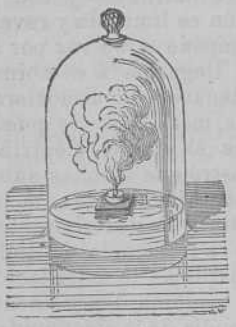


Fig. 69.
Obtención del nitrógeno.

Por el nitrito amónico. — El nitrito amónico se desdobla por el calor en agua y nitrógeno; la reacción es la siguiente:

$$\underset{\text{nitrito amónico.}}{NO_2(NH_4)} = 2H_2O + N_2$$

Se calienta el nitrito amónico en la retorta A (fig. 70), o en un matraz con tubo de desprendimiento C; se recoge el gas en la cuba hidroneumática E, en probetas F.

Por el nitrito potásico y el cloruro amónico. — Siendo el nitrito amónico una sal de difícil preparación, se la reemplaza por una mezcla de nitrito potásico y cloruro amónico:

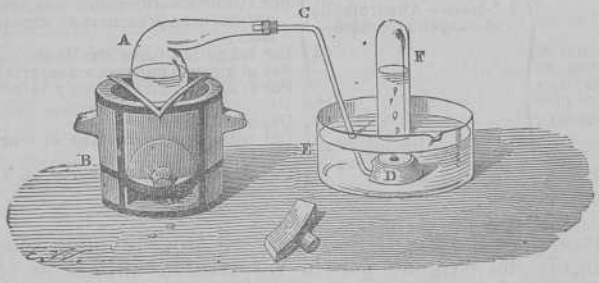


Fig. 70. — Obtención del nitrógeno por el nitrito amónico.

$$\underset{\text{nitrito potásico.}}{NO_2K} + \underset{\text{cloruro amónico.}}{ClNH_4} = \underset{\text{cloruro potásico}}{ClK} + 2H_2O + N_2$$

Por los hipobromitos y las sales amónicas. — Los hipocloritos o los hipobromitos con el cloruro amónico sólido reaccionan en frío con gran intensidad del modo siguiente:

$$3BrONa + 2ClNH_4 = 3BrNa + 2ClH + H_2O + N_2$$

hipobromito sódico. — cloruro amónico. — bromuro sódico.

El aparato que se emplea es el que representa la figura 71.

Otro procedimiento muy cómodo es el de calentar una mezcla de bicromato potásico y cloruro amónico.

Industrialmente se obtiene este cuerpo, a la vez que el oxígeno, por destilación fraccionada del aire líquido.

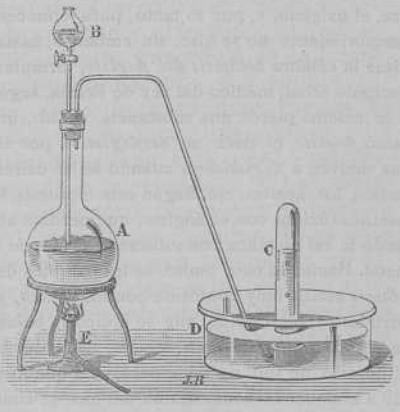


Fig. 71.
Obtención del nitrógeno por el amoníaco y el hipobromito sódico.

254. Aplicaciones. — El nitrógeno libre tiene pocas aplicaciones; se emplea para fabricar las aguas azoadas o nitrogenadas artificiales. Es uno de los elementos químicos más importantes por el papel que desempeña en el aire, siendo el gas en que está diluído el oxígeno atmosférico para atenuar su acción tan enérgica. Se mide el poder alimenticio de las substancias vegetales y animales por la cantidad de nitrógeno que contienen, de donde se deduce cuánto interesará el empleo de abonos ricos en principios nitrogenados asimilables en el cultivo de muchos vegetales, y conseguir que el nitrógeno atmosférico forme parte de compuestos asimilables por las plantas; por esta razón constituyen actualmente industrias importantísimas, en que el nitrógeno atmosférico juega principal papel, la fabricación del abono denominado *calciocionamida*, y la síntesis de los nitratos y del amoníaco.

APENDICE A LA MONOGRAFIA DEL NITROGENO

AIRE ATMOSFERICO

Se estudia este cuerpo, a pesar de no ser especie química, sino mezcla, por la importancia que le da su intervención en casi todas las acciones químicas.

255. Historia del estudio químico del aire. — Anaxímenes (siglo VI antes de la Era Cristiana) le consideró como el principio de todos los cuerpos; un siglo después, Heráclito consideró al aire como uno de los cuatro elementos. Se han ocupado de este cuerpo muchos escritores notables, pero su naturaleza química no

fué conocida hasta el último tercio del siglo pasado, en que la dieron a conocer los trabajos de Lavoisier; éstos, sin embargo, tuvieron como precedentes de gran valor las observaciones que acerca del aumento de peso que experimentan los metales cuando se les calcina, y otros fenómenos de combustión, habían hecho Cardan y Cesalpino, Juan Rey, médico de Perigord (1630), el inglés Mayow (1660), y otros, que demuestran no faltaba más que un paso para descubrir el principio comburente del aire, el oxígeno, y, por lo tanto, para conocer el fenómeno de la combustión. Este descubrimiento no se hizo, sin embargo, hasta 1774, influyendo para que así ocurriese la célebre *hipótesis del flogisto*, formulada por el alemán Becker (1703) y su discípulo Sthal, médico del rey de Prusia, según la cual todo cuerpo que se quema o se calcina pierde una substancia volátil, un principio inflamable, al que Sthal llamó *flogisto*, es decir, se *desflogistica;* por el contrario, los cuerpos desflogisticados vuelven a *flogisticarse* cuando se les calienta con otro rico en flogisto, como el carbón, los aceites, etc. Según esta hipótesis, los metales serían la unión de una *cal metálica* (óxido) con el flogisto, que perdían al calcinarles, quedando aquélla; calentando la cal metálica con substancias ricas en flogisto, se combinaban y resultaba el metal. Haciendo caso omiso de los cambios de peso, hay que confesar que esta hipótesis estaba muy conforme con los hechos, y por eso tuvo tantos y tan eminentes partidarios; pero desde que se aplicó la balanza para demostrar aquellos cambios de peso, no pudo subsistir, a pesar del absurdo admitido por sus partidarios, de que el flogisto, no sólo no tiene peso, sino que su peso es negativo. Desde que Lavoisier dió a conocer la composición del aire se conoce con exactitud que el aumento de peso de los metales, y en general de todas las substancias que se queman, es debido a la fijación del oxígeno por aquéllas, y por lo tanto, la verdadera causa de la combustión.

Desde Lavoisier hasta nuestros días, 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 ésta en cuanto a sus principales componentes, ya, en fin, el de demostrar en él algunos cuerpos que existen en cantidades pequeñas, de lo que es buena prueba el descubrimiento del argo y demás gases nobles.

256. Estado natural.—El aire forma la atmósfera que envuelve a nuestro globo en una extensión que se calcula en unos 75 kilómetros; ocupa los intersticios de los cuerpos a quienes rodea; se halla disuelto en el agua, aunque con una composición algo distinta de la del aire atmosférico, como se verá más adelante.

257. Propiedades físicas.—Aunque estas propiedades son objeto de las obras de Física, conviene recordar sucintamente algunas de ellas. Es un gas diáfano, no permanente; comprimiendo a 225 atmósferas el aire muy seco y sin anhídrido carbónico, en el aparato de Cailletet (fig. 12, pág. 97), enfriando la parte superior del tubo con óxido nitroso liquidado, se producen en el interior de aquél unos hilitos líquidos; aumentando la presión hasta 310 at-

mósferas, el mercurio del tubo se cubre de una especie de escarcha, que debe ser de aire solidificado. Según Wroblewski, el oxígeno y el nitrógeno del aire no se liquidan simultáneamente, puesto que en el aire liquidado hay una capa superior que no contiene más que 18 % de oxígeno; según dicho experimentador, el aire líquido tiene por densidad 0,6 a —146° y hierve —192°,2. Ha calculado Dewar que a —200° la atmósfera terrestre se transformaría en una masa líquida compuesta de oxígeno y nitrógeno, que alcanzaría una altura de 11 $^1/_2$ metros sobre la superficie de la tierra. La liquefacción del aire en gran escala ha sido conseguida por *Linde* mediante un aparato que, descrito a grandes rasgos, es como sigue: consta de un *compresor*, formado por dos bombas, y un *serpentín* de triples paredes, colocado en una caja o baño refrigerante; el aire, previamente desecado, comprimido a 200 atmósferas, circula de arriba a abajo en el serpentín interior, y al final de éste, mediante una llave especial, se le hace circular de abajo a arriba en el segundo espacio intertubular, a una presión de 16 atmósferas; esta expansión produce un enfriamiento considerable, que se transmite al aire que continúa circulando a 200 atmóferas por el serpentín interior, y cuando este enfriamiento llega a la temperatura de —189° c., una parte del aire, que se hace salir por una segunda llave y que sufre una expansión de 16 atmósferas a una, se liquida y cae a un recipiente Dewar, donde se le puede conservar en contacto con la atmósfera durante bastante tiempo; el aire que no ha sido liquidado sale al exterior por la parte superior del tercer serpentín. La destilación fraccionada del aire líquido permite la separación de sus componentes: el nitrógeno, que hierve a —194°, se desprende el primero; sigue el argo, que hierve a —186°; continúa el oxígeno, que se obtiene así industrialmente casi puro y que hierve a —181°,4, y se desprenden, finalmente, el *cripto* a —151°,7, el *neo* a —109°,1 y el *xeno* a —109°.

Claude en Francia modificó los métodos de Linde, condensando aparte el oxígeno y el nitrógeno.

El aire líquido recién obtenido es un líquido turbio, por contener en suspensión anhídrido carbónico sólido; por filtración resulta un líquido transparente muy movible, incoloro primero y azulado cuando va predominando el oxígeno por evaporación del nitrógeno. En el seno del mismo se solidifican líquidos tan difíciles de congelar como el petróleo, el alcohol absoluto, el aguarrás y el éter que cristaliza; bajo la acción del aire líquido, el caucho se vuelve quebradizo como el vidrio y la carne, huevos, flores, pescados, etc., se endurecen y pueden ser pulverizados. Vertido sobre la *piel seca*, adquiere el estado esferoidal y no hace daño; sobre la piel húmeda puede llegar a producir quemaduras, aunque superficiales.

Dewar ha conseguido obtener el aire sólido.

El aire gaseoso es 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 a substancias extrañas; se toma como unidad para referir a él las densidades de los cuerpos gaseosos; referida su densidad a la del hidrógeno, es 14,44; un litro de aire pesa 1,2931 gramos a 0° y 760^{mm}; es, por lo tanto, 773 veces más ligero que el agua; se disuelve en ésta; pero siendo más soluble el oxígeno que el nitrógeno, el aire disuelto en ella contiene más cantidad de aquél que el atmosférico. Como todos los gases, se dilata por el calor; su volumen aumenta en $^1/_{273} = 0{,}00366$ por cada grado de temperatura; el punto de partida para comenzar a contar estas dilataciones será la temperatura de —273°, que se toma como *cero absoluto*.

258. Propiedades químicas.—Las propiedades químicas del aire son las de los cuerpos que le forman, y sobre todo, las del oxígeno y nitrógeno, y como el primero es un elemento muy activo, mientras que el segundo, en la mayor parte de los casos, hace un papel pasivo, siendo el moderador de la acción del oxígeno, resultará que el aire actuará como éste, pero muy disminuída su intensidad. Sin embargo, ya se ha dicho que el nitrógeno del aire, si bien lentamente forma varias combinaciones que juegan papel importante en la vida de los seres orgánicos. En algunas acciones químicas del aire es necesario tener en cuenta la existencia en él del vapor acuoso y del anhídrido carbónico.

El aire es un cuerpo comburente, por el oxígeno que contiene; en él se verifican casi todas las combustiones y oxidaciones; luego el estudio químico del aire se reduce casi por completo al de éstas.

259. Combustión.—Lavoisier dió el nombre de combustión al acto de unirse los cuerpos combustibles con el oxígeno, con desarrollo de calor y de luz; pero como hay combustiones en las que no interviene el oxígeno, como las del fósforo y el arsénico en el cloro y en el vapor de bromo, la del cobre y el hierro en el vapor de azufre, etc., fué preciso modificar aquélla, y se define ahora 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.

A las combustiones citadas, en que el calor se desarrolla en un tiempo y espacio limitados, poniéndose incandescentes los cuerpos que en ellas intervienen, como la del fósforo cuando arde y forma anhídrido fosfórico, se las designa con el calificativo de *rápidas;* pero si la unión del cuerpo combustible con el oxígeno se verifica poco a poco, de tal manera que aparentemente no se produce calor, porque éste se difunde a medida que se va produciendo, y no

hay en ellas desarrollo de luz, como la oxidación lenta del fósforo, formándose adhídrido fosforoso, entonces, aunque el fenómeno se sigue denominando combustión, se la califica de *lenta*.

Las combustiones van siempre acompañadas de ciertas manifestaciones, que sirven para caracterizarlas.

260. Fenómenos que tienen lugar en las combustiones.—En las combustiones hay siempre desarrollos de calor, y en muchas de ellas producción de *llama*.

Llama.—Se produce en la combustión de las substancias gaseosas o que puedan tomar dicho estado; la forman los gases y vapores producidos por la combustión, que se ponen incandescentes. El hierro y todos aquellos cuerpos que no se volatilizan a la temperatura a que se ponen incandescentes, se queman sin llama; en cambio, los gases combustibles, como el hidrógeno, el sulfhídrico, etcétera, y el azufre, el fósforo, el cinc, etc., que son volátiles, arden con llamas más o menos brillantes. Si el cuerpo que arde es simple, su llama es *homogénea*, como la del hidrógeno, fósforo y cinc; pero si es compuesto y fácilmente descomponible, su llama es *heterogénea*, como la del gas del alumbrado, la de las bujías ordinarias, etc. El poder iluminante de las llamas es distinto, según que en ellas haya o no partículas sólidas incandescentes; por eso se aumenta el brillo de las llamas poco iluminantes, como la del hidrógeno, la del alcohol, etc., introduciendo en ellas cuerpos sólidos que se pongan incandescentes, como alambre de platino, hilos de amianto, cal (luz Drummond), magnesia, zircona y tierras raras (mecheros Aüer, Fénix y otros).

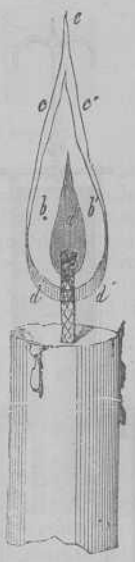


Fig. 72.—Llama de una bujía.

Es fácil darse cuenta de la constitución de una llama heterogénea, y al efecto servirá de ejemplo la de una bujía (fig. 72) de ácido esteárico o de cualquier otra substancia; por el calor ésta se funde, asciende en la mecha por capilaridad, y se descompone produciéndose carbono y gases combustibles (carburos de hidrógeno, óxido de carbono) que no pueden arder en el núcleo de la llama por falta de oxígeno, y constituyen la zona obscura *a* que rodea el extremo de la torcida, y se prolonga por cima de éste, siendo su temperatura tan poco elevada, que, introduciendo rápidamente en ella la cabeza de una cerilla fosfórica, o una cucharilla con un poco de fulminato, tardan algunos segundos en arder aquélla o detonar éste. Rodea a ésta zona otra *b b'* brillante, de temperatura más elevada, porque en ella comienza la combustión de aquellos gases, quemándose primero el hidrógeno y poniéndose

incandescente el carbono, dando brillo a esta parte de la llama. Por último, rodea a esta una cubierta exterior muy tenue, apenas coloreada, ligeramente amarillenta en su parte superior *c c'*, y azul en la inferior *d d'*, cuya temperatura es tan alta, que se puede fundir en ella un alambre muy delgado de platino, debida a que en esta parte de la llama la combustión es completa, porque el carbón y el hidrógeno están en contacto inmediato con el oxígeno del aire, por eso tiene poco brillo; su parte inferior *d d'* es azulada, porque en ella se queman el óxido de carbono y el carburo tetrahídrico, primeros productos de la descomposición del ácido esteárico que forma la bujía.

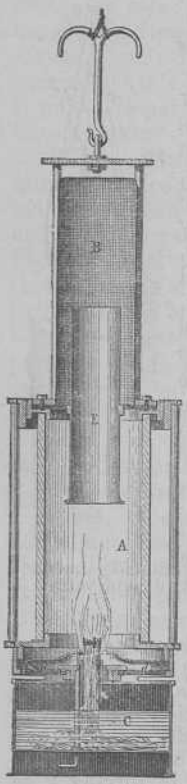


Fig. 73.
Lámpara de seguridad (Combes).

Fundándose en estos hechos, se construyen las diversas clases de lámparas en las que se trata de aumentar la parte más iluminante de las llamas suministradas por substancias diversas (aceite, petróleo, gas del alumbrado, etc.), disminuyendo la zona obscura de las mismas por medio de corrientes de aire convenientemente reguladas por tubos que hacen las veces de chimenea.

Telas metálicas y lámparas de seguridad. Todo cuerpo que enfríe la mezcla gaseosa que forma la llama, impedirá que ésta se produzca; tal sucede con las telas metálicas, y para demostrarlo basta cortar la de una bujía con unas de aquéllas, 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 del 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. 73) consta de un depósito C para la substancia combustible, del que parte la mecha; la llama está rodeada del tubo grueso de cristal A, y encima de él otro de tela metálica, cerrado por su parte superior; sobre la llama hay la chimenea de cobre E, que favorece la corriente de aire, y activa la combustión por aberturas practicadas debajo de la llama, provistas todas de tela metálica.

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 ellas una corriente de aire por medio del *soplete*, que inclina la llama y modifica su

constitución, formando el *dardo del soplete* (fig. 74), que consta de una porción interior *a* de la llama, que en este caso es azul, de una zona *b* que rodea a aquélla, de temperatura menor, algo luminosa, que contiene exceso de carbono y constituye por esto el que se llama *fuego de reducción;* y por último, de otra zona exterior *cd*, donde la combustión es completa y la temperatura más elevada, porque hay exceso de oxígeno, siendo, por lo tanto, oxidante *(fuego de oxidación)*.

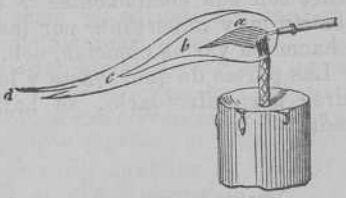


Fig. 74.—Dardo del soplete.

El soplete (fig. 75) está formado por un tubo A B de metal, ligeramente cónico, a cuyo extremo A se ajusta la boquilla F de marfil o de hueso, que sirve para dar entrada al aire; el otro extremo enchufa en el receptáculo cilíndrico R, en el que se condensa la humedad del aire insuflado con la boca; en uno de los lados de aquél enchufa otro tubo *l*, que en su extremo lleva la punta *d*, de platino (de la que hay un corte longitudinal E al lado de la figura), que se introduce en la llama.

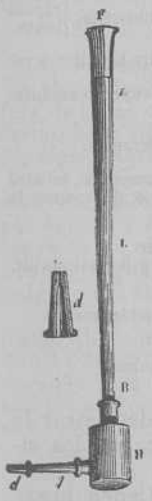


Fig. 75.—Soplete.

Del soplete se saca gran utilidad en análisis química por *vía seca*, para producir fusiones, reducciones u oxidaciones, por medio de las cuales se caracterizan muchas substancias.

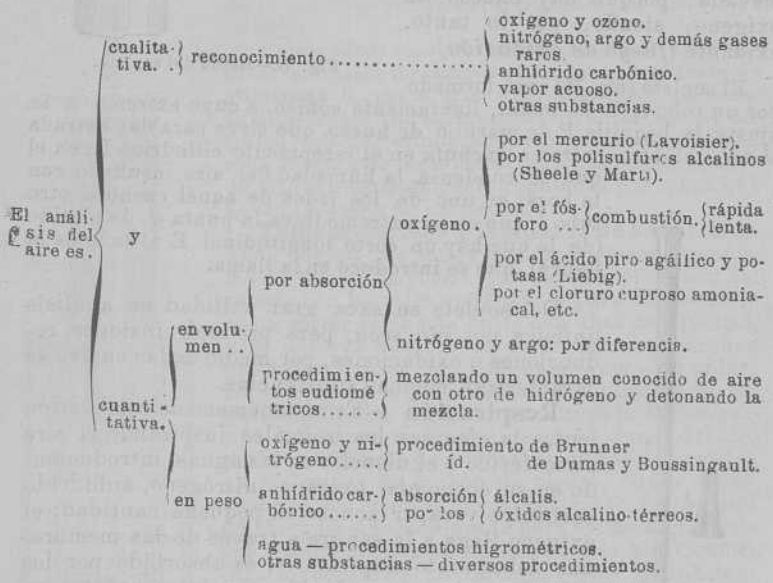
Respiración —Es un fenómeno de combustión lenta; la efectúan los animales inspirando el aire atmosférico o el disuelto en las aguas, introduciendo en su economía, oxígeno, nitrógeno, anhídrido carbónico y vapor acuoso en pequeña cantidad; el oxígeno llega a la sangre a través de las membranas del aparato respiratorio, es absorbido por los glóbulos rojos y conducido por éstos penetra en los tejidos del organismo, quemando su carbono e hidrógeno para formar gas anhídrido carbónico y agua, con desarrollo de calor; aquel gas disuelto en el plasma sanguíneo se desprende al mismo tiempo que la sangre venosa absorbe el oxígeno del aire transformándose en arterial; por eso, el aire expirado contiene nitrógeno, mucho anhídrido carbónico y vapor acuoso, y un pequeño sobrante de oxígeno.

Los vegetales, por el contrario, bajo la acción de la luz y con intervención de la clorofila, absorben agua y anhídrido carbónico, para apropiarse su hidrógeno y su carbono, y devolver el oxígeno

De esta manera se produce una compensación que contribuye a impedir se altere la composición normal del aire atmosférico.

261. Análisis del aire.—Tiene por objeto determinar *cuáles* son sus componentes y en qué *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:



262. Análisis cualitativa.—Su objeto es demostrar la existencia en el aire de los cuerpos que le forman; son los siguientes:

Oxígeno: se demuestra por las combustiones que tienen lugar en el aire, de las que resultan compuestos formados por la unión de aquél con los cuerpos que se queman o con sus elementos; el hidrógeno se transforma en agua, el azufre en anhídrido sulfuroso, el fósforo, en anhídrido fosfórico, el carbono en anhídrido carbónico, etc.

Ozono: por los medios que se indicaron en la ozonometría (**153**).

Nitrógeno: queda como residuo en la absorción del oxígeno en las combustiones rápidas o lentas.

Argo: absorbiendo el nitrógeno por el magnesio, calcio, litio, etcétera (**252**).

Neo, Cripto y Xeno: operando como ya se indicará mediante la observación del espectro característico de cada uno.

Anhídrido carbónico: por medio del agua de barita o de cal, que se enturbian en contacto del aire, por formarse los carbonatos bárico o cálcico. Estas mismas disoluciones sirven para demostrar la gran cantidad de ácido carbónico que contiene el aire expirado en la respiración, bastando dirigirle sobre aquéllas por medio de un tubo observándose que se enturbian rápidamente.

Vapor acuoso: por los cuerpos delicuescentes, como el cloruro de calcio, que le absorben y se disuelven en él; también introduciendo en una vasija de vidrio una mezcla de hielo y sal común se produce un descenso de temperatura, por el cual el vapor acuoso del aire se condensa bajo la forma de rocío o de escarcha en la superficie exterior de la vasija; el líquido resultante de la condensación del vapor acuoso contiene gérmenes orgánicos.

Otros cuerpos: además de los anteriores, que son constantes, existen en el aire otros cuerpos, de los que algunos se hallan en la atmósfera de todas o casi todas las localidades, y 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 anhídrido carbónico, de vapor acuoso y de materias orgánicas, por un tubo enrojecido que contenga óxido cúprico; el aire que sale del tubo contiene anhídrido carbónico y agua, formados a expensas del carburo de hidrógeno y del oxígeno del óxido de cobre.

Amoníaco: su existencia se demuestra haciendo atravesar por un frasco que contenga ácido clorhídrico puro, diluído en agua destilada de 10 a 12.000 litros de aire; añadiendo después cloruro platínico, evaporando en baño de vapor y tratando el residuo por alcohol, queda insoluble el cloruro doble de platino y de amonio, de cuya composición se deduce la existencia del amoníaco en el aire y su cantidad; parte del amoníaco existente en la atmósfera suele estar en estado de nitrato y de carbonato, que se pueden demostrar en las primeras cantidades del agua que cae durante las tormentas.

Müntz ha demostrado en el aire pequeñas cantidades de alcohol, y Schöne, de peróxido de hidrógeno.

Corpúsculos sólidos en suspensión en el aire.—Son de dos clases: substancias minerales (sílice, hierro, sales, etc.), algunas de origen cósmico, y substancias orgánicas; éstas, a su vez, unas son inertes, sin vida, tales como granos de almidón y de po-

len, zoosporos de algas, células epidérmicas, restos de diatomeas, pelos, etc., y otras que tienen vida, entre las que deben citarse unas capaces de reproducirse, pertenecientes a la clase de los *mohos*, tales como los zygosporos, vegetales completos monocelulares (algas verdes, conidias, levaduras, diatomeas), y otras pertenecientes a la clase de las bacteriáceas o esquizofitos (micrococos, diplococos, estafilococos, estreptococos, bacilos rectos y encorvados y espirilos).

La demostración de la existencia de estos cuerpos en el aire, debida a los progresos tan sorprendentes de la micrografía, ha sido la clave para resolver problemas muy interesantes, tales como el de las supuestas *generaciones espontáneas*, el de la causa de las fermentaciones y de algunas enfermedades, y, por lo tanto, el de los medios que pueden emplearse para evitar que ciertas substancias fermentescibles se alteren, es decir, la teoría de la *esterilización*, y para combatir dichas enfermedades. No es posible, en los estrechos límites de una obra elemental, extenderse más en esta clase de conocimientos, tan necesarios hoy, no sólo a las personas dedicadas a estos estudios, sino también a las que son ajenas a ellos, como medio de ilustración. Por aquella consideración no nos extenderemos en dar a conocer los medios que se emplean para recoger los gérmenes que existen en el aire y cultivarles, a fin de establecer cuál es su naturaleza.

263. Análisis cuantitativa. - Su objeto es determinar las cantidades de oxígeno, nitrógeno, argo, anhídrido carbónico y vapor acuoso que hay en el aire; también pueden determinarse cuantitativamente las demás substancias, pero éste es más bien objeto de análisis especiales.

Procedimientos volumétricos. —El oxígeno y el nitrógeno se determinan siempre al mismo tiempo, ya se empleen los procedimientos volumétricos, ya los ponderales. Se conocen varios de aquéllos, fundados en la absorción del oxígeno, dejando como residuo el nitrógeno; debe mencionarse, en primer término, el de Lavoisier, por la importancia histórica que tiene, puesto que fué base de muchos conocimientos.

El aparato de que se valió fué un matraz A (fig. 76), de cuello largo y doblado dos veces, para ponerle en comunicación con la campana graduada C, colocada en un vaso con mercurio, *a b;* aspiró un poco de aire de la campana, para que ésta se sostuviera bien sobre el mercurio, cuyo nivel, *cd,* ascendió en su interior, pero sin llegar a cubrir el extremo B del cuello del matraz; en éste colocó mercurio (120 gramos), y midió exactamente el volumen del aire encerrado en el aparato y su presión; por medio del hornillo F calentó durante doce días el mercurio, hasta su punto de su ebullición, observando al segundo día que en la superficie del metal iban apareciendo unas partículas rojas, que fueron aumentando hasta el octavo, y que el volumen del aire disminuía;

cuando ni aquéllas aumentaron ni éste disminuyó más, dejó enfriar el aparato, midió el volumen gaseoso contenido en él, y examinando el gas, vió que tenía todas las propiedades del nitrógeno; recogió las partículas rojas que se habían formado en el mercurio, las calentó en una retorta pequeña, y observó que se convertían en mercurio y en un gas que, recogido convenientemente, pudo demostrar 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 reuniendo los dos en aquellas proporciones, obtuvo una mezcla de las mismas cualidades que el aire atmosférico.

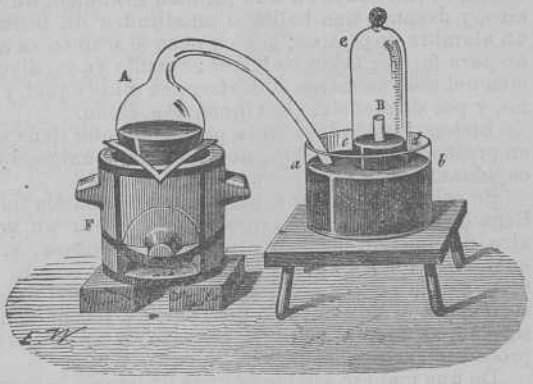


Fig. 76.—Aparato de Lavoisier para el análisis del aire.

Por la misma época demostraba Scheele en Suecia la composición del aire, absorbiendo el oxígeno por un sulfuro alcalino, que se transformó en sulfato, quedando el nitrógeno libre; las proporciones obtenidas por el químico sueco diferían algo de las de Lavoisier, porque si bien conseguía la absorción completa del oxígeno, se disolvía una pequeña cantidad de nitrógeno.

Más exactos fueron los resultados obtenidos (Mayo de 1790) por el español 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, admitido por todos los químicos, que fijaban en 28 partes la cantidad de oxígeno y en 72 la de nitrógeno, mientras que Martí demostró que debían ser 21 de oxígeno y 79 de nitrógeno, cuyos números fueron adoptados por todos los químicos notables de Europa (1).

Puede practicarse el análisis del aire por medio del fósforo; para ello se toma una campana encorvada (pág. 174, fig. 5ª), en la que se in-

(1) Don Antonio Martí y Franqués, natural de Altafulla (Tarragona), se dedicó con predilección al estudio de la Fisiología vegetal, y muy particularmente al de la llamada respiración de las plantas. Sus trabajos, citados por Chaptal y Thenard, pueden verse extractados en las Memorias para ayudar a formar un Diccionario crítico de los escritores catalanes, por el Sr. Torres Amat.—Barcelona, 1836.

troduce un volumen conocido de aire y un trocito de fósforo, que se hace arder a expensas del oxígeno de aquél, calentándole con una lámpara, quedando como residuo el nitrógeno. Es preferible, por haber menos causas de error, valerse de la combustión lenta del fósforo; al efecto, se introduce en una probeta graduada un volumen conocido de aire, y después una bolita o un cilindro de fósforo húmedo, sujeto a un alambre de platino; poco a poco el fósforo va absorbiendo el oxígeno para formar ácido fosforoso; cuando ya no disminuya más el volumen del gas, se extrae el fósforo, se mide aquél, y se tendrá el nitrógeno, y por diferencia, el oxígeno 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 hidrargiro-neumática una probeta graduada llena de mercurio, en la que se hace entrar un volumen conocido de aire, después un poco de disolución de potasa, y, por último, una pequeña cantidad de ácido piro-agállico; en cuanto éste se pone en contacto con la potasa, comienza la absorción del oxígeno del aire, obscureciéndose el líquido, y el mercurio va ascendiendo; terminada la absorción, se mide el volumen gaseoso restante, que es el nitrógeno. Este procedimiento es bastante rápido.

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 la chispa eléctrica en una mezcla de volúmenes conocidos de aire e hidrógeno.

Si en un eudiómetro (fig. 54, pág. 163) se introducen 100 c. c. de aire y otros 100 c. c. de hidrógeno, y por estos 200 c. c. se hace saltar la chispa eléctrica, medido el volumen gaseoso después de la detonación, ocupa 137 cc., habiéndose transformado los 63 cc. restantes en agua; pero estando formada ésta por dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno resultará que de aquellos 63 cc. serán de hidrógeno 42 cc. y de oxígeno 21 cc.; restando se tendrá 100 cc. — 21 cc. = 79 cc. de nitrógeno; de donde se deduce que los 100 cc. de aire están compuestos de 79 partes de nitrógeno y 21 de oxígeno.

Puede hacerse una comprobación; si se tiene en cuenta que de los 100 cc. de hidrógeno 42 cc. se han empleado en formar agua con el oxígeno, deberá haber un sobrante de 58 cc., que con los 79 cc. de nitrógeno forman los 137 cc. excedentes; agregando otros 29 cc. (mitad de 58) de oxígeno, y haciendo saltar en la mezcla otra chispa eléctrica, desaparecerán 87 cc. (58 + 29 = 87), y quedará un residuo de 79 cc. de nitrógeno.

Procedimientos que dan la composición del aire en peso.—Son también varios y se idearon para evitar los errores

inherentes a la medición de volúmenes, aunque se tomen las precauciones que aconseja la ciencia. Son más seguros los procedimientos ponderales, que tienen sin embargo, el inconveniente de ser más complicados, y por consiguiente, más largos que aquéllos.

Bruner ideó un procedimiento, en el que el oxígeno se determinaba en peso, absorbiéndole por fósforo colocado entre algodón en rama en un tubo, pesado de antemano, por el que se hacía pasar el aire con gran lentitud, merced a un aspirador lleno de aceite; el nitrógeno le determinaba en volumen, estando éste representado por el del gas que pasaba al aspirador.

Dúmas y Boussingault determinaron con gran exactitud la composición del aire pesando el oxígeno y el nitrógeno.

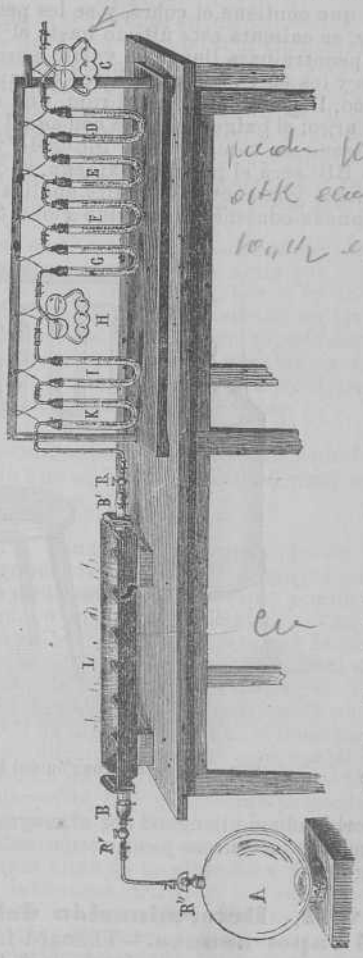


Fig. 77.—Aparato de Dumas y Boussingault para el análisis del aire.

El aparato de que se valieron se compone de un globo de vidrio A (fig. 77), de unos 20 litros de cabida, con armadura metálica y llave de cuadrante R'' en su boca, a fin de ponerle en comunicación con una máquina neumática para hacer el vacío y regular después la entrada del aire; comunica con el tubo BB' de vidrio, poco fusible, en el que se ponen torneaduras de cobre, colocado en un hornillo de combustión, y que puede cerrarse herméticamente con las llaves RR, después de hacer el vacío; este tubo comunica a su vez con una serie de seis tubos en U, que unos contienen fragmentos de potasa cáustica y otros piedra pomez impregnada de ácido sulfúrico; entre el segundo y tercero hay uno de bolas de Liebig H con ácido sulfúrico, y después del último otro C con disolución de potasa cáustica, que tienen por objeto absorber el anhídrido carbónico, el vapor acuoso y otras substancias, de tal

manera, que al llegar al tubo que tiene el cobre no contenga más que oxígeno, nitrógeno y argo; por el tubo C penetra el aire que se quiere analizar. 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 penetra para llenar el vacío; pero al atravesar por los tubos de bolas y los en U, son absorbidos el vapor de agua y el anhídrido carbónico, llegando el cobre al rojo, una mezcla de oxígeno, de nitrógeno y de argo; el oxígeno se une con aquél para formar óxido cúprico, y el nitrógeno se recoge en el globo de vidrio; el aumento de peso del tubo BB′ será el peso del oxígeno, el del globo será el del nitrógeno y del argo, y la cantidad de aire analizado será lo que pese el volumen que puede contener el referido globo de vidrio. El argo se determina

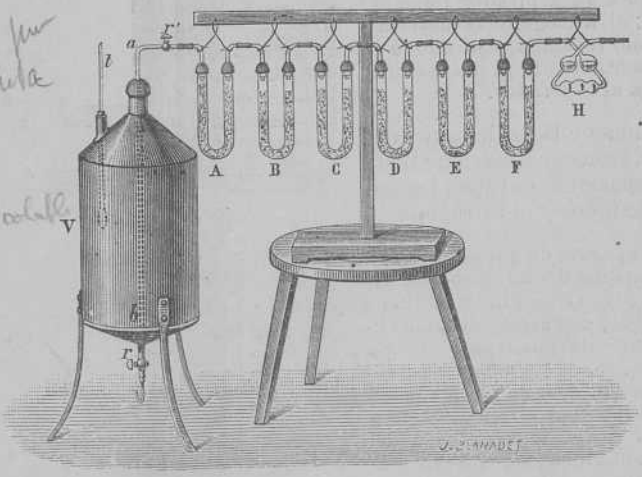


Fig. 78.—Determinación del ácido carbónico del aire.

absorbiendo el nitrógeno por el magnesio, el litio (252), el calcio o una mezcla de magnesio y cal recién calcinada que absorben a la vez el oxígeno.

264. Determinación del anhídrido carbónico y del vapor acuoso.—Thénard fué el primero que dió a conocer un procedimiento para determinar la cantidad de anhídrido carbónico que existe en el aire, fijándole por medio del agua de barita, en estado de carbonato bárico insoluble. Este procedimiento adolecía de causas de error y de dificultades en la manipulación, que

se evitan con el que ha ideado Boussingault, que tiene además la ventaja de poder determinar al mismo tiempo el vapor acuoso.

El aparato de Boussingault (fig. 78) consiste en un aspirador V de bastante cabida, provisto de una llave *r*, y cuya boca *a* comunica con seis tubos en U, que contiene piedra pomez impregnada de ácido sulfúrico unos, y fragmentos de potasa cáustica otros; el más inmediato al aspirador contiene pomez sulfúrica, y sirve para absorber el vapor acuoso procedente del agua de aquél; el último comunica con otro de bolas H que tiene ácido sulfúrico, que a la par que deseca el aire que va a pasar por los que contienen la potasa, sirve para regular su entrada en el aparato; el aspirador lleva un termómetro *t* que marca la temperatura de su interior.

Pesados de antemano los tubos en U con potasa cáustica, se abre la llave del aspirador para que se vierta poco a poco el agua que contiene, volviéndole a llenar cuantas veces se crea necesarias; el vacío que deja le llena el aire, que tiene que atravesar los tubos en U, en los que es absorbido por la potasa cáustica el anhídrido carbónico para formar carbonato de potasio; después se pesan nuevamente, y su aumento de peso será el del anhídrido carbónico, procedente de un volumen de aire igual al del agua que se haya derramado del aspirador.

Como resultado de las determinaciones hechas del anhídrido carbónico del aire, se ha hallado que su cantidad en volumen varía de dos a tres diezmilésimas, y en peso, de cuatro a seis.

Según los experimentos de Th. Saussure, la proporción de este cuerpo varía, si bien poco, en algunas circunstancias; es mayor en los lugares habitados que en los que no lo están, debido a que por la respiración los animales exhalan mucho anhídrido carbónico. Se ha calculado que un hombre produce cada veinticuatro horas, por la respiración, 455 litros de anhídrido carbónico, y que el mundo animal debe de producir al año 2.600.000.000.000 de kilogramos de dicho gas. También se ha calculado que el carbón de piedra que se quema cada año en el mundo produce 1.300.000.000.000 de kilogramos de anhídrido carbónico. La cantidad de éste es mayor durante la noche que por el día, por la propiedad que tiene la clorófila de los vegetales de absorberle, bajo la influencia de los rayos solares; el frío parece que aumenta la proporción de dicho cuerpo, mientras que las lluvias le hacen desaparecer, siquiera sea momentáneamente, porque es soluble en agua; también parece que las regiones más altas de la atmósfera son menos ricas en ácido carbónico que las inferiores. Otro de los reguladores del anhídrido carbónico del aire son los mares; en estos hay disuelta gran cantidad de dicho gas y además contienen grandes masas de bicarbonato cálcico; cuando la proporción de anhídrido carbónico disminuye en el aire, no sólo se desprende una parte del disuelto, sino que se disocia aquel bicarbonato, pasando a carbonato; cuando aumenta vuelve a ser absorbido por el agua del mar para disolverse y transformar otra vez aquel carbonato en bicarbonato, estableciéndose un

equilibrio móvil. En las regiones polares, se ha comprobado que el aire es mucho menos rico en anhídrido carbónico que en el resto del globo.

En cuanto al vapor acuoso, sabido es que su proporción varía con frecuencia, y en Física se estudian los medios de apreciar estas variaciones de la humedad de la atmósfera.

Como resultado medio de los análisis del aire, practicados con el procedente de diversas comarcas, en donde puede conceptuarse como puro, puede darse la siguiente composición en peso:

Oxígeno	20,63 %
Nitrógeno	77,17 „
Argo	1,30 „
Vapor acuoso	0,84 „
Anhídrido carbónico	0,04 „

Contiene además 0,015 de neo; 0,005 de helio; 0,001 de hidrógeno; 0,000001 de cripto y 0,00000002 de xeno.

265. El aire es mezcla y no combinación.— Se ha observado que la composición del aire no varía sensiblemente respecto al oxígeno y nitrógeno, ya se analice el de las capas próximas a la superficie de la tierra, el de las regiones a que ha podido llegarse en las ascensiones aereonáuticas, el de los lugares separados de las grandes poblaciones, etc. Unicamente se ha hallado algo menos oxígeno en el aire recogido en alta mar, debido a que es más soluble en agua que el nitrógeno, y consumiéndole constantemente por la respiración los seres que viven en el agua del mar, ésta tiene que absorber continuamente el de la atmósfera. Esa constancia en la composición hizo creer que era combinación y no 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 a la combinación química, resultando una mezcla cuyas propiedades son intermedias de las de sus componentes.

2.ª Los volúmenes de oxígeno y nitrógeno que forman el aire, no guardan la relación sencilla, la ley de Gay-Lussac; 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 a error de análisis, pues repetidos éstos por procedimientos diferentes, en épocas 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 aquélla se encuen-

tran el oxígeno y nitrógeno en la proporción (34,24 de oxígeno y 63,59 de nitrógeno en cada 100 partes de aire disuelto en el agua), que marcan sus coeficientes de solubilidad y la *presión parcial* que a cada uno corresponde por la cantidad relativa en que se halla en la atmósfera.

4.ª El óxido nítrico pasa a 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 a expensas de otro menos oxigenado que él, del mismo elemento, como lo sería el aire respecto al óxido nítrico.

GASES NOBLES

266. Aun cuando por su inactividad química les corresponde la *dinamicidad cero*, debido a que poseen completo, el número de ocho electrones, del anillo exterior de su átomo (pág. 50) y debieran estudiarse en donde se señaló ya (pág. 95), procede lógicamente ocuparse de ellos después del aire. Su molécula es monoatómica.

ARGO. A = 39,9

267. Historia y sinonimia.—Descubierto en el aire por Lord Rayleigh y Ramsay (1894), estudiando las densidades diferentes del nitrógeno atmosférico y del procedente de especies químicas, repitiendo experimentos hechos por Cavendish a fines del siglo XVIII. Le dieron el nombre de *argo*, de dos palabras griegas que significan sin energía, *inactivo;* se le llama también *ekanitrógeno* o *ekazoe.*

268. Estado natural.—El aire atmosférico contiene 0,94 por 100 en volumen y 1,3 por 100 en peso. De modo que diariamente respiramos unos 20 litros de este gas. Existe disuelto en algunas aguas minerales y en los gases que éstas desprenden, tales como la del manantial de la Raillere de Cauterest (Bouchar y Troots), los de Wildhad en la Selva Negra (Kayser), que también contienen helio, etcétera. Se le ha encontrado en algunos minerales (la cleveita, por ejemplo), en unión del helio.

269. Propiedades.—Es gaseoso; sometido a 38 atmósferas y a —128°,6 o a la presión ordinaria y —186°,9, se liquida; a —191° se solidifica en una masa transparente y cristalina parecida al hielo; no tiene color ni olor; es más soluble en agua que el oxígeno; de aquí que se acumule en los gases del agua de lluvia; su densidad es de 1,38 referida al aire, y 19,9 a 20,3 referida al hidrógeno; un volumen de agua a + 12° disuelve unos 4 volúmenes de argo. Las constantes críticas del argo son; presión crítica, 50,6 atmósferas; temperatura crítica —120°.

Carece de energía química; hasta ahora no se ha conseguido combi-

narle con otros cuerpos, a pesar de las investigaciones hechas con este objeto; algunas combinaciones que se sospecharon por Berthelot y otros químicos se demostró después que no eran tales compuestos definidos.

270. Extracción.—Se extrae el argo del aire atmosférico, para lo cual se absorben los demás cuerpos que le forman: el oxígeno por el cobre al rojo, el anhidrido carbónico por la cal sodada, el vapor acuoso por el anhídrido fosfórico, y el nitrógeno por el calcio, magnesio o el litio (Guntz y Deslandres), al rojo o por mezclas de carbonato bárico, carbón y bario, ricas en este metal (Maquenne), o bien por magnesio y cal al rojo, o de carburo y cloruro cálcicos que absorben a la vez el oxígeno y el nitrógeno. Queda como residuo el argo, que no es absorbido por ninguno de aquellos cuerpos, mezclado con los demás gases nobles, de los que se le separan por liquefacción y destilación.

271. Aplicaciones.—Por sus propiedades físicas y por carecer de energía interna se cree puede sustituir con ventaja al hidrógeno en la construcción de termómetros; actualmente se emplea con éxito para llenar las lámparas eléctricas de filamento metálico de $^1/_2$ watio por bujía, en sustitución del nitrógeno, porque se conservan mejor.

272. Helio.—He = 4,05.—Hipotéticamente se admitía la existencia de este cuerpo en el sol, por observarse en el espectro solar una raya que no correspondía a ninguno de los elementos conocidos. Palmieri observó esta misma raya en el espectro de una materia arrojada por el Vesubio. Ramsay, haciendo trabajos acerca del argo, demostró la existencia del helio en la cleveita, que contiene 2,5 por 100, y otros minerales, algunos de los cuales deja en libertad helio puro. Se le ha encontrado en algunas aguas minerales. También existe en el aire. Es uno de los productos de transformación del *Radio* y demás elementos radiactivos (pág. 48).

Kamerlingh Onnes ha conseguido liquidarle a la temperatura de —269° c., que es una de las más bajas conseguidas hasta el día, pues el *cero absoluto* está, como se sabe, a —273°. Es incoloro e inodoro; su densidad, 2,15; muy poco soluble en agua, que no disuelve más que 0,0073 veces su volumen, insoluble en alcohol.

No se ha conseguido hacerle entrar en combinación con ningún cuerpo; únicamente se ha observado que su espectro desaparece como el del argo, cuando está sometido durante mucho tiempo a las chispas eléctricas, creyéndose es absorbido por los metales que forman los electrodos.

Se le extrae de la *cleveita*, hirviéndola, después de pulverizada, con ácido sulfúrico, o bien calentándola en un tubo de combustión, y a veces fundiéndola después con sulfato ácido de potasio. Se desprende una mezcla de hidrógeno, helio, nitrógeno, vapor acuoso, anhídrido carbónico y alguna vez un hidrocarburo y argo, y esta mezcla se hace pasar por cal sodada, anhídrido fosfórico y óxido de cobre; el nitrógeno se separa añadiendo oxígeno y haciendo saltar chispas eléctricas en

presencia de la potasa; el exceso de oxígeno se absorbe por el piro-agallato potásico o en la forma expuesta al tratar del argo.

273. Neo, Criptio, Xeno.—Además de los dos gases anteriores, W. Ramsay y W. Travers han descubierto y obtenido los tres gases citados, recogiendo las porciones menos volátiles del aire líquido (página 215). También se pueden separar haciendo uso de la propiedad que tiene el carbón vegetal a la temperatura del aire líquido de absorber ciertos gases con gran facilidad; se emplea para esto el carbón de coco purificado, que no absorbe el helio ni el neo, y sí los demás; el neo es más ligero que el argo, y más pesados que él los otros dos. Como los anteriores, son cuerpos muy inactivos, en los que la molécula se supone formada por un solo átomo; por esta causa se les distingue frecuentemente con el calificativo de *gases nobles*.

- FOSFORO.—P.

Peso atómico... P = (31). Peso molecular... $P_4 = 124$.

274. Historia y sinonimia.—Descubierto por Brand (1669), que lo extrajo de la orina. En 1679 consiguió extraerle Kunckel; sospechando el medio empleado por aquél, y por el mismo tiempo, le aisló Boyle, por indicaciones de Krafft, que poseía el secreto de su descubrimiento. En 1768 Gahn lo descubrió en los huesos, y poco tiempo después Scheel, Fourcroy y Vauquelin dieron a conocer un procedimiento para extraerle de aquéllos, que con ligeras modificaciones se ha seguido hasta estos últimos años. Posteriormente se han ocupado de su estudio varios químicos, dando como resultado el conocimiento del fósforo rojo o amorfo, debido a Berzelius, Kopp, Schrötter y Brodie, y el del fósforo metálico a Hittorf (1866). La palabra fósforo se deriva del griego y quiere decir *portador de luz*.

275. Cómo se halla en la naturaleza.—En el reino mineral formando fosfatos metálicos, de los que más abundante es el fosfato cálcico (*fosforita, apatita, esparraguina, coprolitos*); los vegetales absorben de la tierra estos fosfatos que entran a formar parte de su organismo, transformándose parte de él en fósforo orgánico; de los vegetales pasa el fósforo al organismo animal por la alimentación, y en éste forma el fosfato cálcico de los huesos, los fosfatos alcalinos y el magnésico de la orina y de otros líquidos y tejidos, y además ciertas substancias fosforadas, como la lecitina y el ácido fosfo-glicérico del tejido nervioso, de los glóbulos sanguíneos, de la bilis y de la yema del huevo. El fósforo es restituído al reino mineral cuando mueren los seres animales.

De los trabajos de W. Maxwell (1892) sobre la evolución del fósforo en los reinos vegetal y animal, resulta que el de los fosfatos que contienen los vegetales es transformado en fósforo orgánico, en lecitinas, a medida que avanza la germinación: en los animales dicho fósforo orgánico es transformado en fosfatos metálicos, a medida que se desarrolla el sér, para formar su esqueleto.

276. Propiedades físicas.—Es sólido, de aspecto córneo, incoloro o de ligero color amarillo pálido, translúcido, de olor parecido al de los ajos, que ha sido atribuído por algunos químicos al azono que se produce en torno suyo cuando se encuentra en contacto con el aire, debido a su gran oxidabilidad y al calor producido en la reacción. Su densidad, 1,82 a 1,84; es insoluble en agua, a la que comunica la propiedad de fosforecer en la obscuridad; se disuelve algo en alcohol, más en éter, en los aceites fijos, en las esencias, en el petróleo, en la bencina, en el cloruro de azufre, en el tricloruro de fósforo, etc.; su mejor disolvente es el sulfuro de carbono (18 veces su peso), 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, extendiéndolas sobre grandes superficies, queda tan dividido, que se inflama al poco tiempo, originando fuegos muy difíciles de contrarrestar. A la temperatura ordinaria es blando como la cera; a 0° es quebradizo; y también lo es cuando contiene un 6/600 de azufre; conduce mal el calor y la electricidad.

De 44° a 45° se funde, transformándose en un líquido de aspecto oleaginoso, transparente, de 1,88 densidad; puede permanecer líquido hasta una temperatura muy inferior a su punto de fusión *(sobrefusión);* este fenómeno se observa muy bien fundiéndole dentro de legía de potasa; no se solidifica hasta 3°,3, o bien tocando el líquido con un alambre o con un agitador de vidrio; entonces lo hace rápidamente, con elevación de temperatura.

Calentado el fósforo durante algún tiempo al abrigo del aire, de 250° a 280°, se transforma en una masa amorfa, que tratada por sulfuro de carbono deja sin disolver un polvo violáceo o rojo intenso, según que la temperatura fué más o menos elevada; esta substancia constituye al estado alotrópico que se conoce con el nombre de *fósforo rojo* o *amorfo*, cuyas propiedades difieren bastante de las del ordinario, como se verá más adelante.

A 290 grados se volatiliza el fósforo, dando un vapor incoloro, cuya densidad es de 4,32, referida al aire, y 62 con relación al hidrógeno; esta densidad es la misma determinada a 500° que a 1040°; de ella se deduce que una molécula de fósforo, o sean dos volúmenes de su vapor, contiene *cuatro* átomos (P_4), y, por lo tanto, cada átomo ocupa la mitad de su volumen. Es posible que determinando la densidad de su vapor a temperatura superior a 1040° 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 a la luz, se va cubriendo poco a 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 transformarse toda la masa en dicha modificación, constituyendo el que se llama *fósforo blanco*, que es frágil, de una densidad de 1,5, y calentado a 50° se transforma en fósforo ordinario.

El *fósforo* es soluble en el plomo y da por enfriamiento cristales violáceos casi negros; su color sin embargo, depende de la temperatura a que se han producido, pues mientras son rojo-oscuros obtenidos a 260°, son anaranjados a 440° y grises a 580° constituyendo el denominado *fósforo metálico*.

Es opinión hoy bastante extendida entre los químicos, que los únicos estados diferentes de este cuerpo, son el ordinario *incoloro* y el metálico *negro*, siendo mezclas de estos en proporciones variables los restantes estados alotrópicos.

277. Propiedades químicas.—El fósforo es muy reductor por la gran afinidad que tiene para algunos cuerpos electronegativos, como el oxígeno, el cloro, etc.; entra en combustión a 60°; bastando para ello una acción cualquiera mecánica, como un pequeño roce, o química, como la de algún cuerpo con el que tenga mucha afinidad, para que arda con llama muy brillante.

Es muy venenoso, siendo difícil contrarrestar sus efectos; debe emplearse, en primer término, un vomitivo para que la persona intoxicada arroje las partículas de fósforo; después debe administrarse una substancia que neutralice el ácido fosfórico que se haya formado, que es muy corrosivo, y al que se deben las consecuencias que producen las quemaduras por el fósforo (para las que se aconsejan lociones con agua amoniacal); se usa con aquel objeto la magnesia desleída en agua, y puede emplearse, en caso muy urgente, agua con ceniza; la esencia de trementina es buen antídoto contra el envenenamiento por el fósforo, porque impide que absorba el oxígeno de la sangre.

El fósforo no se combina directamente con el hidrógeno, a no ser que ambos cuerpos se encuentren en el llamado estado naciente; lo hace con los halógenos con desarrollo de calor y de luz; ya se dijo al tratar de estos cuerpos que introduciendo en atmósferas de gas cloro, de vapor de bromo o de yodo, un fragmento de fósforo, arde éste, porque se combina con aquéllos para formar los compuestos correspondientes; una pequeña cantidad de yodo puede dar lugar a la transformación de una cantidad casi indefinida de fósforo ordinario en rojo a temperaturas inferiores a 200°.

También se combina el fósforo directamente con el oxígeno; esta combinación puede hacerse lentamente a la temperatura ordi-

naria sin arder, formándose anhídrido fosforoso y emitiendo humos blancos, o rápidamente, ardiendo aun debajo del agua (figura 8, pág. 21) con llama muy brillante, formándose anhídrido fosfórico con desarrollo de 181,9 calorías; si a la par que el oxígeno actúa la humedad, como sucede cuando se expone el fósforo a la acción del aire húmedo, se producen los ácidos fosforoso y fosfórico.

El azufre a +112°, el selenio y el telurio se unen al fósforo, y alguno de ellos, como el azufre, con detonación; forma también 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 a éste en sulfhídrico; de una manera análoga actúa sobre las sales de estos ácidos, cubriéndose a veces de una capa metálica, como sucede cuando se le introduce en disolución de sulfato cúprico. Descompone el agua muy lentamente a 250°, bajo la influencia de la luz, produciéndose ácido hipofosforoso e hidrógeno fosforado. En estas acciones funciona como trivalente o como pentavalente.

Se combina con diversos metales, formando *fosfuros* y comunicándoles propiedades particulares de dureza, por lo que se les denomina *bronces fosforados*.

Fosforescencia.—La propiedad más notable del fósforo, a la cual debe su nombre, es la de emitir luz en la obscuridad; unos la han atribuído a su combustión lenta, y otros, como Berzelius, a su evaporación. Hoy está demostrado que no tiene lugar sin la presencia del oxígeno, por formarse un óxido volátil, impidiéndola los gases y vapores que, mezclados con aquél, puedan evitar esta oxidación. Para que la fosforencia se produzca es necesario que el oxígeno actúe a una presión menor que la ordinaria de la atmósfera y que existan exíguas cantidades de humedad; así es que no se produce en el oxígeno puro que esté a la presión y temperatura ordinarias. Mr. Joubert ha observado que la presencia del ozono es indispensable para que la fosforescencia tenga lugar.

El fenómeno, sin embargo, no es exclusivo de este cuerpo; hay algunas substancias orgánicas que no tienen fósforo (sulfothiocarbonatos de radicales alcohólicos) que producen una luminiscencia idéntica en las mismas circunstancias.

278. Extracción del fósforo.—1.° *De los huesos.*—Los huesos se calientan primero con agua en un autoclave, a presión superior a la atmosférica, para transformar la oseína insoluble en gelatina soluble, y en seguida se disuelven en ácido clorhídrico, o bien se les trata por ácido clorhídrico desde luego, que disuelve la materia mineral y deja insoluble la oseína.

$$(PO_4)_2\,Ca_3 + 4ClH = (PO_4)_2H_4Ca + 2Cl_2\,Ca$$

fosfato tricálcico. fosfato monocálcico.

La disolución clorhídrica obtenida se trata por una lechada de cal para insolubilizar el fósforo mediante la formación del fosfato bicálcico insoluble.

$$(PO_4)_2H_4Ca + Ca\,(OH)_2 = (PO_4)_2H_2Ca_2 + 2H_2O$$

hidróxido de calcio. fosfato bicálcico.

Este cuerpo, después de bien lavado, se trata por SO_4H_2, filtrando después, para separar el sulfato cálcico formado:

$$(PO_4)_2\,H_2Ca_2 + 2SO_4H_2 = 2SO_4Ca + 2PO_4H_3$$

ácido fosfórico.

Se concentra la disolución de ácido fosfórico obtenida y se mezcla con un exceso de carbón de madera en polvo; una vez seca la pasta formada, se introduce en retortas horizontales de tierra

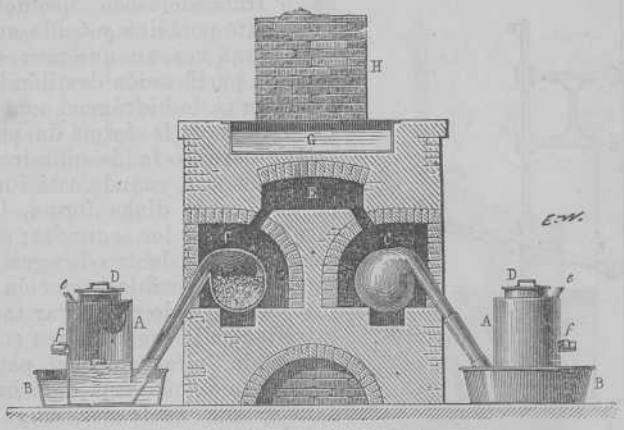


Fig. 79.—Extracción del fósforo.

refractaria, que se calientan casi al rojo blanco durante sesenta horas; el vapor de fósforo se recoge en cubas llenas de agua a 50°, obteniéndose casi el rendimiento teórico. La última reacción que así se produce es la siguiente:

$$2PO_4H_3 + 8C = 8CO + 3H_2 + P_2.$$

2.° *Por el horno eléctrico.*—Casi todo el fósforo se prepara

actualmente por medio de una mezcla de fosfato tricálcico natural, arena y carbón, finamente pulverizados, que se somete a la temperatura del horno eléctrico. La reacción es la siguiente:

$$(PO_4)_2Ca_3 + 5C + \underset{\text{anhídrido silícico (arena cuarzosa.)}}{3SiO_2} = 5CO + \underset{\text{metasilicato cálcico.}}{3SiO_3Ca} + P_2.$$

Este procedimiento antiguo, pero no hecho industrial hasta los modernos estudios de Readman y Parker, rinde hasta un 86 % del fósforo contenido en el mineral, y resulta sumamente económico si la producción de energía eléctrica es barata.

Purificación del fósforo.—El que se condensa en los recipientes no es puro; tiene color obscuro, casi negro; se le purifica fundiéndole en agua caliente, filtrándole siempre dentro del agua, por una piel de gamuza A (fig. 80), o al través de una placa de tierra porosa, o tratándole con disolución de bicromato potásico y ácido sulfúrico; alguna vez, aunque rara, se termina la purificación destilándole en atmósferas de hidrógeno o de nitrógeno. Se le da la forma de prismas triangulares o la de cilindros, introduciéndole, cuando está fundido, en moldes de dicha forma, ligeramente cónicos los segundos; 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 disolución de sulfato cúprico, para que se cubran de una capa de cobre metálico, que suele ser muy frágil (pág. 234).

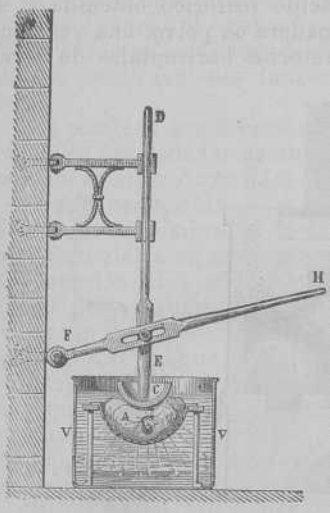


Fig. 80.—Purificación del fósforo.

También se le puede dar la forma de arenillas, echándole en un frasco que contenga orina o disolución de urea, a la temperatura de 50° y agitando hasta que se enfríe

279. Fósforo rojo.—Es sólido, opaco, susceptible de cristalizar, y aun las masas amorfas de este cuerpo parece están formadas por la aglomeración de cristales orthorómbicos microscópicos, por lo cual el nombre de *amorfo* es impropio; su color es rojo, pero de tonos diferentes, según la temperatura a que se le ha

obtenido; es inodoro, duro, quebradizo y de fractura concoidea; su densidad oscila entre 1,96 y 2,34; es insoluble en el sulfuro de carbono y en los demás disolventes del fósforo ordinario; a +260° se volatiliza algo y su vapor se condensa en estado de fósforo ordinario o blanco; a mayor temperatura, la transformación es completa, sin que llegue a fundirse, por lo menos hasta los 580°, a cuya temperatura, el fósforo blanco, calentado en tubos cerrados, se transforma en rojo, cristalizado en agujas microscópicas. Hittorf le obtuvo en cristales romboédricos, isomorfos con los del arsénico y antimonio, con brillo metálico, mirados por reflexión *(fósforo metálico)* (pág. 233), y rojos violados vistos por refracción, calentando al rojo el fósforo con plomo en un tubo sin aire; por enfriamiento se solidifica la masa, que, tratado por ácido nítrico poco concentrado, se disuelve el metal y queda el fósforo.

No es fosforescente; arde a 260°, y no es venenoso si está bien puro; los halógenos le atacan con menos energía que al fósforo ordinario; se oxida lentamente en el aire y no se combina con el azufre hasta los 230°; no es atacado por las lejías alcalinas poco concentradas. Se explica la menor energía química del fósforo rojo, porque al realizarse la transformación del fósforo ordinario hay desprendimiento de calor, 19.2 calorías.

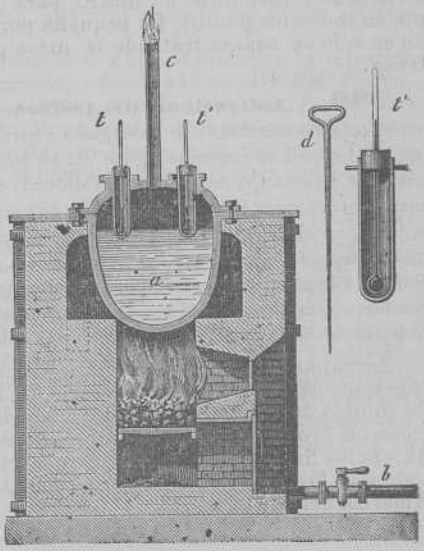


Fig. 81.—Obtención del fósforo rojo.

Obtención del fósforo rojo. — La transformación del fósforo ordinario en rojo puede conseguirse mediante la acción del calor, de la luz, de la electricidad y de agentes químicos. Ya se ha dicho que calentando el fósforo ordinario de 250° a 280° se transforma en rojo, siendo esta transformación reversible (Lemoine); sometiendo el fósforo, ya sólido, ya su disolución, en el sulfuro de carbono, a la acción de los rayos solares, experimenta la transformación; una serie de chispas eléctricas de inducción que salten en un tubo que contenga vapor de fósforo enrarecido, hace que se for-

me en las paredes de aquél un depósito de fósforo rojo; haciendo caer un pequeño cristal de yodo en fósforo fundido y a la temperatura de 180°, en atmósfera de anhídrido carbónico, produce su transformación casi inmediata en fósforo rojo (Brodie). De todos estos medios de producir la formación del fósforo rojo, el que se utiliza en la práctica es el calor, siguiendo el procedimiento de Schrötter.

Para ello se calienta en una caldera de fundición *a* (fig. 81) de 200 a 250 kilogramos de fósforo durante quince días, primero a 100° para desecarle, después a 250° y los dos últimos días a 280°, no debiendo pasar de esta temperatura, porque ya a 260° la transformación es reversible. Por el tubo *c*, que arranca de la tapadera, salen al principio el aire y vapor de agua, y después algo de vapor de fósforo, que arde a la salida; los dos termómetros, *tt'*, colocados dentro de estuches que penetran hasta la masa de fósforo, indican la temperatura; la varilla *d* sirve para limpiar el tubo *c* cuando se obstruye con el fósforo. La caldera se coloca dentro de otra concéntrica, y el espacio entre ambas se rellena de torneaduras de hierro, para que la temperatura sea uniforme en todos los puntos. La pequeña porción de fósforo no transformado en rojo se separa tratando la masa por lejía de sosa poco concentrada.

280. 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 aceite de olivas; la industria de la fabricación de las cerillas fosfóricas consume grandes cantidades de este cuerpo para formar la pasta de aquéllas; ésta era en un principio a base de fósforo ordinario; pero su toxicidad ha hecho que su uso se proscriba en todas partes, y actualmente se fabrican con pastas no venenosas, a base de fósforo rojo o sulfuro de fósforo, y hasta sin fósforo de ningún género como el sulfocianato amónico mezclado con bicromato potásico; los demás componentes de estas pastas suelen ser el clorato potásico, óxido de cinc, goma y diversos colorantes.

Actualmente se consumen anualmente unos cuatro millones de kilogramos de fósforo en la industria de las cerillas, en la preparación de colores de anilina y en la obtención de aleaciones importantísimas, como los *bronces fosforados* (cobre con 2,5 % de fósforo y estaño), cuya dureza los hace irremplazables para ciertas piezas de maquinaria. Casi todo este fósforo se obtiene por el método eléctrico, principalmente en América del Norte.

ARSENICO. — As.

Peso atómico.. As = 74,96 (75). Peso molecular.. As_4 = 299,84 (300)

281. Historia.—Algunos compuestos arsenicales se conocían ya en tiempo de Dioscórides Anazarveo; fué extraído por primera vez por Schræder (1664), pero se atribuyen al químico sueco *Brandt* (1773) los primeros estudios serios sobre este cuerpo.

282. Estado en la naturaleza.—Se encuentra algunas veces libre en masas laminares o en concreciones *(arsénico nativo)*, pero más frecuentemente combinado con el oxígeno o con el azufre, formando sulfuros, como el *rejalgar* y *oropimente*, y sulfoarseniuros, como el de hierro *(mispickel)*; se halla también formando arseniatos metálicos; algunas aguas minerales ferruginosas contienen arsénico, aunque en muy pequeña cantidad. Orfila creyó que el arsénico existía normalmente en la economía animal, opinión que ha sido comprobada por *A. Gautier* y *G. Bertrand*.

283. Propiedades físicas y químicas.—Se conocen dos variedades de arsénico: el *cristalizado* y el *amorfo*. Cristaliza en romboedros agudos, siendo isomorfo con el telurio, el fósforo y el antimonio; su color es gris acerado con brillo metálico; es frágil, pudiéndosele pulverizar con facilidad; su densidad 5,7; a 180° comienza a emitir vapores, y a unos 400° se volatiliza sin fundirse, siendo preciso calentarle en tubo de vidrio cerrado herméticamente para que se funda en un líquido transparente e incoloro. El vapor de arsénico es de color amarillo de limón, tiene olor aliáceo y por cima de 200° fosforece en el oxígeno diluído; es 10,37 veces más denso que el aire y 150 veces que el hidrógeno, siendo esta densidad anormal como la del vapor de fósforo (pág. 252).

Condensando el vapor de arsénico con aire líquido en la obscuridad se obtiene una variedad *amarilla*, cristalizada en el sistema regular, muy sensible a la elevación más pequeña de temperatura, por cuyas causas se transforma en seguida en *arsénico negro amorfo* que es el que se obtiene por sublimación de este cuerpo en atmósfera de hidrógeno; la variedad amarilla es a la negra lo que el fósforo ordinario al fósforo rojo.

Funciona como trivalente en unos compuestos y como pentavalente en otros. Es reductor y combustible; arde a la temperatura del rojo con llama azulada, desprendiendo humos blancos de anhídrido arsenioso, si la combustión tiene lugar en el oxígeno o en el aire; no es venenoso sino se oxida. Se combina con el hidrógeno cuando ambos se hallan en estado naciente; haciendo caer arsénico en polvo tenue en atmósferas de gas cloro o de vapor de bromo, arde; se oxida en el aire húmedo, perdiendo el brillo metálico, lo que no sucede en el aire o en el oxígeno secos, sino a 70°; se combina con el azufre a temperatura elevada, produciéndose rejalgar u oropimente; los hidrácidos apenas reaccionan sobre él; los oxácidos y muchos oxidantes le transforman en ácido arsenioso o en ácido arsénico.

284. Extracción.—Se extrae generalmente del *mispickel;* calentándole al rojo se volatiliza el arsénico y queda sulfuro de hierro:

$$\underset{\text{sulfo-arseniuro de hierro.}}{SAsFe} = \underset{\text{sulfuro ferroso.}}{SFe} + \underset{\text{arsénico.}}{As.}$$

Se obtiene también reduciendo el anhídrido arsenioso por el carbón:

$$\underset{\text{anhídrido arsenioso.}}{AS_2O_3} + \underset{\text{carbono.}}{3C} = \underset{\text{óxido carbónico.}}{3CO} + \underset{\text{arsénico.}}{2As.}$$

En uno y otro caso se efectúa la operación en retorta de barro a la que se ajusta una alargadera de vidrio y a ésta un recipiente, que se mantiene frío para que se condensen los vapores de arsénico.

Se purifica destilándole nuevamente.

285. Aplicación.—El arsénico metálico se emplea todavía, solamente en la fabricación de los perdigones.

ANTIMONIO. — Sb.

Peso atómico..... Sb = 120,2.

286. Historia.—Descubierto a mediados del siglo XV por Basilio Valentín. El nombre latino *stibium* se aplicó al sulfuro de este metal, conocido desde tiempos muy remotos; la palabra *antimonio* creen unos proviene de *antimoine* (contra el monje) y otros de *antimonias*, nombre que se daba a las gangas de algunos minerales de plata.

287. 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 a la plata y al níquel forma los antimoniuros correspondientes.

288. Propiedades.—Cristaliza en romboedros que se agrupan bajo la forma de estrellas o de hojas de helecho, con brillo metálico blanco azulado más marcado que en el arsénico, de estructura cristalina y laminosa; es bastante duro y frágil, se le puede pulverizar; también se presenta amorfo, y entonces tiene color gris de acero y es más blando como en el caso del arsénico, se conocen una variedad amarilla y otra negra, menos estable aún la primera que la correspondiente del arsénico; también se conoce otra variedad explosiva que se obtiene por electrolisis de los compuestos halogenados de este elemento; su densidad, 6,75, y la del amorfo, 5,8; es mal conductor del calor y de la electricidad; a 425° se funde y al rojo blanco se volatiliza pudiendo destilarle en atmósferas de hidrógeno.

Tiene caracteres 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 en el cloro y con llama muy brillante en el oxígeno puro y en el aire.

Se combina directamente con los halógenos, desprendiendo calor y luz; a la temperatura ordinaria no se oxida en contacto con el oxígeno puro o del aire, esté seco o húmedo, pero si a temperatura elevada, desprendiendo humos blancos de *trióxido de antimonio*; también se une al azufre, selenio, telurio y fósforo a temperatura elevada; el ácido clorhídrico le ataca difícilmente aun en caliente; formando cloruro de antimonio y desprendiendo hidrógeno; es fácilmente soluble en agua regia; el sulfúrico no le ataca en frío, pero sí por la acción del calor, desprendiendo gas sulfuroso y formándose sulfato de antimonio; descompone el agua al rojo.

289. Obtención del antimonio.—Puede obtenerse reduciendo

su trióxido 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:

$$\underset{\text{sulfuro de antimonio.}}{S_3Sb_2} + 3Fe = \underset{\text{sulfuro ferroso}}{3SFe} + \underset{\text{antimonio.}}{3Sb}.$$

Se purifica el antimonio obtenido por el procedimiento anterior, reduciéndole a polvo tenue, que se mezcla con carbonato sódico y un poco de nitro y fundiendo la mezcla en un crisol.

290. Aplicaciones.—Se emplea para preparar ciertas aleaciones metálicas a las que da dureza, entre otras las de los caracteres de imprenta (plomo, estaño y antimonio 25 %); las denominadas *antifricción* usadas en gran escala para coginetes de máquinas, y como *metales blancos*. En 1912 se producían anualmente en el mundo 2.400 toneladas de este elemento.

BORO.—B o Bo = (11).

291. Historia.—Conocido desde 1807 en que Davy simultáneamente con Gay-Lussac y Thenard, descubrieron el boro amorfo. Wöhler y Sainte-Claire Deville (1856) dieron a conocer las variedades que presenta este cuerpo.

292. Estado en la naturaleza. — Existe en el ácido bórico y en algunos boratos que se hallan en las aguas procedentes de los *soffioni* y *fumarolas* de las marismas toscanas, en algunos terrenos volcánicos de Méjico, Chile, India, Argentina, etcétera, en algunas sales de Stassfurt, y en el agua del mar.

293. Propiedades.—Durante mucho tiempo se ha dicho que el *boro* tenía dos variedades: la cristalina y la amorfa. La primera se obtenía por la acción del aluminio en exceso sobre el anhídrido o ácido bórico; se forma borato de aluminio y parte del boro queda libre:

$$\underset{\text{anhídrido bórico.}}{2B_2O_3} + \underset{\text{aluminio.}}{Al_2'''} = \underset{\text{borato de aluminio.}}{2BO_3Al} + \underset{\text{boro.}}{2B}$$

Este elemento se disuelve en el aluminio fundido y al enfriarse gradualmente la masa, se separa un producto que se creía era el boro cristalino parecido al diamante por su refringencia, dureza, brillo y resistencia al calor y a reactivos químicos; pero en 1909 parece que Binet de Sassoneix ha demostrado que este *boro cristalino* no es otra cosa que boruro de aluminio B_2Al formando a veces cristales mixtos con carburo del mismo metal Al_4C_3.

La única variedad de que hay seguridad de que sea sólo boro es la denominada amorfa; en ella se presenta este elemento pulverulento y a veces formando pequeños terrones, de color verdoso

obscuro, sin olor ni sabor, suave al tacto y manchando los dedos y el papel; su densidad es 2,45; calentándole se vuelve más obscuro y se hace áspero al tacto; colocado en el arco eléctrico se pone rojo, aparece después rodeado de una aureola verde y, por último, desaparece sin observarse que se funda; el boro pasa del estado sólido al gaseoso sin pasar por el líquido (Moissan). Es reductor; se combina con el cloro y el bromo a 410°, ardiendo en atmósferas de dichos cuerpos; a 300° arde en el oxígeno con luz verde, formando anhídrido bórico y nitruro de boro; con el azufre forma sulfuro de boro; cuando está muy finamente pulverizado absorbe con gran facilidad los gases y actúa como catalizador en multitud de reacciones. La propiedad química más notable del boro es la de combinarse al rojo sombra con el nitrógeno para formar el *nitruro de boro*, con desarrollo de calor y de luz, verificándose de una manera muy brillante cuando se calienta el boro en atmósferas de óxidos de nitrógeno, y sobre todo en el óxido nítrico. Los ácidos fluorhídrico, clorhídrico y bromhídrico le atacan formando los compuestos correspondientes y desprendiendo hidrógeno; los ácidos sulfúrico y nítrico le oxidan, transformándole en ácido bórico; descompone el vapor de agua y el gas sulfhídrico al rojo, transformándose en ácido bórico o sulfuro de boro y dejando libre el hidrógeno.

Obtención.—Se obtenía reduciendo el anhídrido bórico por el sodio; hoy se obtiene muy puro por el procedimiento de Moissan, reduciendo dicho anhídrido por el magnesio:

$$\underset{\text{anhídrido bórico.}}{2B_2O_3} + \underset{\text{magnesio.}}{3Mg} = \underset{\text{borato magnésico.}}{(BO_3)_2Mg_3} + \underset{\text{boro.}}{2B}$$

Se mezclan íntimamente el anhídrido bórico puro, recién fundido y en polvo, con $^1/_3$ de su peso de magnesio, también en polvo; se coloca la mezcla en un crisol y éste en el horno de Perrot, previamente calentado al rojo; la reacción comienza a los 5 y termina a los 10 minutos. Después de fría la masa se separa de ella la mayor parte del polvo obscuro y se la trata sucesivamente por ácido clorhídrico diluído y después concentrado, por la lejía de potasa hirviendo, y por último, por ácido fluorhídrico; se repiten la fusión con anhídrido bórico y los tratamientos sucesivos dos o tres veces y se tiene el boro puro.

El boro amorfo cuesta 800 pesetas el kilogramo y el llamado cristalizado unas 1.000, por su aplicación a reemplazar al diamante en joyas de inferior calidad y donde se requiera dureza superior a la del corindón.

COMBINACIONES HIDROGENADAS Y HALOGENADAS DE LOS NITROGENOIDEOS

291. Fórmulas generales de estos compuestos.—Casi todos los que forman el nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio con el hidrógeno, así co no con el fluor, cloro, bromo y yodo, corresponden al *tipo amoníaco;* basta sustituir en éste el nitrógeno por el fósforo, arsénico o antimonio, para tener los compuestos hidrogenados (NH_3, PhH_3, AsH_3, SbH_3), y reemplazar en éstos el hidrógeno por los halógenos, para tener los trifluoruros, tricloruros, tribromuros y triyoduros de estos cuerpos.

A los compuestos anteriores, en los que resalta bien el carácter trivalente de este grupo de cuerpos, hay que agregar otros en los que funcionan como pentavalentes, tales son el pentafluoruro, pentacloruro, pentabromuro y pentayoduro de fósforo, el pentafluoruro y pentayoduro de arsénico y el pentafluoruro y pentacloruro de antimonio.

Además de los dos grupos anteriores, se conocen algunos otros compuestos que no responden a las fórmulas de aquéllos, tales son los hidrógenos fosforados sólido (Ph_2H) y líquido (PhH_2), los hidrógenos arseniados correspondientes (As_2H y AsH_2) cuya existencia se ha indicado, y el biyoduro de fósforo.

El nitrógeno forma con el hidrógeno, además del *amoníaco* (NH_3), el *amonio* (NH_4) radical hipotético al que corresponden el *fosfonio* (PhH_4) y el *arsonio* (AsH_4); el *amido* o *amida* (NH_2) radical que existe libre, formando la molécula doble $[(NH_2) - (NH_2)] = N_2H_4$), que es la *diamida* o *hidracina;* el *imido* o *imida* (NH) que no ha sido aislado, pero del que parece ha obtenido Maumené su clorhidrato (NH,ClH) = NH_2Cl. Se conoce, por último, el *trinitruro de hidrógeno* (N_3H), que por tener caracteres de ácido ha recibido los nombres de *ácido nitrhídrico* o *azoimida.*

AMONIACO O AMINA.—$NH_3 = 17{,}02$ (7).

295. Historia y sinonimia.—La sal amoníaco (cloruro amónico) fué descrita ya por Dioscórides (siglo I). El gas amoníaco fué aislado por Priestley (1774); once años después, Berthollet determinó su composición y estudió sus propiedades. Se ha discutido acerca del origen de la palabra *amoníaco;* unos creen que procede de una palabra griega, que significa *arena,* porque la sal amoníaco se la extraía de las arenas de la Cyrenaica; otros, que es una corrupción de sal armenia, armeníaca, armoníaco, y por último, amoníaco, y otros en fin, creen que procede este nombre de que los habitantes de la Libia extraían la sal amoníaco de los excrementos de los camellos, junto a un templo dedicado a Júpiter Ammon. Recibe además el nombre de *nitruro trihídrico.*

296. Estado en la naturaleza.—El amoníaco existe en el aire, en las aguas (según Boussingault y Schölesing, existe libre en el agua del mar) y en los terrenos, procedente de la descomposición de las substancias nitrogenadas vegetales y animales, de la combinación del nitrógeno del aire con el hidrógeno del vapor de agua de la atmósfera, de la reducción de los nitratos, etc.; se produce también en la oxidación del hierro para formarse la herrumbre. Existe en los jugos vegetales y en casi todos los líquidos de la economía animal (orina, saliva, lágrimas, sudor, etc.). Generalmente está formando carbonato, nitrato, cloruro o sulfuro.

297. Propiedades físicas.—Es un gas diáfano, que a —47° o a 7 atmósferas se transforma en un líquido incoloro muy móvil y refringente; a —75° se convierte en una masa sólida cristalina parecida a la nieve; es incoloro, de olor fuerte sofocante, que produce lagrimeo y es característico; sabor muy cáustico; tiene por densidad 0,5894 y 8,51 referida al hidrógeno, y en estado líquido, 0,62; es muy soluble en agua y en alcohol; un volumen de aquélla a +15° disuelve 783 volúmenes de gas amoníaco, y a 0°, hasta 1147 volúmenes; por esta razón, si se introduce en agua la boca de una probeta llena de gas amoníaco, aquélla penetra en su interior con tanta velocidad, que chocando contra la parte superior puede romperla.

Si un frasco A (fig. 30, pág. 121) lleno de gas amoníaco, por cuyo tapón atraviesa un tubo de vidrio *l*, que termina interiormente en agujero capilar, se introduce el otro extremo en agua, ésta penetra en el frasco en forma de surtidor, hasta llenarle completamente; si se la tiñe de color azul con tintura de violetas, adquiere, al penetrar en el frasco, color verde, y si se la tiñe con la misma tintura, o mejor con la de tornasol, enrojecida por un ácido, vuelve a adquirir color azul al penetrar en aquél.

La disolución acuosa de amoníaco tiene el olor y muchas de las propiedades del gas, es menos densa que el agua, y cuando está saturada a +10°, su densidad es 0,875, y contiene 38,44 gramos por 100; comúnmente se la conoce con los nombres de *amoníaco líquido* ó *cáustico*, y de *álcali volátil*, y suele marcar 22° B.e ; hervida desprende todo el gas, y sometida a —40°, se depositan cristales prismáticos incoloros, cuya composición es $NH_3 + H_2O$.

El gas amoníaco sometido a temperatura elevada o a una serie de chispas eléctricas se descompone en sus dos elementos.

Cuando se le hace atravesar por un tubo de porcelana al rojo blanco A B (fig. 20, pág. 102), se obtiene una mezcla de hidrógeno y de nitrógeno; para ello se calienta en la retorta C la disolución acuosa de este gas; 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 o de platino.

298. Propiedades químicas.—Es electro-positivo; su disolución acuosa funciona como una base bastante enérgica, por suponer que contiene en disolución el *hidróxido amónico,* saturando a los ácidos para formar las sales amónicas; enverdece las tinturas vegetales y vuelve el color azul a las enrojecidas por los ácidos. El gas amoníaco no es comburente, pero sí combustible, y aunque se quema con dificultad en el aire, puede arder con llama amarillenta en presencia de ciertos cuerpos comburentes, como el oxígeno y el cloro. No sirve para la respiración, siendo deletéreo y tóxico cuando se le respira durante algún tiempo o se bebe su disolución acuosa; deben emplearse substancias ácidas, como las limonadas, el vinagre, etc., para contrarrestar sus efectos.

Sustituye a la llamada agua de *constitución* de multitud de compuestos, uniéndose a muchos elementos por medio de dinamicidades secundarias (pág. 49) y originando multitud de *complejos,* denominados *metal-amminas;* así, por ejemplo el $[Cr.(NH_3)_6]'''Cl_3$, cloruro de cromihexammina; el $[Co(NH_3)]_6Cl_3$, cloruro de cobalti hexammina, etc., en cuyos compuestos, el Cr y el Co, así como el NH_3, aparecen disimulados en un ion complejo.

Acción de algunos cuerpos sobre el amoníaco.—El amoníaco produce acciones químicas muy interesantes con muchos cuerpos simples y compuestos. El hidrógeno no se combina con él directa ni indirectamente, y aunque se admite el radical *amonio* ($NH_4 = NH_3 + H$), no se le ha podido aislar. El cloro reacciona sobre el amoníaco, apoderándose de su hidrógeno y produciendo ácido clorhídrico y nitrógeno (pág. 110), el ácido clorhídrico formado se une con parte del amoníaco para formar cloruro amónico; otras veces da origen a productos de metalepsia, tales como el NH_2Cl y el NCl_3, que es el tricloruro de nitrógeno *(ticloramida);* esta acción tiene lugar lo mismo con las disoluciones acuosas de cloro y amoníaco. Debido a estas acciones; el amoníaco arde con llama verdosa cuando se le dirige a un frasco lleno de gas cloro; el bromo reacciona sobre él lo mismo que el cloro; el yodo le descompone en caliente.

El oxígeno se combina con el hidrógeno del amoníaco 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, que se unen al amoníaco no descompuestos, formando nitrito o nitrato amónicos:

$$2NH_3 + O_3 = 3H_2O + N'_2 \qquad 2NH_3 + O_8 = 2H_2O + 2NO_3H$$

Estas reacciones explican la combustión que se verifica cuando se hace llegar una corriente de oxígeno a un vaso (fig. 82) que contiene

disolución acuosa de amoníaco, encima de la cual se suspende a poca distancia una espiral enrojecida de alambre muy delgado de platino, que continúa roja por el calor que se produce al quemarse el amoníaco en el oxígeno.

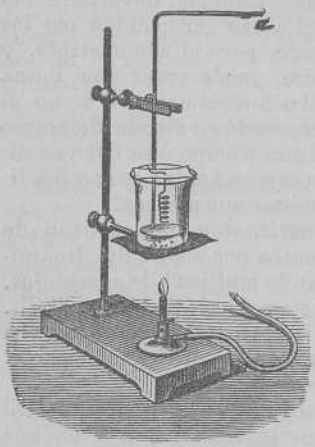


Fig. 82.
Combustión del amoníaco.

Una mezcla de amoníaco y de oxígeno detona aproximando a ella una cerilla encendida, o por una chispa eléctrica; esta combustión se puede producir también en presencia de la esponja de platino; el ozono quema directamente el amoníaco sin necesidad de agentes catalíticos; el azufre puede, en algunos casos, reaccionar sobre él, formándose sulfuro amónico y desprendiéndose nitrógenos.

Los hidrácidos se combinan integralmente con él, formando la sal halógena correspondiente, a no ser tratándose de los ácidos sulfhídrico, selenhídrico y telurhídrico, que forman los compuestos respectivos:

$$ClH + NH_3 = ClNH_4$$
cloruro amónico.

$$SH_2 + 2NH_3 = S(NH_4)_2 \qquad SH_2 + NH_3 = SH(NH_4)$$
sulfuro amónico. sulfhidrato amónico.

Algunos anhídridos reaccionan sobre el amoníaco, dando compuestos amidados.

Los oxácidos se combinan con él, formándose con su hidrógeno básico y el amoníaco el radical amonio, resultando, por lo tanto, *las sales amónicas correspondientes*, análogas a las potásicas y sódicas, en las que actúa *como catión* el amonio NH_4.

$$NO_3H + NH_3 = NO_3(NH_4)$$
ácido nítrico. nitrato amónico.

$$SO_4H_2 + NH_3 = SO_4H(NH_4) \qquad SO_4H_2 + 2NH_3 = SO_4(NH_4)_2$$
ácido sulfúrico. sulfato ácido de amonio. ácido sulfúrico. sulfato neutro de amonio.

Se ha supuesto que al disolverse el gas amoníaco en agua reacciona sobre ésta, formando hidróxido de amonio ($NH_4(HO)'$), y que en la disolución más saturada existe un pentahidrato de dicho

cuerpo; a este hidróxido amónico se atribuyen las cualidades de base enérgica que tiene el amoníaco disuelto en agua.

Algunos cloruros, como el de plata, tienen la propiedad de absorber el gas amoníaco, formando compuestos definidos ($ClAg,3NH_3$ y $2ClAg,3NH_3$), que se utilizan para liquidarle (pág. 248).

299. Preparación del amoníaco.—Tratando una sal amónica por un álcali fijo o una tierra alcalina, se desprende amoníaco: la sal amónica que comunmente se emplea es el cloruro amónico *(sal amoníaco)*, y de los álcalis fijos y tierras alcalinas, el óxido de calcio:

$$\underset{\text{cloruro amónico.}}{2ClNH_4} + \underset{\text{óxido cálcico.}}{CaO} = \underset{\text{cloruro cálcico.}}{Cl_2Ca''} + H_2O + \underset{\text{amoníaco.}}{2NH_3}$$

Se coloca en el matraz A (fig. 83) una mezcla de cloruro amónico y de cal viva, ambos pulverizados, de manera que ocupe como unas dos terceras partes de su cabida; se ajusta a su boca un tubo que sirve para conducir el gas a la probeta B, que contiene trozos de cal viva; desde ésta por otro tubo marcha el gas a la cuba hidragiro-neumática, recogiéndole en probetas C llenas de mercurio.

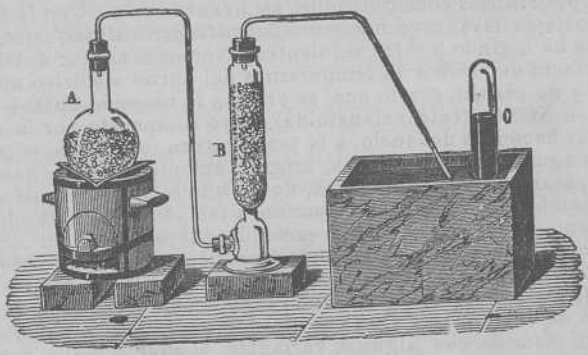


Fig. 83.—Preparación del gas amoníaco.

Para preparar la disolución acuosa de gas amoníaco se hace uso del aparato de Wulf (fig. 33, pág. 124). En este caso, en vez de la cal viva, se emplea la cal apagada *(hidrato de calcio)* en exceso, para que se forme, según algunos, un oxicloruro de calcio.

$$\underset{\text{cloruro amónico.}}{2ClNH_4} + \underset{\text{hidróxido cálcico.}}{Ca''(OH')_2} = \underset{\text{cloruro cálcico.}}{Cl_2Ca''} + 2H_2O + \underset{\text{amoníaco.}}{2NH_3}$$

Siendo la disolución del amoníaco en el agua menos densa que

ésta, los tubos que conducen el gas para que se disuelva en ella *deben llegar hasta el fondo de los frascos*, a fin de que se encuentre primero con las capas de líquido menos saturadas, que ocupan la parte inferior.

En la industria se fabrican grandes cantidades de amoníaco, extrayéndolo de las sales amónicas procedentes de la fermentación de las orinas, por cuya acción la urea se transforma en carbonato amónico; una persona adulta elimina diariamente, como término medio, 30 gramos de urea, que equivalen a una producción anual de 20 kilogramos de sulfato amónico; de la destilación seca de los huesos, pelos, pezuñas, pieles, etc., de los animales, o de las aguas de lavar el gas del alumbrado, o los gases que se producen en la destilación de la hulla, en la fabricación del cok *metalúrgico*, o las procedentes de la destilación de petróleos o esquistos bituminosos. Este amoníaco nunca es puro, contiene muchas substancias extrañas fijas y volátiles (cloruro y carbonato amónicos, sales del agua empleada para disolverle, materias orgánicas, etc.); por eso deja residuo obscuro cuando se le evapora. El que procede de lavar el gas del alumbrado suele contener principios pirogenados, y cuando se le neutraliza por un ácido, como el clorhídrico, el sulfúrico o el nítrico, toma coloración rosada.

Recientemente, el amoníaco se ha conseguido obtener industrialmente por *síntesis* consiguiéndose así avanzar un paso en la resolución del problema del aprovechamiento del *nitrógeno atmosférico;* esta síntesis se ha logrado por los siguientes diversos caminos: *a,* Calentando en contacto del aire a la temperatura del horno eléctrico una mezcla de cal y de carbón, con lo cual se origina la reacción $CaO + C_2 + N_2 = CO + NCNCa$ (calcio-cianamida), cuyo compuesto por la acción de diversas bacterias del suelo, a la temperatura ordinaria, o por el vapor de agua a tres atmósferas, origina amoníaco y carbonato cálcico. *b*) Preparando diversos nitruros, de los que el más eficaz parece ser el de aluminio, mediante la calefacción a temperatura muy elevada del nitrógeno del aire con una mezcla de óxido y carbón: $Al_2O_3 + 3C + N_2 = 3CO + 2\,AlN$; calentando a presión estos nitruros con disolución de hidróxido sódico desprenden el amoníaco: $AlN + 3NaOH = Al(ONa)_3 + NH_3$. *c*) Combinando directamente el N con el H por el método descubierto en 1912 por el profesor *Haber* y patentado también por *Claude*, con algunas variantes, el cual se halla fundado en comprimir la mezcla de los dos gases, obtenidos como ya se ha dicho en otro lugar (págs. 103 y 215), a temperaturas convenientes, que varían entre 500 y 1.000°, y a presiones que oscilan entre 150 y 1000 atmósferas en presencia de ciertos catalizadores, entre los que parecen preferibles el nitruro de molibdeno, hierro en polvo, nitruro de uranio, de cerio, volframio, etc., etc.

Liquefacción del gas amoníaco.—Para liquidar este gas se puede usar el tubo de Faraday, poniendo en él (fig. 25) un poco de cloruro argéntico (pág. 247), al que se haya hecho absorber gas amoníaco (puede absorber a la temperatura ordinaria 320 veces su volumen); se calienta después de cerrar el tubo a 110° por medio de una disolución

salina, y a la par se sumerge el otro extremo en una mezcla frigorífica de nieve y sal; el cloruro argéntico deja desprender el gas amoníaco, que efecto de la presión que experimenta por no tener espacio en que difundirse, se liquida en el extremo enfriado.

Industrialmente se liquida mediante compresores que lo comprimen a 304 atmósferas en cilindros de acero, y luego a 8, enfriando a 15 ó 20.

300. Análisis del gas amoníaco.—Para determinar su composición se introduce en un eudiómetro (fig. 84) un volumen conocido de gas amoníaco, por ejemplo 100 c. c., y se hacen saltar gran número de chispas eléctricas de inducción; el volumen

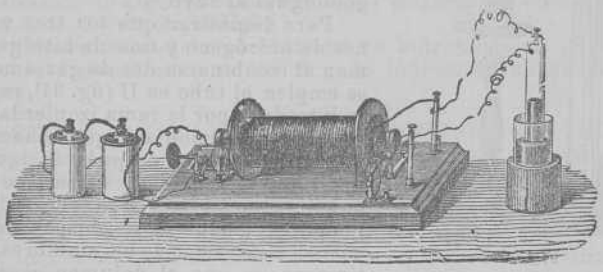


Fig. 84.—Eudiómetro para determinar la composición del amoníaco.

gaseoso va aumentando hasta llegar a 200 c. c., entonces se introducen 100 c. c. de oxígeno y se hace detonar la mezcla, que ocupa después sólo 75 c. c., habiendo disminuído, por lo tanto, en 225 c. c., que han formado agua (150 c. c de hidrógeno y 75 centímetros cúbicos de oxígeno); luego los 100 c. c. de gas amoníaco contenían 150 c. c. de hidrógeno y los 50 c. c. restantes de nitrógeno, que han quedado mezclados con los 25 c. c., excedentes del oxígeno empleado. De aquí se deduce que *dos volúmenes* de gas amoníaco (2 veces 50 = 100), están formados por *tres volúmenes* ($3\frac{1}{2}$ veces 50 = 150) de hidrógeno y *un volumen* de nitrógeno (1 vez 50), a cuya composición responde la fórmula $NH_{3\cdot\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}}$

Se demuestra que el amoníaco está formado por un volumen de nitrógeno y tres de hidrógeno con el aparato de Hofmann (fig. 85). Se llena de cloro un tubo largo de vidrio cerrado por un extremo, que cerca del otro tiene una llave, también de vidrio, y dividido en tres partes iguales a partir de la llave por abrazaderas de goma; cerrada aquélla se vierte en la porción de tubo que hay sobre ella amoníaco cáustico concentrado, que se hace caer gota a gota dentro del tubo; se produce ácido clorhídrico, que se une con el exceso de amoníaco, y el

nitrógeno queda libre, a fin de fijar todo el amoníaco, se hace penetrar ácido sulfúrico diluído; para ello se pone en comunicación la boca del tubo con un vaso que contiene dicho ácido, por medio de otro tubo delgado; abriendo la llave penetra el líquido en forma de filete hasta que la presión se equilibra; se observa entonces que el nitrógeno ocupa sólo una de las tres divisiones del tubo. Como el cloro ocupaba las tres y se ha transformado en ácido clorhídrico combinándose con un volumen igual de hidrógeno y éste procede del amoníaco, se deduce que aquel nitrógeno estaba unido a tres volúmenes de hidrógeno igual al suyo.

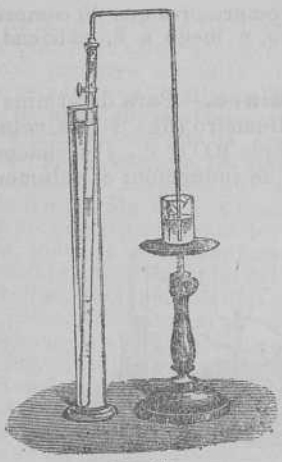


Fig. 85.

Para demostrar que los tres volúmenes de hidrógeno y uno de nitrógeno forman al combinarse dos de gas amoníaco, se emplea el tubo en U (fig. 34), en el que se introduce por la rama izquierda un volumen de gas amoníaco, que se hace pasar a la otra rama, y después de igualar el nivel del mercurio en ambas, se marca aquel volumen con una abrazadera de goma; haciendo saltar chispas eléctricas entre los extremos de los alambres de platino; se ve que el volumen gaseoso va aumentando; a los diez minutos ya no se observa más dilatación en el gas; restablecido el nivel del mercurio en ambas ramas, y marcando después el volumen gaseoso con otro anillo de goma, se ve que es doble exactamente del que ocupaba el gas amoníaco; luego al formarse éste, los 4 *volúmenes* (1 de N y 3 de H) se reducen a 2. Abriendo la llave de la rama derecha para dar salida al gas, se observa que es inodoro y que tiene los caracteres del hidrógeno.

301. Aplicaciones.—En Química es uno de los reactivos más usados la disolución acuosa de gas amoníaco; en Medicina se emplea como cáustico, 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 amoníaco liquidado al pasar al estado gaseoso; se emplea en tintorería para modificar ciertos colores, avivar otros etc. La potencialidad mundial de las fábricas de calciocianamida era en 1913 de 281.000 toneladas.

302. Hidroxilamina (*oxiamoníaco*).—$NH_2(HO)'$. Descubierta por Losen (1865), aislada y estudiada por Lobry de Bruyn (1891-1895). Cuerpo sólido cristalino, incoloro e inodoro, su densidad 1,35 soluble en agua y en alcohol, casi insoluble en otros líquidos orgánicos; tiene propiedades disolventes, muy parecidas a las del agua; disuelve algunas sales, como el yoduro potásico y el amoníaco gaseoso; la sosa cáustica es muy soluble en la hidroxilamina fundida, pero es preciso

enfriar la mezcla para que no se inflame el disolvente. Es volátil y se funde a + 33°; detona entre 70° y 80° y más violentamente a 130°.

Es base bastante enérgica, análoga al amoníaco cáustico; compuesto endotérmico y explosivo. transformandose completamente en gases (nitrógeno, amoníaco y vapor de agua); arde con llama amarillenta; es un reductor enérgico, absorbe el oxígeno elevándose la temperatura, se funde y se transforma en ácido nitroso; los oxidantes, tales como el permanganato potásico sólido, el anhídrido crómico y otros peróxidos, la hacen entrar en combustión; detona con el bicromato potásico en polvo, reduce el nitrato argéntico, al yodato sódico y a las sales cúpricas, precipitándose óxido cuproso; ella a su vez es reducida por el cinc en polvo, formándose amoníaco y óxido de cinc. Los halógenos actúan enérgicamente sobre la hidroxilamina; substituye al agua de cristalización de algunas sales, como los cloruros de cinc y de bario ($Cl_2Zn,2NH_3O$ y $Cl_2Ba,2NH_3O$).

Se prepara tratando el clorhidrato de hidroxilamina por metilato sódico; se deposita cloruro sódico y la hidroxilamina queda libre y disuelta:

$$\underset{\text{clorhidrato de hidroxilamina.}}{ClNH_3O} + \underset{\text{metilato sódico.}}{CH_3NaO} = ClNa + \underset{\text{alcohol metílico.}}{CH_4O} + \underset{\text{hidroxilamina.}}{NH_3O}$$

Destilando esta disolución a presiones muy inferiores a la atmosférica, destila a + 58° la hidroxilamina, que cristaliza.

Se emplea en Química como reductor; en Medicina se utiliza alguna de sus sales.

303. Hidrazina *o diamida*.—N_2H_4 o $(NH_2).—(NH_2)$.—Descubierta por Curtius (1887); estudiada por Lobry (1896). Es líquida transparente; su densidad 1,003 a + 23°, se congela a + 1°,4, hierve a + 113°,8; puede calentarse a 300° sin que se descomponga. Es una base débil; al saturarse por los ácidos desarrolla menos calor que el amoníaco y la hidroxilamina, y es endotérmica; reacciona enérgicamente con los halógenos; con el oxígeno del aire da nitrógeno y agua, transforma el azufre en ácido sulfhídrico, forma sales con los ácidos, algunas interesantes, como el clorhidrato y el sulfato, que a su vez forman sales dobles, uniéndose a las correspondientes de potasio y magnesio. Tratadas aquellas sales por los álcalis, se desprende *hidrato de hidrazina* ($N_2H_4.H_2O$), líquido fumante que ataca al vidrio y a la goma elástica, de sabor alcalino y muy venenoso. El hidrógeno de la hidrazina es reemplazado por radicales alcohólicos, dando derivados que eran conocidos antes que la hidrazina. Se prepara descomponiendo su clorhidrato por el alcohol metílico sodado o calentando su hidróxido con óxido de bario y destilando a baja presión.

304. Acido nitrhídrico o **azoimida**.—N_3H o $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} > NH$. —Descubierto por Curtius (1890). Es líquido, incoloro, de olor marcadamente ácido, muy soluble en agua y hierve a 37°; absorbe para formarse 62,6 calorías, a partir de sus elementos, por cuya circunstancia, y por

la de ser gaseosos los productos de su descomposición, es muy explosivo, cualidad que comunica a algunos de sus derivados.

Es ácido monobásico enérgico; sus disoluciones enrojecen fuertemente la tintura de tornasol; es muy tóxico, y su disolución acuosa destruye la piel. Ataca a muchos metales, formando las sales correspondientes, que son los *nitrhidratos* ó *nitruros metálicos*, de los que el de plata, el mercurioso y el de plomo son insolubles, como los cloruros correspondientes. Para explicar el carácter ácido de este cuerpo, tan distinto del que tienen los demás compuestos de nitrógeno e hidrógeno, se le supone derivado del *ácido orthonítrico* (NO_4H_3), cuya sal biamónica $(NO_4)\,NH_4)_2H$), perdiendo 4 moléculas de agua, deja como residuo este cuerpo $(NO_4.NH_4)_2H - 4H_2O = N_3H$), cuyo hidrógeno procede, como se ve, no del amonio, sino del ácido.

Se prepara tratando el amiduro de sodio por el óxido nitroso; se forma agua y trinitruro de sodio ($NH_2Na + N_2O = H_2O + N_3Na$), que tratado a su vez por ácido sulfúrico, se forma sulfato ácido de sodio y el ácido nitrhídrico se desprende:

$$N_3Na + SO_4H_2 = SO_4HNa + N_3H.$$

COMPUESTOS HALOGENADOS DEL NITROGENO

305. Tricloruro de nitrógeno *(tricloramida — clorido nitroso).* —Cl_3N.—Este cuerpo fué preparado por Dulong en 1812; es líquido oleaginoso, amarillento, muy flúido y de olor penetrante; su densidad 1,653, poco soluble en agua y bastante volátil; destila a 71°, y se descompone a 100°, produciendo una explosión muy violenta; muchos cuerpos inorgánicos, como el selenio, el fósforo, el arsénico, el amoniaco, la fosfamina, etc., y muchas substancias orgánicas, como la esencia de trementina y las grasas le descomponen también con explosión; algunos ácidos, como el clorhídrico, el sulfúrico, el sulfuroso, etcétera, le descomponen sin detonar, por lo que se les ha utilizado para hacer su análisis.

Se prepara haciendo actuar el cloro o el ácido hipocloroso sobre el amoniaco (pág. 245), o sobre una disolución acuosa de cloruro amónico al 8 %; el cloro es absorbido poco a poco, apareciendo unas gotitas como de aceite, que van reuniéndose en el fondo;

$$ClNH_4 + 6Cl = 4ClH + Cl_3N$$

cloruro amónico. — cloruro de nitrógeno.

Se forma sin peligro alguno en las electrolisis de las disoluciones de cloruro amónico ligeramente calientes; el cloro que se desprende en el ánodo reacciona sobre el amoniaco y se forman gotitas de cloruro de nitrógeno que, arrastradas por el gas, vienen a sobrenadar en el líquido; si sobre éste se vierte una capa de aguarrás, las gotitas explotan al ponerse en contacto con él. Siendo un cuerpo tan detonante, su preparación no debe hacerse sin tomar algunas precauciones, para evitar que

detone, y si esto sucede, para que sus consecuencias no sean sensibles, como lo fueron para su descubridor Dulong, a quien este cuerpo le produjo la pérdida de un ojo y de dos dedos de la mano derecha.

306. Yoduro de nitrógeno.—NJ_3.—Es pulverulento, pardo-obscuro 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, las vibraciones del pavimento, por insignificantes que sean, o una pequeña elevación de temperatura; dejando caer un poco, detona en el aire antes de llegar al suelo; desarrolla al detonar tanta fuerza expansiva, que introduce en la madera los fragmentos del papel en que se le recoge para desecarle; cuando está húmedo se le maneja con menos peligro. Se descompone lentamente por la influencia de la luz, desprendiendo nitrógeno puro, siendo tan notable esta acción, que Guyard ha ideado un radiómetro muy sensible, fundado en esta propiedad del yoduro de nitrógeno. Los ácidos clorhídrico, sulfúrico y sulfhídrico le descomponen sin detonación.

Se prepara tratando el amoníaco cáustico por el yodo sólido o disuelto en alcohol; se producen yoduro amónico, diyodamida, J_2HN, y más tarde, $J_3H_3N_2$, que se desdobla en J_3N y NH_3, de cuya mezcla, con mucha agua, se separa el primero.

En esta preparación debe operarse sobre cantidades de yodo que no excedan de uno o dos gramos.

COMPUESTOS HIDROGENADOS Y HALOGENADOS DEL FOSFORO

FOSFURO TRIHIDRICO o FOSFAMINA.—$PhH_3 = (34)$.

307. Historia.—En 1873 descubrió Gengembre el *hidrógeno fosforado* espontáneamente inflamable; Pelletier descubrió en 1790 un hidrógeno fosforado que ardía espontáneamente y que Davy demostró era el mismo de Gengembre. Los trabajos de P. Thenard en 1845 demostraron que el espontáneamente inflamable debe esta propiedad a estar mezclado con vapor de hidrógeno fosforado líquido.

308. Estado en la naturaleza.—El fosfuro trihídrico se produce en la putrefacción de las substancias orgánicas fosforadas, como los pescados, la masa encefálica y demás tejidos blandos de los cadáveres; en estos casos se desprende mezclado con el fósfuro P_2H_4 que es espontáneamente inflamable; a esto se deben los *fuegos fátuos* que se observan algunas veces en los cementerios.

309. Propiedades físicas y químicas.—Es un gas que se puede liquidar a — 85° y solidificar en una masa cristalina a — 133°,5; incoloro; de olor aliáceo desagradable; su densidad 1,184 y 16,98 relativamente al hidrógeno; muy poco soluble en agua y en alcohol; el calor y la electricidad le descomponen; los efluvios eléctricos le transforman en hidrógeno fosforado sólido e hidrógeno.

Es análogo al amoníaco, del que es un tipo secundario por muchos de sus caracteres químicos; sin embargo, no altera los papeles reactivos; forma compuestos definidos y cristalizables con algunos hidrácidos, análogos a los que forman el amoníaco, y en ellos se admite la existencia de un radical análogo al amonio, llamado *fosfo amonio* o *fosfonio* (PH_4). Es muy reductor; precipita los metales de sus disoluciones salinas formando fosfuros metálicos o una mezcla de fósforo y de metal; arde a 100° con llama muy brillante; es muy venenoso.

Su hidrógeno, como el del amoníaco, puede ser reemplazado por algunos radicales, dando derivados que se llaman *fosfaminas* o *fosfinas*, análogos a los que origina aquél; 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 exceso del halógeno, se forma además cloruro, bromuro o yoduro de fósforo; la acción del cloro y del bromo es tan intensa, que la fosfamina arde cuando se la hace llegar a una atmósfera de cloro o 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 gas que llega a una probeta llena de oxígeno, produce una luz muy intensa, parecida a un relámpago, y una detonación que a veces ocasiona la rotura de aquélla.

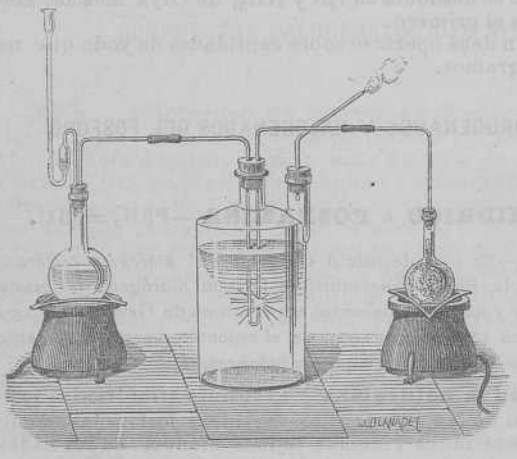


Fig. 86.—Combustión del fosfuro trihídrico en el oxígeno.

Se puede efectuar este experiuento sin peligro, haciendo llegar los dos gases debajo de agua por medio de tubos cuyos extremos estén uno enfrente de otro, como indica la fig. 86.

Los ácidos clorhídrico, bromhídrico y yodhídrico se combinan con el hidrógeno fosforado, formando los compuestos siguientes:

Clorhidrato de fosfamina		ClH,PH_3	o cloruro de fosfonio		$ClPH_4$
Bromhidrato	"	BrH,PH_3	o bromuro	"	$BrPH_4$
Iodhidrato	"	IH,PH_3	o yoduro	"	IPH_4

Cuerpos sólidos cristalizados y muy inestables, sobre todo los dos últimos. Los oxácidos y sus anhídridos son reducidos por la fosfamina.

310. Preparación.—Se prepara tratando el fosfuro de calcio por el ácido clorhídrico:

$$\underset{\text{fosfuro cálcico.}}{P_2Ca_3} + 6ClH, aq = \underset{\text{cloruro cálcico.}}{3Cl_2Ca} + aq + \underset{\text{fosfamina.}}{2PH_3}$$

Se admite que en esta reacción se produce hidrógeno fosforado líquido, que se desdobla en fosfuro sólido y fosfamina.

La operación se practica en un frasco de dos bocas lleno de ácido clorhídrico diluído en agua, en una de ellas se ajusta un tubo ancho de vidrio para poder introducir por él, poco a poco cilindros de fosfuro de calcio; a la otra se ajusta un tubo para el desprendimiento del gas, que se recoge en la cuba hidroneumática.

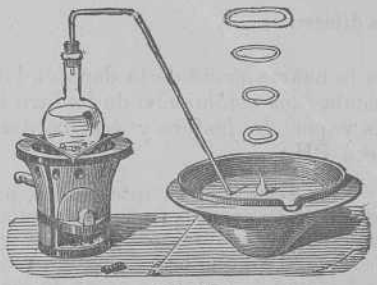


Fig. 87.
Preparación del fosfuro trihídrico.

Se prepara también, aunque menos puro (le impurifica algo de vapor hidrógeno fosforado líquido, al que debe la propiedad de arder espontáneamente), tratando el fósforo por un álcali, como la potasa o la sosa, o una tierra alcalina, como la barita o la cal; se produce el hipofosfito correspondiente y se desprende el hidrógeno fosforado:

$$\underset{\text{hidróxido sódico.}}{3NaOH} + 3H_2O + 4P = \underset{\text{hipofosfito sódico.}}{3PO_2H_2Na} + \underset{\text{fosfamina.}}{PH_3}$$

$$\underset{\text{hidróxido de calcio.}}{3CaO_2H_2} + 6H_2O + 8P = \underset{\text{hipofosfito de calcio.}}{3(PO_2H_2)_2Ca} + 2PH_3.$$

Se ponen en un matraz (fig. 87) la lejía de sosa o de potasa o disolución de hidrato bárico y trozos pequeños de fósforo ordinario; se hace hervir el líquido, y por el tubo de desprendimiento, cuyo extremo está introducido en una vasija con agua, se desprenden burbujas gaseosas que arden al llegar al aire, produciendo humos blancos de

anhídrido fosfórico en forma de anillos que se elevan y se desvanecen pronto. Cuando se emplea la cal debe ser apagada y algo húmeda, formando con ella esferas del tamaño de avellanas, en cuyo interior hay un trocito de fósforo; debe llenarse el matraz casi completamente para desalojar la mayor parte del aire.

La reacción es realmente más complicada, puesto que la fosfamina sale acompañada de P_2H_4, que es el cuerpo espontáneamente inflamable, y haciendo pasar el gas por alcohol o éter, que absorben el hidrógeno fosforado líquido que le impurifica, no arde espontáneamte al llegar al aire.

311. Análisis.—Se descompone un volumen conocido por chispas eléctricas, en fósforo, que se deposita, e hidrógeno, cuyo volumen es vez y media el del hidrógeno fosforado, es decir, que dos volúmenes de éste dan tres de hidrógeno; ahora bien:

si de la densidad del fosfuro trihídrico.....	1,184 ó 16,98
se resta vez y media la del hidrógeno	0,104 ó 1,50
la diferencia.....	1,080 ó 15,48

es la cuarta parte de la densidad del vapor de fósforo; en una molécula *(dos volómenes)* de fosfuro trihídrico, habrá *medio volumen* de vapor de fósforo y *tres volúmenes* de hidrógeno; su fórmula será PH_3.

Este resultado es interesante, porque demuestra la analogía de cemposición entre la fosfamina y el amoníaco, y si en éste hay un átomo de nitrógeno unido a 3 de hidrógeno, se deduce que la cantidad de fósforo (30,96) que hay en aquél, unida a 3 de hidrógeno, será el peso de 1 átomo de fósforo, a pesar de ser la mitad de la densidad del vapor de este cuerpo referida al hidrógeno.

A la misma conclusión se llega haciendo pasar un volumen dado de este gas por un tubo calentado con torneaduras de cobre que forme fosfuro de este metal, absorbiendo el P pudiéndose medir éste por el aumento de peso y quedando libre el H, cuyo volumen puede medirse.

312. Fosfuro dihídrico *(hidrógeno fosforado líquido)*. — PH_2 ó P_2H_4.—Es líquido incoloro, muy movible y refringente, de olor aliáceo, insoluble en agua, soluble en alcohol y en éter, muy volátil, que hierve a 58°, y no se solidifica a —20°; sometido a la acción de los rayos solares se desdobla en hidrógeno fosforado gaseoso e hidrógeno fosforado sólido; el mismo desdoblamiento experimenta con el ácido clorhídrico:

$$\underset{\text{fosfuro líquido.}}{5PH_2} = \underset{\text{fosfuro gaseoso.}}{3PH_3} + \underset{\text{fosfuro sólido.}}{P_2H}$$

Se inflama espontáneamente en el aire, ardiendo con llama muy brillante, propiedad que comunica a 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; es reductor, y sus reacciones parecidas a las del hidrógeno fosforado gaseoso. Corresponde a la diamida o hidrazina (N_2H_4).

Se prepara tratando el fosfuro de calcio por 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 frigorífica, en el que se condensa el fosfuro dihídrico.

313. Fosfuro de hidrógeno sólido.—P_2H ó $P_{12}H_6$.—El primero que le preparó fué Leverrier. Es amarillo, insoluble en agua y en alcohol, soluble en caliente en lejía de potasa, desprendiéndose fosfamina; arde a 150°. Se produce por la acción de la luz sobre el fósforo gaseoso mezclado con vapor del líquido, depositándose sobre las paredes de la vasija. Se prepara desdoblanda el fosfuro líquido en fosfamina y fosfuro sólido por el ácido clorhídrico.

314. Fluoruros de fósforo.—El *trifluoruro* (F_3P) es líquido fumante, incoloro y muy volátil; se obtiene por la acción del fósforo sobre el fluoruro de plomo; el *pentafluoruro* (F_5P) es gaseoso; se produce por la acción del pentacloruro de fósforo sobre el trifluoruro de arsénico.

315. Tricloruro de fósforo *(clórido fosforoso, protocloruro de fósforo).*—Cl_3P.—Es líquido, muy movible, incoloro, fumante al aire, de olor desagradable e irritante y muy volátil; su densidad 1,47, y la de su vapor 4,742 con relación al aire y 68,55 referida al hidrógeno; hierve a 75° y no se solidifica a —115°; es soluble en la bencina y en el sulfuro de carbono, y él es buen disolvente del fósforo. Absorbe el cloro, aun en frío, para transformarse en pentacloruro, y también el oxígeno, que le transforma en *oxicloruro de fósforo*, Cl_3OP. Con el agua reacciona como otros cloruros negativos, produciendo ácidos clorhídrico y fosforoso, cuya reacción explica por qué emite humos blancos en el aire húmedo:

$$\underset{\text{clórido fosforoso.}}{Cl_3P} + 3H_2O = 3ClH + \underset{\text{ácido fosforoso.}}{PO_3H_3}.$$

Se prepara haciendo llegar *sobre fósforo en exceso*, colocado en la retorta de vidrio bitubulada D (fig. 88), gas cloro bien seco, que produce la combustión de aquél, formándose tricloruro, cuya vapor se condensa en el recipiente E, que comunica con la retorta; importa que haya exceso de fósforo, porque si no se formaría pentacloruro.

Se forma también este cloruro por la acción del cloro sobre la fosfamina, de la que es un derivado clorado.

316. Pentacloruro de fósforo *(clórido fosfórico, percloruro de fósforo).*—Cl_5P.—Es sólido, cristalino, blanco amarillento, de olor fuerte e irritante; se funde por el calor si está sometido a cierta presión; a 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 es 3,65, y con respecto

al hidrógeno, 52,7, que es próximamente la cuarta parte de su pesa molecular, 207,81, y corresponde a 4 volúmenes; se explica esta anomalía diciendo que este vapor se disocia a los 200 grados, a que se determina su densidad, en 2 volúmenes de tricloruro y 2 de cloro. El agua en poca cantidad le transforma en *oxicloruro de fósforo* y ácido clorhídrico (al que se deben los humos blancos que emite en el aire húmedo), en mayor cantidad en los ácidos fosfórico y clorhídrico:

$$\underset{\text{pentacloruro de fósforo.}}{Cl_5P} + H_2O = 2ClH + \underset{\text{oxicloruro de fósforo.}}{Cl_3OP}$$

$$Cl_5P + 4H_2O = 5ClH + \underset{\text{ácido fosfórico.}}{PO_4H_3}$$

De una manera análoga reacciona el ácido sulfhídrico, que produce ácido clorhídrico y *sulfocloruro de fósforo* (Cl_3SP). Cede dos átomos de cloro a muchos cuerpos, pasando él a tricloruro de fósforo, en este

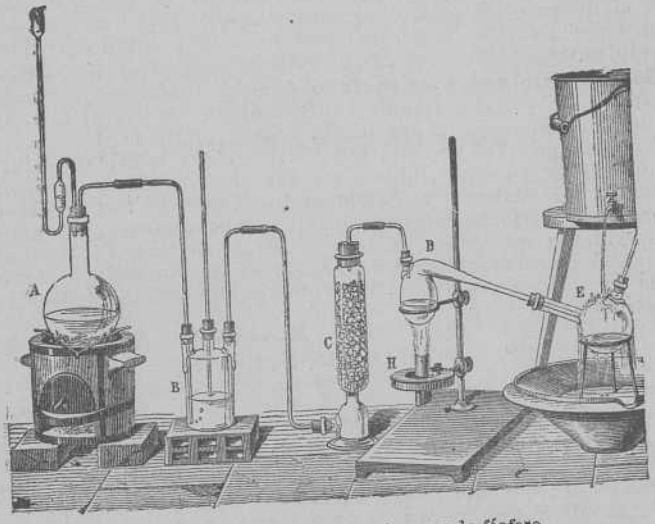


Fig. 88.—Preparación de los cloruros de fósforo.

caso se hallan el nitrógeno, yodo, azufre, selenio, etc. 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, hace creer que este cuerpo resulta de la adición de una molécula de cloro a otra de tricloruro ($Cl_2 + Cl_3P = Cl_5P$), cada una de las cuales, al disociarse, ocupará dos volúmenes; de esta opinión son los que admiten que el fósforo es tridínamo.

Con los anhídridos se transforma en oxicloruro de fósforo, y produce cloruros de los radicales de los ácidos correspondientes.

Se prepara dirigiendo *cloro en exceso* sobre fósforo o sobre el tricloruro en el mismo aparato (fig. 88), que sirve para la preparación de éste. Un medio más práctico de prepararle consiste en dirigir el cloro sobre la disolución de fósforo en el sulfuro de carbono.

Se emplea para preparar los cloruros de algunos radicales.

317. Bromuros y yoduros de fósforo. — El *tribromuro* (Br_3P) es líquido incoloro. Se prepara añadiendo bromo gota a gota a la disolución de fósforo en el sulfuro de carbono y evaporando después éste. El *pentabromuro* (Br_5P) es cristalino, amarillo anaranjado, y se obtiene de un modo análogo al anterior.

Los tres yodurós que se conocen cristalizan: el *biyoduro* (I_2P) en prismas anaranjados, el *triyoduro* (I_3P) en tablas exagonales rojas, el *pentayoduro* (I_5P) en cristales pardo-negruzcos. Se preparan mezclando disoluciones de yodo y de fósforo en el sulfuro de carbono y enfriando la mezcla.

COMPUESTOS HIDROGENADOS Y HALOGENADOS DEL ARSENICO

ARSENIURO TRIHIDRICO.—AsH_3.

318. Historia y sinonimia.—Descubierto por Scheele; recibe los nombres de *hidrógeno arsenical* o *arseniado*, y el de *arsenamina* o *arsina*

319. Propiedades.—Es un gas que a —102° se condensa en un líquido transparente y se solidifica a —118°,9 en una masa cristalina blanca; incoloro, de olor aliáceo muy desagradable; su densidad 2,69 y con relación al hidrógeno 38,95; poco soluble en agua; se descompone a temperatura inferior al rojo en hidrógeno y arsénico metálico, bastando calentar con una lámpara un tubo de vidrio por donde pase este gas, 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. Es tipo secundario del amoníaco; no ejerce acción sobre los papeles reactivos y es endotérmico; arde con llama blanca, ligeramente azulada y lívida, de la que se desprenden humos blancos de adhídrido arsenioso.

Cortando esta llama con una cápsula de porcelana (fig. 89), arde sólo el hidrógeno, y el arsénico se deposita formando sobre aquélla manchas negras brillantes con reflejos pardos, de aspecto metálico, que se volatilizan por el calor.

Es muy venenoso; cuando se le respira en pequeña cantidad produce vértigos, bastando algunas burbujas para ocasionar la muerte, como se la ocasionó en 1815 al químico sueco Gehlen; es también muy reductor; se apodera del oxígeno para formar agua y anhídrido arsenioso.

Como el amoníaco y el fosfuro trihídrico, puede dar derivados, sus-

tituyendo su hidrógeno por los radicales, y si éstos son los metales, resulta 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 a admitir el radical *arsenamonio* o *arsonio* (AsH_4).

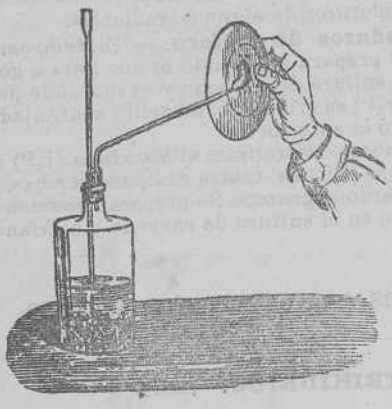


Fig. 89.
Combustión del arseniuro trihídrico.

El cloro actúa con energía, a veces produciendo una detonación sobre el hidrógeno arsenical, formando ácido clorhídrico y depositándose arsénico metálico o 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 o con una chispa eléctrica, produciéndose agua y arsénico o anhídrido 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.

En las soluciones concentradas de nitrato de plata precipita el compuesto amarillo $AsAg_3$, $3NO_3Ag$, el cual con agua da ácido arsenioso y plata metálica; esta reacción llamada de *Gutzeit*, es de suma sensibilidad para la investigación del arsénico.

320. Preparación.—Se prepara tratando el arseniuro de cinc por ácido sultúrico o clorhídrico;

$$\underset{\text{arseniuro de cinc.}}{AsZn_3} + 3SO_4H_2, aq = \underset{\text{sulfato de cinc.}}{3SO_4Zn} + aq + \underset{\text{arseniuro trihídrico.}}{2AsH_3}$$

El aparato es el mismo que se emplea para la obtención del hidrógeno (pág. 104, fig. 22), en el que puede prepararsele también por la acción del hidrógeno naciente sobre casi todos los compuestos de arsénico; generalmente se emplea la disolución de anhídrido arsenioso en ácido clorhídrico, que se vierte en el frasco en donde se está desprendiendo hidrógeno producido por el ácido sulfúrico o el clorhídrico y el cinc. La reacción es la siguiente: $As_2O_3 + 9H_2 = 6H_2O + 2AsH_3$.

321. Análisis.—Se hace descomponiendo el hidrógeno arsenical por el óxido de cobre en caliente, con lo que se forma agua y arseniuro de cobre. Cada dos volúmenes de arsenamina están formados por

tres volúmenes de hidrógeno y medio volumen de vapor de arsénico; su fórmula será, por lo tanto, AsH_3.

322. Aplicaciones.—*Investigación toxicológica del arsénico.*—Siendo muy tóxicos la mayor parte de los compuestos arsenicales y muy utilizados algunos en la industria, como ciertos colores verdes (arsénico de cobre), que se emplean en los papeles pintados y tapicerías de dicho color, de los cuales ciertos microrganismos *(phenicillium brevicaule)* desprenden compuestos arsenicales volátiles muy tóxicos, tiene importancia saber investigar el arsénico aun en pequeñísimas porciones, y su reconocimiento se verifica generalmente transformándole en *arsenamina* en el *aparato de Marsh*, y reconociendo aquella por sus caracteres.

Para ello es necesario, en primer término, separar el compuesto arsenical de los materiales orgánicos (papeles, telas, alimentos, materias arrojadas por el vómito, restos cadavéricos, etc.), con los que suele estar mezclado, y esto se consigue, ya por la *dialisis* (véase Química orgánica), ya destruyéndoles por el ácido sulfúrico, el nítrico, el cloro, etc., a fin de tener líquidos en los que el compuesto arsenical esté aislado, más o menos completamente, de materias orgánicas, que se ensayan después por diversos procedimientos, de los que el más importante es el del aparato de Marsh, fundado en la propiedad que tiene el hidrógeno naciente de transtormar al anhídrido arsenioso y otros compuestos arsenicales en arseniuro trihídrico, cuyos

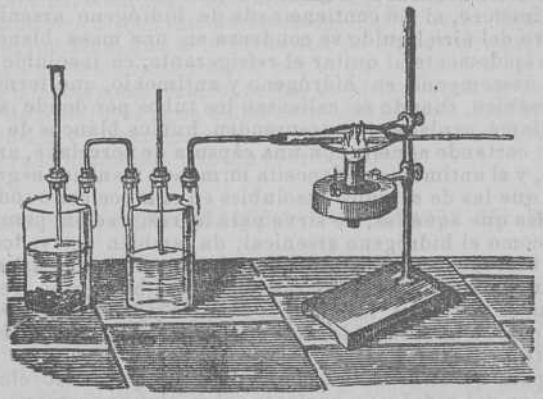


Fig. 90.—Formación de anillos de arsénico.

caracteres se utilizan para reconocer la existencia del arsénico, estudiando su llama, las manchas que se producen al cortar aquélla con una cápsula de porcelana, y sobre todo, los anillos que se forman en los tubos por donde atraviesa, cuando se les calienta en una sección determinada (fig. 90), y se les enfría en la inmediata.

Las manchas que forma el arsénico al depositarse en estas condiciones son negras parduzcas, con brillo metálico y volátiles, por lo cual desaparecen del punto

en que estaban situadas cuando se las calienta; se transforman en anhídrido 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 da con el nitrato de plata, etc.

También se emplea en investigaciones toxicológicas la reacción de Gutzeit (página 260).

323. Compuestos halogenados del arsénico.—Se conocen los compuestos F_3As, F_5As; Cl_3As, Cl_5As; Br_3As; I_4As y I_5As; de todos ellos, el más importante es el *tricloruro de arsénico*, que es líquido oleaginoso, incoloro, de densidad 2,20; se solidifica a $-18°$; es volátil y hierve a 134°; insoluble en agua y muy soluble en ácido clorhídrico; disuelve al fósforo y al azufre en caliente; el agua le descompone, produciendo primero un oxicloruro hidratado de arsénico y después anhídrido arsenioso y ácido clorhídrico. Es muy tóxico Se prepara tratando el arsénico directamente por el cloro o el anhídrido arsenioso por por cloruro de sodio y ácido sulfúrico.

COMBINACIONES HIDROGENADAS Y HALOGENADAS DEL ANTIMONIO

324. Antimoniuro trihídrico (*estibamina*).—SbH_3.—Es gas incoloro e inodoro, si no contiene nada de hidrógeno arsenical; a la temperatura del aire líquido se condensa en una masa blanca, que se volatiliza rápidamente al quitar el refrigerante; es insoluble en agua; el calor le descompone en hidrógeno y antimonio, que forma anillos como el arsénico, cuando se calientan los tubos por donde atraviesa. Arde con llama azulada, que desprenden humos blancos de óxido de antimonio; cortando aquélla con una cápsula de porcelana, arde sólo el hidrógeno, y el antimonio se deposita formando manchas negras menos brillantes que las de arsénico-insolubles en el hipoclorito sódico y menos volátiles que aquéllas; no sirve para la respiración, pero no es tan venenoso como el hidrógeno arsenical; da también derivados, sustituyendo su hidrógeno por los radicales, que se llaman *estibaminas*, y 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 a las que ejercen sobre el hidrógeno arsenical.

Se prepara tratando el antimoniuro de cinc por ácido clorhídrico o por la acción del hidrógeno naciente sobre algunos compuestos de antimonio, especialmente sobre el sexquióxido; lo mejor es hacer actuar el ácido clorhídrico diluído sobre una aleación de 2 partes de antimonio y una de magnesio.

Su fórmula se ha deducido de la del antimoniuro de plata ($SbAg_3$).

También tiene importancia en Química toxicológia, el reconocimiento del antimonio en casos de envenenamiento, por el aparato de Marsh; la distinción entre los caracteres de este cuerpo y los del hidrógeno arsenical es problema delicado.

325. Compuestos halogenados del antimonio. — Existen el tri y pentafluoruro, F_3Sb y F_5Sb; el tri y pentacloruro, Cl_3Sb y Cl_5Sb; un tribromuro, Br_3Sb y un triyoduro, I_3Sb. El *tricloruro (clórido antimonioso)*, es sólido, cristalino, translúcido, blanco amarillento, parecido a la manteca (*manteca de antimonio*); su densidad 2,67; se disuelve en poca cantidad de agua, y en mayor si está acidulada con ácido clorhídrico, pues, de lo contrario, se hidroliza; funde a 75°,2 y destila a 226; el cloro le transforma en pentacloruro, y el agua en gran cantidad le fracciona, produciendo un precipitado blanco, que es el *oxicloruro de antimonio (polvos de Algaroth)*, formado por la sustitución de dos átomos de cloro por uno de oxígeno;

$$\underset{\text{tricloruro de antimonio.}}{Cl_3Sb} + H_2O = 2ClH + \underset{\text{oxicloruro de antimonio.}}{ClOSb}$$

Se combina con el amoníaco y con muchos cloruros metálicos.

Se prepara tratando el *antimonio en exceso* por cloro y también por la acción del ácido clorhídrico concentrado sobre el óxido o sulfuro de antimonio.

Se usa 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).

Se emplea para dar color obscuro al acero.

El *pentacloruro (clórido antimónico)* Cl_5Sb, es un líquido amarillento, transparente, que a 0° cristaliza; da humos al aire; el calor le descompone en tricloruro y cloro, por lo que se pueden aplicar a este cuerpo las mismas consideraciones que se hicieron con respecto al pentacloruro de fósforo; el agua caliente le descompone, produciendo ácidos clorhídrico y piroantimónico. Se prepara por la acción del *cloro en exceso* sobre el antimonio o sobre el tricloruro.

COMPUESTOS HIDROGENADOS Y HALOGENADOS DEL BORO

326. Boruro trihídrico. —BH_3.—Es gas combustible; arde con llama verde que deja depositar manchas cuando se la corta con una cápsula de porcelana. Se produce haciendo actuar el ácido clorhídrico sobre el boruro de magnesio, o bien sobre el resultado de la acción del magnesio sobre el trióxido de boro. Su análisis, da resultados que conducen a la fórmula BH_3, que establece analogías entre el boro y los del grupo anterior.

327. Compuestos halogenados del boro: *El trifluoruro*, F_3B es gaseoso, incoloro, de olor sofocante; un volumen de agua disuelve 800 volúmenes de este gas; a la gran avidez que tiene para el

(1) Véase *Investigaciones del aceite de semillas de algodonero en los de oliva*, por Bonilla Mirat y Bellogín. —(Valladolid, 1877.)

agua se deben los humos blancos que da en el aire húmedo, la carbonización que experimentan el papel, el algodón y otras substancias orgánicas en atmósferas de este gas, y la acción deshidrante que ejerce sobre muchos cuerpos inorgánicos y orgánicos; no sirve para la combustión y es irrespirable: el agua le descompone cuando actúa en gran cantidad sobre él, formándose ácido bórico y *ácido fluobórico* o *hidrofluobórico:*

$$4Fl_3B + 3H_2O = BO_3H_3 + \underset{\text{ácido hidrofluobórico.}}{3(FlH, Fl_3B)}$$

El hidrógeno de este ácido es sustituído por los radicales metálicos, originándose los *fluoboratos* ó *hidrofluoboratos.*

El fluoruro de boro se prepara tratando el anhídrido bórico por el ácido fluorhídrico y mejor por una mezcla de fluoruro de calcio y ácido sulfúrico.

El *tricloruro de boro,* Cl_3B, es líquido, transparente, incoloro, fumante al aire, muy movible; su densidad 1,35, hierve a $+18°,2$, siendo la densidad de su vapor 4,065 y referida al hidrógeno 58,7. El agua le descompone, transformándole en los ácidos bórico y clorhídrico, al que se deben los humos que emite en el aire; se prepara haciendo actuar a temperatura elevada el cloro seco sobre el boro amorfo o sobre la mezcla de anhídrido bórico y de carbón calentados al rojo:

$$6Cl + B_2O_3 + 3C = 3CO + 2Cl_3B.$$

El *tribromuro* (Br_3B) y el *triyoduro* (I_3B) *de boro* son poco importantes.

COMBINACIONES DE LOS METALOIDES TRIVALENTES CON LOS DIVALENTES

328. El nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y boro 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.

329. Combinaciones oxigenadas y oxihidrogenadas de nitrógeno.—El nitrógeno forma con el oxígeno los compuestos siguientes, que comprueban la ley de las proporciones múltiples:

Oxido nitroso o protóxido de nitrógeno.	N_2O.
„ nítrico o bióxido de nitrógeno...	N_2O_2 ó NO
Anhídrido nitroso.....	N_2O_3
Peróxido de nitrógeno.....	N_2O_4 ó NO_2
Anhídrido nítrico.....	N_2O_5
„ pernítrico.....	N_2O_7

Todos estos compuestos son endotérmicos, por lo que casi no se producen por la combinación directa de sus elementos; el óxido nítrico es el que absorbe más calor para formarse; todos se descomponen a temperaturas poco elevadas.

Los anhídridos nitroso y nítrico, reaccionando con el agua, forman los ácidos correspondientes; además, el óxido nitroso puede considerarse como el anhídrido de otro ácido, el hiponitroso; de suerte que los ácidos de nitrógeno son:

Acido hiponitroso	NOH
„ nitroso	NO_2H
„ nítrico	NO_3H
„ pernítrico	NO_4H

OXIDO NITROSO.—$N_2O = 44{,}02$

330. **Historia.**—Descubierto por Priestley (1776), y estudiado por Davy (1809), que le respiró varias veces, y en vista de la sensación particular que produce, que provoca la risa, le llamó *gas hilarante;* se le conoce además con los nombres de *protóxido de nitrógeno* o *de ázoe* y de *anhídrido hiponitroso.*

331. Propiedades físicas.—Este gas, que no existe en la naturaleza, le condensó Faraday (1823), sometiéndole a 30 atmósferas de presión, en un líquido móvil e incoloro, que hierve a —88°, y a —100° se solidifica en una masa blanca parecida a la nieve. Sometido a 0° y a 30 atmósferas en el tubo T (fig. 12) del aparato de Cailletet, se liquida en cantidad pequeña. El gas es incoloro, sabor algo dulce, su densidad 1,527, y respecto al hidrógeno 22; en el estado líquido 0,937; un volumen de agua a 0° disuelve 1,3 volúmenes de este gas; es más soluble en alcohol y se disuelve también en éter y en algunos aceites; se descompone fácilmente por el calor, y al rojo se separan sus elementos, oxígeno y nitrógeno, desprendiendo 10,3 calorías; también le descompone la electricidad.

332. Propiedades químicas.—No tiene carácter químico determinado; es comburente; una cerilla encendida arde dentro de este gas 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 a encenderse, como sucede en el oxígeno; también el fósforo, y en general los cuerpos combustibles, arden en atmósferas de este gas con más intensidad que en el aire, pero con menos que en el oxígeno puro. Se le puede respirar, y según unos, produce insensibilidad agradable, pero, según otros, se nota bastante fatiga; se cree que esta diferencia de apreciaciones se debe a la diferente pureza del gas respirado por los distintos observadores. Detona con el hidrógeno y con todos los gases que forman mezclas

explosivas con el oxígeno; mezclado con éste, no produce vapores nitrosos.

333. Preparación.—Se le prepara calentando con precaución en un matraz o retorta (fig. 70, pág. 212) el nitrato amónico; éste se desdobla en agua y óxido nitroso (desprendiéndose 29,5 calorías), que se le recoge en la cuba hidroneumática.

$$\underset{\text{nitrato amónico.}}{NO_3(NG_4)} = 2H_2O + \underset{\text{óxido nitroso.}}{N_2O}$$

334. Análisis.—Se determina su composición, bien por medio del eudiómetro, haciendo detonar volúmenes conocidos de óxido nitroso y de hidrógeno, o bien introduciendo en un tubo encorvado (figura 59, pág. 174) sulfuro de bario o un fragmento de sodio y un volumen conocido de gas; calentado el sulfuro, absorbe todo el oxígeno, observándose que el volumen gaseoso no varía, de donde se deduce que un volumen de óxido nitroso contiene un volumen igual al suyo de nitrógeno, ahora bien:

si de la densidad del óxido nitroso.....	1,527 ó 22	respecto al H
se resta la densidad del nitrógeno.....	0,971 ó 14	„ „
quedará la mitad de la densidad del oxígeno	0,556 ú 8	„ „

luego un volumen de óxido nitroso estará formado por uno de nitrógeno y $^1/_2$ de oxígeno, o lo que es lo mismo, dos volúmenes (*una molécula*) contendrán dos de nitrógeno y uno de oxígeno; su fórmula es, por lo tanto, N_2O.

335. Aplicaciones.—En estado gaseoso se emplea como anestésico, y según P. Bert, su empleo es menos peligroso que el de otros anestésicos en las operaciones quirúrgicas de mucha duración; en estado líquido se le utiliza para obtener descensos de temperatura mayores que los que se consiguen con el anhídrido carbónico sólido (140° bajo cero).

336. Acido hiponitroso.—NOH ó $N_2O_2H_2$.—Descubierto por Maumené; estudiado por Divers y últimamente por Hantzsch y Kaufmann (1897); se le denomina también *monohidrato de nitrógeno* ($N(OH)'$). Es sólido, cristalino, blanco, muy soluble en agua, bastante soluble en alcohol, en éter, en cloroformo y en la bencina; poco soluble en la ligroina. Es muy explosivo detona a +6°, se descompone, lentamente, aun estando muy seco; los vapores ácidos aceleran su descomposición, que se produce también por un pequeño frotamiento con una varilla de vidrio; la potasa cáustica sólida le descompone con producción de luz. Es muy estable en disolución acuosa, pero ésta se descompone ya a +21°. Los descensos de temperatura le dan estabilidad, y fundándose en esto se ha determinado su peso molecular por el procedimiento crioscópico, por la más insignificante acción mecánica. Es un ácido débil que tiene analogía en alguna de sus acciones con el áci-

do carbónico. Al descomponerse da varios cuerpos, entre ellos ácido nitroso, al que se deben las reacciones que antes se creía eran debidas al ácido hiponitroso. Es isómero de la *nitramida*; la distinta constitución de estos cuerpos es la siguiente: HO — N = N — OH, ac. hiponitroso y NO_2 —NH_2 nitramida.

No puede formarse por unión directa del óxido nitroso y el agua. Se le prepara descomponiendo el hiponitrito de plata por el ácido clorhídrico disuelto en éter.

Se conocen algunas sales de este ácido, que se obtienen reduciendo los nitritos correspondientes por la amalgama de sodio.

OXIDO NITRICO.—N_2O_2 ó NO.

337. Historia.—Descubierto en 1720 por Hales; estudiado después por Priestley, que dió a conocer sus propiedades y composición. Se le conoce con los nombres de *deutóxido de nitrógeno o de ázoe, bióxido de nitrógeno y nitroxilo.*

338. Propiedades físicas.—Es gaseoso, se liquida por la acción simultánea de una fuerte presión (104 atmóferas, y un descenso de temperatura —11°); hierve a —153°,6 y se solidifica a —167°; es incoloro, no conociéndose su olor, porque se altera en cuanto se pone en contacto del aire; su densidad es 1,039, y referida al hidrógeno 15; a esta densidad corresponde un peso molecular de 29,98 (30) y la fórmula NO; a la fórmula N_2O_2 corresponde el peso molecular 59,96 (60); el agua sólo disuelve 1/20 de su volumen: comienza a descomponerse a unos 900°; a la temperatura de fusión del platino se descompone completamente en sus dos elementos, nitrógeno y oxígeno, que oxida al óxido nítrico no descompuesto, transformándole en peróxido de nitrógeno; la electricidad también le descompone; detona por la explosión del fulminato de mercurio.

339. Propiedades químicas.—Casi siempre funciona como electro-negativo; no es óxido básico; su molécula es incompleta o abierta, constituyendo el radical *nitroxilo* (—N<O); es comburente, pero menos que el óxido nitroso; algunos cuerpos combustibles, como el fósforo, arden en él con más intensidad que en el aire; los que no desarrollan al quemarse suficiente calor para descomponerle, se apagan en él, como el azufre y el carbón; no se conoce cómo actúa en la respiración, por la facilidad con que se altera.

Con el hidrógeno forma mezcla detonante; haciendo llegar separadamente los dos gases a un tubo que contenga esponja de platino, reaccionan, produciéndose amoníaco y agua: $N_2O_2 + 10H = 2NH_3 + 2H_2O$.

El cloro se combina directamente con el óxido nítrico, formando *cloruro de nitroxilo* (ClNO), gaseoso a la temperatura ordina-

ria, que se liquida a —8°; tiene color anaranjado, el olor característico del agua regia; se descompone por el agua y es oxidante enérgico. Se conoce el *bromuro de nitroxilo* (BrNO), y se ha indicado la existencia de un *bicloruro* y de un *bibromuro* de este radical.

El oxígeno transforma inmediatamente al bióxido de nitrógeno en anhídrido nitroso y peróxido de nitrógeno; por esta razón, las probetas llenas de óxido nítrico que se ponen en contacto del aire o del oxígeno 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; con el ácido sulfhídrico forma agua y quedan libres azufre y nitrógeno; se combina con el anhídrido y con los ácidos sulfúrico y disulfúrico, formando con éstos el *sulfato ácido de nitroxilo* ($SO_4H(NO')$) *(cristales de las cámaras de plomo)*, el *sulfato neutro* ($SO_4(NO)_2'$) y el *pirosulfato de nitroxilo* ($S_2O_7(NO)'_2$).

Es fácilmente absorbido por las disoluciones de sulfato ferroso que se colorea fuertemente en pardo-obscuro, produciéndose una combinación en que para cada átomo de Fe hay una molécula de NO; este compuesto es muy disociable y no ha podido ser aislado; las sales de otros metales, como el cobalto y níquel lo absorben igualmente.

340. Preparación.—Se prepara tratando algunos metales, como el cobre, la plata y el mercurio por ácido nítrico de 1,18 de densidad; se forma el nitrato correspondiente y se desprende óxido nítrico:

$$\underset{\text{cobre}}{3Cu''} + \underset{\text{ácido nítrico}}{8NO_3H} = \underset{\text{nitrato de cobre}}{3(NO_3)_2Cu''} + 4H_2O + \underset{\text{óxido nítrico.}}{N_2O_2}$$

La operacion se practica en un frasco (fig. 22, pág. 104) de dos bocas, en el que se pone cobre en torneaduras, en alambre o en láminas delgadas; por el tubo de embudo se echa el ácido nítrico, que produce reacción muy viva, llenándose el frasco de vapores nitrosos, *debidos a la acción del oxígeno del aire del aparato* sobre el óxido nítrico; éste se desprende y marcha por el tubo de desprendimiento a la cuba hidroneumática, donde se le recoge en probetas.

También se prepara haciendo actuar una solución clorhídrica hirviente de cloruro ferroso, Cl_2Fe, sobre el ácido nítrico, que transforma a aquél en cloruro férrico, Cl_3Fe:

$$NO_3H + 3Cl_2Fe + 2ClH = Cl_3Fe + 2H_2O + NO$$

El óxido nítrico *purísimo* se prepara haciendo actuar el ácido acético sobre una mezcla de ferrocianuro y nitrito potásicos.

341. Análisis.—Se hace como el del óxido nitroso, el volumen gaseoso queda reducido a la mitad y es nitrógeno puro;

sumando	0,55 ú	8	mitad de la densidad del oxígeno
con	0,47 ó	7	„ „ „ „ nitrógeno
resulta	1,03 ó	15	densidad del óxido nítrico:

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 nítrico la de N_2O_2 (*4 volúmenes*) para conservar la serie de los compuestos oxigenados de nitrógeno.

ANHIDRIDO NITROSO.—$N_2O_3 = 76{,}02$.

342. Propiedades y preparación.—Este cuerpo, llamado también *trióxido de nitrógeno*, es líquido, azul-obscuro, muy volátil; hierve a $-2°$, y a la temperatura del aire líquido se solidifica en cristales del color indicado; tratado por la cantidad necesaria de agua, se transforma en ácido nitroso ($N_2O_3 + H_2O = 2NO_2H$); con mayor cantidad produce ácido nítrico y bióxido de nitrógeno, a 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. La menor huella de humedad basta para disociarlo en NO_2 y NO, siendo un ejemplo notable de esta interesante propiedad del agua que provoca disociaciones imposibles de producirse en su ausencia, según ha descubierto Baker. Existen analogías físicas (color) y químicas entre este anhídrido y el ozono.

Se prepara enfriando una mezcla de óxido nítrico en exceso y peróxido de nitrógeno; añadiendo agua congelada al peróxido de nitrógeno líquido; condensando en un recipiente rodeado de una mezcla frigorífica los vapores nitrosos, previamente desecados, que se desprenden por la acción del ácido nítrico sobre el almidón o sobre el anhídrido arsenioso.

343. Acido nitroso.—NO_2H.—Sólo se le conoce en disolución acuosa; de color azul, y tan inestable o más que el anhídrido; funciona unas veces como oxidante y otras como reductor, por su tendencia a transformarse en ácido nítrico; reduce los osmiatos a osmitos, las sales de oro y de mercurio, precipitando estos metales, y descolora el permanganato potásico; reaccionando con el amoníaco se produce agua y se desprende nitrógeno. $NO_2H + NH_3 = 2_2HO + 2N$. Esta reacción es interesante, porque tiene lugar, no sólo con el amoníaco, sino también con derivados de éste, como las amidas (urea).

Se prepara tratando el anhídrido por agua fría.

344. Nitritos.—NO_2M'.—Resultan de sustituir el hidrógeno del ácido nitroso por los metales; son mucho más estables que el ácido. Incoloros o ligeramente amarillentos, cristalizables y solubles en agua; algunos son delicuescentes; los de plata y plomo se disuelven poco en agua fría; hay nitritos que se disuelven en alcohol; se funden sin descomponerse; pero a temperatura superior a su punto de fusión se descomponen desprendiendo oxígeno y nitrógeno; hervidas durante algún

tiempo las disoluciones de los nitritos alcalinos, desprenden óxido nítrico; se forma 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 los nitratos correspondientes con trozos de plomo para reducirles o 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 *ácido sulfúrico*, desprenden vapores nitrosos; con el *sulfato ferroso* y un ácido dan coloración café obscura; con el *yoduro potásico, engrudo de almidón* y *ácido sulfúrico*, producen yoduro de almidón de color azul; decoloran las disoluciones sulfúricas de permanganato potásico; tratados por disolución de *sulfato de metafenilenodiamina* dan coloración parda; esta reacción permite, según Griess, demostrar la presencia de un gramo de ácido nitroso en 10.000 litros de agua, y otras parecidas se utilizan para investigar y medir los nitritos en las aguas destinadas al abastecimiento de las poblaciones.

PEROXIDO DE NITROGENO.—N_2O_4 ó NO_2.

315. Historia y sinonimia.—Este cuerpo, conocido además con los nombres de *anhidrido* y *ácido hiponítrico*, *hiponítrido* y *tetraóxido de nitrógeno*, ha sido estudiado por Dulong, Gay-Lussac y otros químicos.

316. Propiedades físicas.—Es líquido, su aspecto varía con la temperatura, siendo incoloro por debajo de —9°, amarillo verdoso entre —9° y 0°, amarillo a +10° y anaranjado a +15°, cuya coloración se va haciendo más obscura a medida que la temperatura aumenta; su olor es sofocante y su sabor ácido; tiene por densidad 1,43; a —9° se solidifica en cristales prismáticos, incoloros y transparentes; a la temperatura ordinaria emite abundantes vapores rojos y a +22° hierve produciendo vapores pardo-rojizos, casi opacos, cuyo color es más intenso cuanto mayor es la temperatura; la densidad de estos vapores a 26°, es 38, siendo así que la calculada para la fórmula NO_2 es 23 y para la fórmula N_2O_4, 46, lo cual quiere decir que a esa temperatura los vapores son mezcla de ambos compuestos; esta densidad disminuye con la temperatura: pero a partir de 150° permanece constante e igual a 22,9, lo cual indica que a esa temperatura se disocian en NO_2 + NO_2, cuya disociación explica aquellos cambios de coloración, puesto que N_2O_4 es incoloro y NO_2 tiene color pardo rojizo. No se descompone en sus elementos, aun a 500°.

317. Propiedades químicas.—Este cuerpo no es ácido, puesto que con las bases produce nitrato y nitrito; tampoco tiene caracteres básicos; su molécula incompleta es el radical mo-

nodínamo *nitrilo* (NO_2)'; 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, el carbón y algunos metales, dejando el nitrógeno libre; son irrespirables e irritan la mucosa del aparato respiratorio; tiñe la piel y muchas substancias orgánicas de color amarillo. El hidrógeno, en presencia de la esponja de platino, le transforma en agua y amoníaco: $N_2O_4 + 7H_2 = 4H_2O + 2NH_3$.

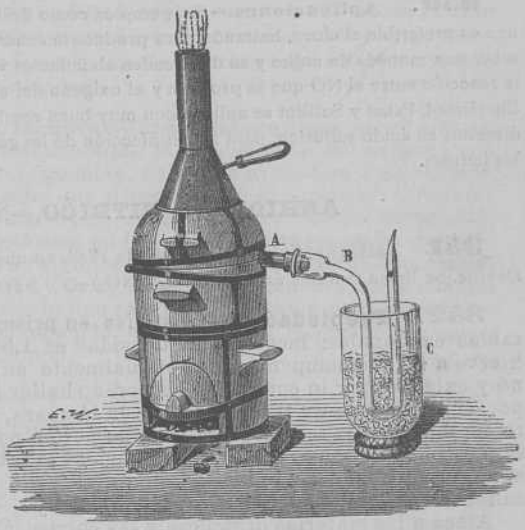


Fig. 91.—Preparación del peróxido de nitrógeno.

Con el cloro forma el *cloruro de nitrilo* ($ClNO_2$), que es líquido casi incoloro, de olor a agua regia, de 1,32 de densidad; hierve a $+5°$ y el agua le transforma en los ácidos nítrico y clorhídrico. *El agua reacciona sobre el peróxido de nitrógeno, dando origen a una mezcla de los ácidos nítrico* y *nitroso* ($N_2O_4 + H_2O = NO_3H + NO_2H$), si la temperatura es bastante baja, por lo que se considera este cuerpo como un anhidrido mixto de ambos ácidos; a temperatura ordinaria se forma ácido nítrico y bióxido de nitrógeno, que se desprende.

Se produce al ponerse el óxido nítrico en contacto del aire o del oxígeno.

318. Preparación.—Se prepara calentando el nitrato de plomo; se descompone en óxido de plomo, oxígeno y peróxido de nitrógeno:

$$\underset{\text{nitrato de plomo.}}{(NO_3)_2Pb''} = \underset{\text{óxido de plomo.}}{PbO} + O + \underset{\text{Peróxido de nitrógeno.}}{N_2O_4}$$

La operación se practica en la retorta A (fig. 91), en la que se co-

loca el nitrato de plomo; el oxígeno se desprende y el peróxido se condensa en el tubo B en U, adaptado a la boca de la retorta y rodeado de una mezcla frigorífica en el vaso C.

349. Composición.—Su composición resulta de la ecuación que expresa su formación $2NO + O_2 = N_2O_4$ y de la densidad de su vapor.

350. Aplicaciones.—Se le emplea como desinfectante, y algunos suponen es preferible al cloro, bastando para producirle echar un poco de ácido nítrico sobre una moneda de cobre y se desprenden abundantes vapores nitrosos, debidos a la reacción entre el NO que se produce y el oxígeno del aire. Según los trabajos de Ch. Girard, Pabst y Suilliot se aplican con muy buen resultado los vapores nitrosos, disueltos en ácido sulfúrico, para la desinfección de los gases que se desprenden de las letrinas.

ANHIDRIDO NITRICO.—N_2O_5.

351. Historia.—Conocido desde 1848, en que le preparó Sainte-Claire Deville. Se llama también *óxido de nitrilo* ($(NO_2)'_2O''$) y *pentaóxido de nitrógeno*.

352. Propiedades.—Cristaliza en prismas romboidales o en tablas exagonales; incoloro, su densidad es 1,64, se funde a 29°,5 y hierve a 47°, descomponiéndose parcialmente en peróxido de nitrógeno y oxígeno, por lo cual no se ha podido hallar la densidad de su vapor; encerrado en un tubo soldado a la lámpara, se conserva sin alterarse, mientras la temperatura es baja; pero a poco que ésta se eleve, se descompone con rapidez, rompiéndose el tubo. Reacciona con el agua, produciendo ácido nítrico, con desarrollo de 7,32 calorías si el anhídrido está sólido y 10,6 si está fundido: $N_2O_5 + H_2O = 2NO_3H$.

Ataca a las materias orgánicas y las corroe. *Es un oxidante enérgico.*

353. Preparación.—Se prepara haciendo actuar cloro bien seco sobre nitrato argéntico, también seco y en polvo, calentado a 95°, pero cuya temperatura se hace descender a 70° en cuanto la reacción comienza (Sainte-Claire Deville):

$$2Cl + \underset{\text{nitrato argéntico.}}{2NO_2Ag} = \underset{\text{cloruro argéntico.}}{2ClAg} + O + \underset{\text{anhídrido nítrico.}}{N_2O_5}$$

Puede prepararse también por la acción del *cloruro de nitrilo* sobre el *nitrato de plata* (Odet y Vignon):

$$ClNO_2 + NO_3Ag = ClAg + N_2O_5$$

Y también por la deshidratación del ácido nítrico por el anhídrido fosfórico (Weber):

$$2NO_3H - H_2O = N_2O_5$$

354. Análisis.—Se deduce su composición de las cantidades de oxígeno y peróxido de nitrógeno, que se producen al descomponerse.

ACIDO NITRICO. $-(NO_2)' \cdots (OH)'$

Peso molecular... $NO_3H = 63{,}01$.

355. Historia y sinonimia. —Alberto el Magno conoció ya este cuerpo, cuyo descubrimiento se atribuye por algunos a Raimundo Lulio, hecho que negó el Dr. Luanco, fundándose en datos históricos muy dignos de tenerse en cuenta. Cavendish (1785) fué el primero que determinó su composición y ha sido estudiado por Davy, Dalton, Gay-Lusac y otros. Se le conoce vulgarmente con los nombres de *espíritu de nitro* y de *agua fuerte*

356. Estado en la naturaleza.—Existe libre en el aire en cantidades pequeñas, formándose por la combinación del oxígeno con el nitrógeno durante las tormentas, en que la atmósfera está cruzada por chispas eléctricas, hecho que demostró Clö z haciendo atravesar 15 a 20 metros cúbicos de aire por disolución de carbonato de potasio, produciéndose nitrato potásico; en las aguas de lluvia se ha hallado nitrato amónico; existen en algunos terrenos nitratos, como el potásico, sódico, cálcico y magnésico, cuya formación se explicará más adelante; algunos de estos nitratos se hallan también en la savia de ciertos vegetales. Según Bence-Jones, el ácido nítrico se está formando continuamente en el organismo animal.

357. Propiedades físicas.—Es líquido transparente, incoloro, de olor irritante, debido en gran parte a los óxidos inferiores de nitrógeno que están disueltos en él, que también le dan colores diversos; sabor ácido intenso; da humos blancos en el aire húmedo; su densidad es 1,559 y marca 51° en el areómetro de Baumé; sometido a —47, se solidifica, transformándose en una masa del aspecto de la manteca; a +86° hierve, y la densidad de su vapor es 2,258 (la densidad teórica es 2,177), y con relación al hidrógeno 31,45; a dicha temperatura ya comienza a descomponerse en oxígeno, peróxido de nitrógeno y agua ($2NO_3H = O + 2NO_2 + H_2O$), cuya descomposición es completa a 260°; la luz le descompone de la misma manera, por lo que se debe conservar en sitios obscuros para que no tome color amarillo, debido a que el peróxido de nitrógeno se disuelve en él; la electricidad también le descompone. Es muy soluble en agua, la cual es retenida por él hasta el punto, que el más puro que se conoce, no está del todo exento de aquella, y posee solo una riqueza de 99,80 % de NO_3H.

358. Propiedades químicas.—Es ácido enérgico a la temperatura ordinaria por hallarse en sus disoluciones acuosas casi totalmente disociado en sus iones NO_3^- y H^+; a mayor temperatura pierde parte de su energía, porque se volatiliza; enrojece fuertemente las tinturas vegetales azules: es monobásico; es oxidante enérgico, por la facilidad con que cede parte de su oxígeno;

ataca a las materias y tejidos orgánicos, tiñéndolos de color amarillo y destruyéndolos después, si actúa por más tiempo, sobre todo en caliente; con muchas de ellas da origen a derivados muy importantes, como se verá en Química orgánica; es veneno muy enérgico, cuya acción se combate por substancias básicas, como la magnesia o la ceniza en agua.

El hidrógeno, auxiliado por el calor, actúa sobre el ácido nítrico reduciéndole y produciéndose agua y nitrógeno, con desarrollo de 147 calorías; y si esta acción tiene lugar en contacto de la esponja de platino, ésta se pone incandescente, formándose agua y amoniaco; la misma transformación origina el H naciente y por eso el cinc, entre otros metales, se disuelve en él sin desprender gas alguno, puesto que el amoníaco se combina con el ácido excedente para formar nitrato amónico;

$$NO_3H + 5H = 3H_2O + N. \qquad NO_3H + 8H = 3H_2O + NH_3.$$

Oxida al yodo, azufre, selenio, telurio, fósforo, arsénico y otros metaloides, transformándoles en ácidos u óxidos. La acción que ejerce sobre los metales es importante, y se expondrá al estudiarles; por ahora bastará consignar que al antimonio le convierte en ácido antimónico y al bismuto en nitrato.

Con el agua forma varios hidratos, por lo que al mezclarle con ella hay elevación notable de temperatura y contracción de volumen; dos moléculas de ácido nítrico se unen con tres de agua ($2NO_3H,3H_2O$), formando un hidrato líquido incoloro; su densidad, 1,42; marca 44° en el areómetro y hierve a 121°; se produce siempre que se calienta el ácido concentrado o el diluído, 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° a 38° en el areómetro. Además, de estos hidratos han sido estudiados otros, tales como el $NO_3H,2H_2O = N(OH)_5$ (Berthelot), el NO_3H,H_2O y el $NO_3H,3H_2O$ (Pickering).

Se conoce además un *ácido nítrico semihidratado* ($2N_2O_5 + H_2O = 2NO_3H,N_2O_5$), que se produce añadiendo ácido nítrico gota a gota sobre anhidrido nítrico fundido, enfriando la masa y separando la porción que no se congela de los cristales del semidrato. Este es líquido a la temperatura ordinaria, cristaliza a —5°; su densidad, 1,642 a +18°; se descompone por el calor, y sus propiedades son intermedias entre las del anhidro nítrico y las del ácido monohidratado. El ácido nítrico es tanto más estable cuanta más agua contiene.

Forma con los ácidos sulfhídrico, selenhídrico y telurhídrico agua y vapores nitrosos, separándose azufre, selenio o teluro.

Con el amoníaco forma nitrato amónico o de amonio; oxida los hidrógenos fosforados, arsenical y antimoniado, no formándose sales de fosfonio, arsonio, etc.

El óxido nítrico se disuelve en el ácico nítrico, tiñéndole de color amarillo, anaranjado, azul o verde, según su diversa concentración; estas coloraciones son debidas a la producción de peróxido de nitrógeno y de ácido nitroso.

Agua regia.—Mezclando ácido nítrico con clorhídrico muy diluído y en frío, no reaccionan; pero si están concentrados, y sobre todo calentando la mezcla, forman *agua, cloruro de nitrosilo,* y se desprende *cloro* libre; la mezcla, incolora al principio, va tomando poco a poco color anaranjado intenso, constituyendo el *agua regia*, llamada así por la propiedad de disolver el oro (rey de los metales), de la cual carecen los dos ácidos que la forman, y propiedad que debe al cloro que desprende, pues el cloruro de nitrosilo no disuelve al oro.

$$3ClH + NO_3H = 2H_2O + ClNO + Cl_2.$$

Las cantidades de los ácidos que se mezclan para formarla varían, según el objeto a que se la destina: unas veces son 2

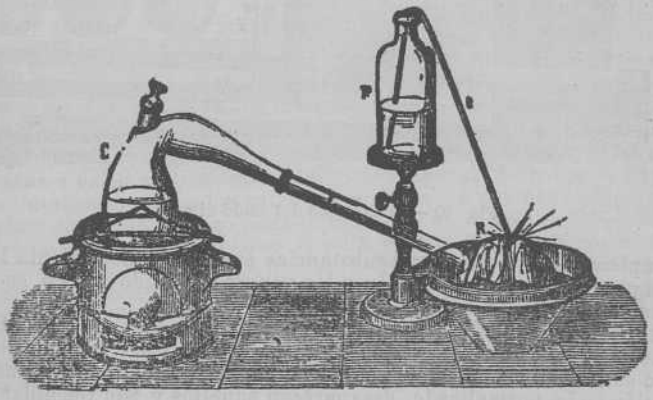


Fig. 93 – Preparación del ácido nítrico en los laboratorios.

partes de ácido clorhídrico y 1 de nítrico; otras, 3 de aquél para 2 de éste, etc. También se prepara un agua regia impura disolviendo nitrato de sodio en ácido clorhídrico o cloruro de sodio en nítrico.

El ácido nítrico actúa de una manera análoga sobre los ácidos fluorhídrico, bromhídrico y yodhídrico. A muchos oxácidos los per-

oxida, transformándoles en otros más oxigenados; así, al sulfuroso le hace pasar a sulfúrico, el selenioso a selénico, etc.

359. Preparación.—Se prepara tratando un nitrato, que suelen ser el de potasio o el de sodio, por ácido sulfúrico; se forma sulfato del metal del nitrato y se desprende ácido nítrico:

$$\underset{\text{nitrato potásico.}}{NO_3K} + SO_4H_2 = \underset{\text{sulfato ácido de potasio.}}{SO_4HK} + \underset{\text{ácido nítrico.}}{NO_3H}$$

El aparato que se emplea en los laboratorios (fig. 92) consta de una retorta C de vidrio, en la que se colocan el nitrato y el ácido sulfúrico, cuyo cuello enchufa en el de un recipiente R, también de vidrio, que se mantiene frío por un chorro de agua; debe evitarse en este aparato

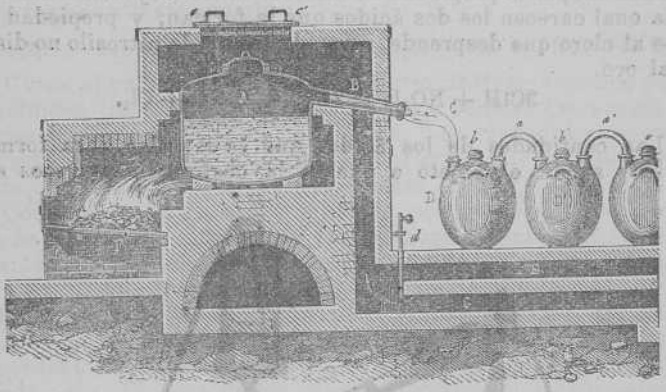


Fig. 93.—Fabricación del ácido nítrico.

el empleo de corchos y otras substancias orgánicas. Se calienta la retorta para favorecer la reacción y los vapores de ácido nítrico se condensan en el recipiente.

Al comenzar aquélla, el aparato se llena de vapores rojizos, debidos a que el poco ácido nítrico que se desprende es deshidratado por el ácido sulfúrico, y se desdobla en gas hiponítrico y oxígeno; cuando la reacción se ha normalizado, desaparecen aquéllos y son reemplazados por vapores blancos de ácido nítrico, porque la reacción se ha generalizado; al final vuelven a aparecer los vapores nitrosos rojizos, debidos a que se descompone parte del ácido nítrico que se está desprendiendo, porque la temperatura es muy elevada. Algunas veces durante toda la operación se ve el aparato lleno de vapores nitrosos.

En la industria efectúan la fabricación del ácido nítrico en calderas grandes de fundición A (fig. 93), en las que colocan la mezcla de nitrato sódico y de ácido sulfúrico; los vapores salen por el tubo B y la

alargadera C y se condensan en una serie de bombonas de *gres* D que comunican unas con otras por medio de tubos también de *gres* y con unos tubos verticales, donde se condensa el ácido que cae a la parte inferior de los mismos, en tanto que los vapores nitrosos que quedan en la superior son arrastrados por una corriente de aire caliente a una torre final de recuperación; esos tubos verticales de condensación se hallan enfriados por una corriente de agua que los baña exteriormente. Modernamente se han introducido en esta fabricación muchos perfeccionamientos, siendo los más importantes los que se refieren a *la continuidad* en la fabricación mediante sistemas de calderas paralelas o superpuestas que permiten la carga y descarga alternativa del contenido de las mismas, y los que procuran la *mayor concentración* del ácido obtenido mediante verdaderas destilaciones dentro de los mismos condensadores, gracias a corrientes gaseosas calientes que circulan por ellos mediante ventiladores adecuados.

Emplean el nitrato sódico de preferencia al potásico, porque, además de ser más barato que éste, da mayor cantidad de ácido nítrico, puesto que el peso atómico del sodio es 23 y el de potasio 39. Como la temperatura puede elevarse más en las calderas que en los aparatos de vidrio, la misma cantidad de ácido sulfúrico descompone doble cantidad de nitrato sódico, formando sulfato neutro:

$$\underset{\text{nitrato sódico.}}{2NO_3Na} + SO_4H_2 = \underset{\text{sulfato sódico neutro.}}{SO_4Na_2} + 2NO_3H.$$

Acido nítrico sintético.—Durante estos últimos tiempos la industria ha conseguido obtener ácido nítrico sin recurrir a los nitratos naturales por dos caminos diferentes; uno por la combinación directa del oxígeno y nitrógeno atmosféricos en hornos eléctricos especiales, y otro por la oxidación del amoníaco. El primer procedimiento se debe principalmente al profesor Birkeland, de Cristanía, quien en unión del ingeniero Eyde consiguió en 1903 obtener un arco voltaico de corriente alterna a 5.000 voltios entre electrodos huecos de cobre enfriados por su interior, y colocados entre los polos de un potente electroimán, en virtud de lo que, el arco toma la forma de un disco luminoso de dos metros de diámetro; el aire que circula por un horno así constituído contiene al salir 1,5% de NO, que se enfría al salir y se convierte en NO_2, el cual se conduce a la parte inferior de unas torres de granito, donde desde arriba cae agua dividida, con la que reacciona como sabemos (317), dando ácido nítrico, y NO (por descomposición del NO_2H), que de nuevo se transforma en NO_2, que pasa a una torre siguiente, y así sucesivamente; el ácido nítrico diluído se concentra mediante el sistema de torres hasta 50%, y se transforma con caliza en nitrato cálcico *básico* que *no es delicuescente*, y resulta para la agricultura a mitad de precio próximamente que el nitro de Chile. Este procedimiento ha sido y está siendo objeto de constantes mejoras para aumentar su rendimiento; así se han fabricado hornos en que el arco en vez de forma de *sol* es arrastrado por la corriente de aire en el espacio intertubular que dejan entre sí dos electrodos, uno hueco y otro macizo, aislado este último en casi toda su extensión para que salte el arco en el fon-

do; también existen fábricas en donde los electrodos son varillas divergentes entre las que se insufla aire, y resulta el arco en forma de abanico, etc., etc.; no obstante todos los perfeccionamientos el consumo de energía eléctrica para fijar un kilogramo de nitrógeno atmosférico oscila, según las patentes, entre 71 y 12 kilovatios hora, y sólo en Noruega donde un caballo de fuerza eléctrica cuesta 15 pesetas al año, resulta remuneradora la fabricación, y puede competir con el nitro de Chile.

El segundo procedimiento se ha hecho práctico realmente gracias a los estudios de *Ostwald* y *Brauer* en 1906; consiste en hacer pasar una mezcla de amoniaco y aire a una velocidad determinada por catalizadores constituídos por láminas de platino y esponja del mismo metal al rojo incipiente; recientemente se han utilizado como catalizadores óxidos de torio, cerio, telurio, y aun de hierro y cobre. Según las condiciones de la operación la oxidación del amoniaco puede verificarse según alguna de las tres siguientes reacciones: $NH_3 + 2O_2 = NO_3H + H_2O$; $4NH_3 + 7O_2 = 4NO_2 + 6H_2O$; $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$.

Tanto este método como el anterior, estuvieron muy en boga durante la gran guerra Europea, en que el nitro de Chile no podía llegar en modo alguno a Alemania, y difícilmente a los países aliados por la campaña submarina de aquella.

360. Purificación. — El ácido nítrico obtenido no es puro; puede contener *ácido sulfúrico* que se haya volatilizado por la elevación de tempatura; *cloro* de los cloruros que impurifican los nitratos sódico o potásico, que con el ácido sulfúrico desprenden ácido clorhídrico, y éste reaccionando sobre el nítrico, produce cloro; *vapores nitrosos*, de los que se originan en la reacción, que se disuelven en el ácido nítrico, dándole coloración amarillo rojiza. Algunas veces contiene también sales de las que intervienen en su preparación; por eso, al evaporar un poco en cápsula de porcelana, deja residuo.

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. 92) que sirve para prepararle. Los vapores nitrosos se expulsan calentando el ácido nítrico o haciendo atravesar por él una corriente de aire que se haya tamizado previamente, haciéndole pasar por un tubo con algodón en rama; de esta manera, y tomando todas las precauciones que aconseja la práctica de los laboratorios, se consigue tener el ácido nítrico químicamente puro, hecho que niegan algunos, suponiendo que es imposible quitarle todo el cloro.

361. Aplicaciones.—Son muy numerosas; en los laboratorios de Químí-

ca es uno de los reactivos más usados; en Farmacia se emplea para preparar medicamentos; en Medicina se usa alguna vez concentrado como cáustico y diluído en agua, constituyendo la limonada nítrica. Es un cuerpo necesario en muchas industrias, como la fabricación del ácido sulfúrico, del ácido oxálico, de algunos explosivos (el ácido pícrico, la nitroglicerina, el algodón pólvora, el fulminato de mercurio, etcétera): para obtener nitro derivados orgánicos como el nitrobenceno y nitratos, como el de hierro, del que sólo en Lyon se consumen 100 quintales diarios para teñir la seda; se emplea también en grandes cantidades en la industria de los colorantes y en la de la seda artificial. También se emplea en las artes para grabar sobre ciertos metales; para teñir de amarillo algunas materias orgánicas, etc. La producción mundial que en 1912 era de 350 000 toneladas, llegó a ser durante la guerra europea en 1916, de más de un millón y medio de toneladas; en cuatro años Inglaterra cuadruplicó su producción; Alemania la quintuplicó y Francia la octuplicó; no obstante, Alemania produjo tanto como Inglaterra y Francia juntas.

362. Nitratos.—NO_3M'.—Resultan de la sustitución del hidrógeno del ácido nítrico por los radicales metálicos. Algunos se encuentran formados en la naturaleza, como los de potasio, sodio, calcio, etc.; otros son artificiales.

Nitrificación.—La formación de los nitratos en la naturaleza, o sea la *nitrificación*, es debida a varias causas que obran ya aisladas, ya simultáneamente. En unas ocasiones se producen por la oxidación lenta del amoníaco y de las substancias orgánicas nitrogenadas en presencia de carbonatos alcalinos o alcalino-térreos y de la humedad, interviniendo además en esta acción cuerpos porosos: a esto se debe la formación de las eflorescencias de nitratos cálcico y potásico en los muros de los establos y, en general, en todos aquellos sitios donde hay emanaciones amoniacales. En otras ocasiones es debida a la fermentación de las materias azoadas de plantas y animales en descomposición, y así se explica la producción de las grandes cantidades de salitre en ciertas localidades de España, de Egipto, de China, de Chile, etc., originada por un micro-organismo *(micrococus punctiforme)* del grupo de los aerobios, que se encuentra rara vez en el aire, y más frecuentemente en el mantillo, en las tierras destinadas al cultivo, en las aguas de algunos manantiales, etc. En los terrenos cultivados es donde la nitrificación es más activa, siendo su objeto principal hacer asimilable el nitrógeno por los vegetales. Cuestión es esta de grandísima importancia, porque no sólo se explica la presencia de los nitratos en el reino vegetal, sino su influencia en la vegetación.

Propiedades.—Los nitratos son cristalizables, de sabor salado y fresco, solubles todos en agua, excepto algunos nitratos básicos, como el subnitrato de bismuto; se funden con facilidad, y a mayor temperatura se descomponen, primero en oxígeno y nitrito, y después en óxido metálico o metal, oxígeno, nitrógeno y vapores nitrosos; algunos dan ácido nítrico; esta acción del calor sobre los nitratos explica las oxidaciones y combustiones que experimentan las substancias ávidas de oxígeno cuando se las calienta con ellos, como el azufre, selenio y telurio, el arsénico y antimonio, el carbono, las materias orgánicas,

etcétera, y por qué *deflagran* echados sobre carbones encendidos. Los hidrácidos forman con los nitratos los compuestos existentes en el agua regia, los oxácidos más enérgicos que el nítrico le desalojan de sus sales.

PREPARACIÓN.—Los que la naturaleza presenta formados basta para purificarlos de las substancias con que están mezclados, disolverlos en agua, filtrar las disoluciones y cristalizarlos. Los demás se preparan tratando los metales por ácido nítrico:

$$3Ag + 4NO_3H = 3NO_3Ag + 2H_2O + NO.$$
nitrato de plata.

Otros por la acción del ácido nítrico sobre los óxidos, hidratos, carbonatos, etc., y algunos por doble descomposición.

REACTIVOS.—Se caracterizan porque tratados por *ácido sulfúrico* y un poco de *cobre*, desprenden vapores nitrosos rojizos: con dicho *ácido* y *sulfato ferroso* dan coloración café obscura; con una pequeñísima cantidad de *brucina* y una gota de *ácido sulfúrico*, la dan rojiza intensa, que pasa pronto a ser amarilla. con una gota de disolución de *difenilamina* en ácido sulfúrico; producen coloración azul muy intensa: con la *cinconamina* forman un nitrato insoluble, reacción que permite reconocer pequeñas cantidades de estas sales.

Aplicaciones.—Los nitratos tienen numerosas aplicaciones, como se verá al estudiarlos en particular.

363. Anhídrido pernítrico.—N_2O_7.—Es un cuerpo incoloro, condensable a —23°, en cristales blancos volátiles, y descomponible por el calor en oxígeno y anhídrido nítrico; con el agua da ácido nítrico y oxígeno. Se obtiene por la acción del efluvio eléctrico sobre una mezcla de O y N_2O_4.

364. Acido pernítrico.—NO_4H.—Sólo se conoce en disolución acuosa muy diluída, que se obtiene oxidando las disoluciones de NO_2H por el agua oxigenada: $NO_2H + 2H_2O_2 = NO_4H + 2H_2O$, no pudiendo conseguirse a partir del NO_3H; en cambio, se descompone muy fácil y rápidamente, originando este último $NO_4H + H_2O = NO_3H + H_2O_2$. Su propiedad más importante es la de poner en libertad el Br del bromuro potásico, cosa que no hacen ni el NO_3H, ni el H_2O_2.

365. Sulfuro de nitrógeno. SN.—Corresponde al óxido nítrico; cristaliza en prismas romboidales amarillos de oro, insoluble en agua, detona por el choque y calentándole a 160°. Se prepara por la acción del amoníaco sobre el cloruro de azufre.

Se conocen un *seleniuro de nitrógeno* de color rojo claro, que es explosivo, y un *cloro sulfuro de nitrógeno* o *cloruro de sulfonitrosilo* (ClSN).

366. Combinaciones oxigenadas y oxihidrogenadas del fósforo.—Se conocen los compuestos más importantes, que se expresan a continuación:

Subóxido de fósforo.....	P_4O	PO_2H_3.....	ácido hipofosforoso.
Anhidrido fosforoso.....	P_4O_6	PO_3H_3.....	» fosforoso.
Tetraóxido de fósforo.....	P_2O_4	$P_2H_4O_6$....	» hipofosfórico.
Anhidrido fosfórico.....	P_2O_5	PO_4H_3.....	» ortofosfórico.
		PO_3H.....	» metafosfórico.
		$P_2O_7H_4$. ..	» pirofosfórico.

El subóxido que se produce cuando actúa el fósforo blanco sobre disolución alcohólica de potasa cáustica con desprendimiento de H y PH_3 y es sólido anaranjado e higroscópico; es poco importante.

Respecto a la constitución de los ácidos hipofosforoso, fosforoso y fosfórico, véase lo dicho en la nomenclatura (págs. 75 y 77).

367. Acido hipofosforoso.—PO_2H_3 y $(PO)'''H_2(OH)'$. Es líquido, de consistencia de jarabe y cristaliza difícilmente; no tiene color y su sabor es ácido bastante intenso; se disuelve en agua y se descompone por el calor en ácido fosfórico y fosfuro trihídrico. Es monobásico; sólo uno de sus tres átomos de hidrógeno, es ionizable y puede ser reemplazado por los metales para formar sales; su reacción es ácida, bastante enérgica; absorbe el oxígeno libre o combinado, y se transforma en ácido fosforoso primero, y fosfórico después, siendo muy reductor; precipita el metal de algunas sales, como las de oro y plata; transforma a las mercúricas en mercuriosas, y con las de cobre forma un precipitado rojo que es *hidruro de cobre* (Cu_2H_4).

Se prepara tratando el hipofosfito de bario por ácido sulfúrico; separado por filtración el precipitado de sulfato bárico, se concentra el líquido:

$$\underset{\text{hipofosfito de bario.}}{(PhO_2H_2)_2Ba''} + SO_4H_2 = SO_4Ba'' + \underset{\text{ácido hipofosforoso.}}{2PhO_2H_2}$$

368. Hipofosfitos —$(PhO_2H_2)M'$.—Resultan de la sustitución del átomo de hidrógeno básico del ácido hipofosforoso por los metales. Unos son cristalizados y otros amorfos; son casi todos solubles en agua, 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 combinando directamente el ácido con las bases y algunos por doble descomposición.

Se caracterizan por desprender fosfuro trihídrico 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 (de plata, mercúricas, cobre, etc.), sobre todo en caliente; no precipitan por el agua de cal.

Algunos hipofosfitos como los de calcio y sodio, tienen aplicación en Medicina.

369. Anhidrido fosforoso o *trióxido de fósforo.*—P_4O_6.—Descubierto por Sage (1777). Corresponde al anhídrido nitroso (N_2O_3). Es cristalino, blanco, de olor aliáceo, fusible a 22°,5 y volátil; cuando

está completamente seco no enrojece el papel azul de tornasol; es muy ávido de agua, absorbe la humedad atmosférica elevándose mucho la temperatura; hacia los 60° se inflama en el aire y se convierte en P_2O_5; la densidad de sus vapores conduce a la fórmula P_4O_6 y no a su mitad; la circunstancia de producirse distintos compuestos cuando se le disuelve en agua, ácido fosforoso y metafosforoso (PO_2H), hace creer a algunos que este cuerpo no es el verdadero anhídrido fosforoso.

Se prepara por la combustión lenta del fósforo en aire seco.

370. Acido fosforoso.—PhO_3H_3 y $(PhO)'''H(OH)'_2$.—Se presenta unas veces cristalizado y otras bajo la forma de un líquido espeso; de color blanco y sabor ácido intenso; se disuelve en agua, y de esta disolución concentra la cristaliza por enfriamiento. Es muy delicuescente; el calor le funde a +70° y a +200° le transforma en ácido fosfórico, desprendiéndose fosfuro trihídrico. Es bibásico; sólo los átomos de hidrógeno de los dos hidroxilos son reemplazables por los metales; enrojece fuertemente las tinturas azules vegetales; absorbe el oxígeno libre o combinado para transformarse en ácido fosfórico, siendo, por lo tanto, muy reductor; precipita algunos metales de sus disoluciones salinas, pero *no reduce al sulfato cúprico* ni por el calor, *lo que le diferencia del hipofosforoso.*

Se prepara por la combustión lenta del fósforo en aire húmedo.

Para ello se ponen cilindros de fósforo (fig. 94), colocados dentro de tubos de vidrio afllados por uno de sus extremos, en un embudo C, y éste a su vez sobre un frasco D, cubierto todo con una campana de cristal A, cuya boca B está abierta, y colocado todo sobre un plato E con agua para que el aire contenido en su interior se mantenga húmedo constantemente; de los cilindros de fósforo comienzan a gotear muy pronto un líquido que es ácido fosforoso diluído, que cae en el frasco, y aquéllos van disminuyendo de volumen hasta que desaparecen por completo pasado algún tiempo; se concentra después este líquido a la temperatura ordinaria.

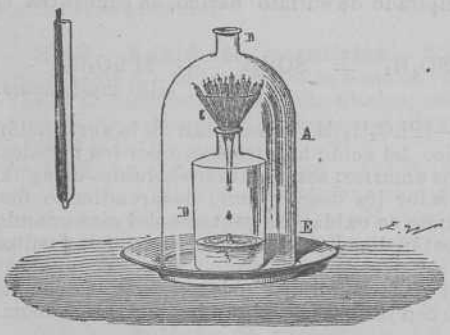


Fig. 94.—Preparación del ácido fosforoso.

El producto así obtenido no es puro, puesto que se forma algo de ácido fosfórico; por esto se llamó a esta mezcla *ácido fosfático*, creyendo que era un ácido particular, y en ella ha demostrado Salzer que existe el ácido hipofosfórico.

Como se prepara mejor el ácido fosforoso, es por la acción del agua sobre el tricloruro o el tribromuro de fósforo a baja temperatura: $Cl_3P + 3H_2O = 3ClH + PO_3H_3$.

Su anhídrido con mucha agua también lo produce, pero si el agua es escasa, origina el *ácido metafosforoso* PO_2H, el cual es un cuerpo cristalino fusible a 80° que se produce también por oxidación lenta de la fosfamina y que se transforma con facilidad por el vapor acuoso en el PO_3H_3.

371. Fosfitos. — $(PO_3H)M'_2$.—Resultan de la sustitución de los dos o de uno de los átomos de hidrógeno básico del ácido fosforoso por los metales; hay, por lo tanto, fosfitos *neutros* o *bimetálicos* $(PO_3H)M'_2$ y *ácidos* o *monometálicos* $(PO_3H)HM'$. Los neutros son poco solubles en agua, excepto los alcalinos; los ácidos son más solubles; el calor les descomponen 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 ácido fosforoso y los insolubles por precipitación.

Se caracterizan porque desprenden hidrógeno o fosfamina cuando se les calienta; dan precipitados blancos con el *agua de cal*, con el *cloruro mercúrico* y con el *acetato de plomo*.

372. Acido hipofosfórico.—$P_2O_6H_4$.—Demostrada su existencia por Salzer en el líquido resultante de la oxidación lenta del fósforo en presencia del agua. Se presenta en cristales diminutos muy higroscópicos; fusibles a +70°, y a mayor temperatura se transforma en los ácidos fosforoso y metafosfórico. Con el agua da un monohidrato $(P_2O_6H_4,H_2O)$, que cristaliza en cubos, y un bihidrato $(P_2O_6H_4,2H_2O)$, que lo hace en tablas prismáticas, muy delicuescentes; es tetrabásico; puede considerarse como constituído por una molécula de ácido fosforoso y otra de ácido fosfórico, con eliminación de una de agua. Se prepara tratando por acetato sódico el líquido obtenido por la oxidación del fósforo para formar hipofosfato ácido de sodio $(P_2O_6H_2Na_2)$ poco soluble, que tratado por cloruro bárico se transforma en hipofosfato bárico, que se descompone por ácido sulfúrico. Los *hipofosfatos*, que pueden ser *tetra*, *tri*, *bi* y *mono-metálicos*, son poco importantes.

373. Anhidrido fosfórico *o penta-óxido de fósforo.*— P_2O_5. — Corresponde al anhidrido nítrico N_2O_5. Se presenta en copos blancos como la nieve, inodoros si no contienen nada de anhidrido fosforoso. Este cuerpo está constituído por una mezcla de dos variedades; una *amorfa* volátil al rojo vivo, y otra *cristalizada* sublimable a 250°, que se observan bien cuando se quema fósforo en un tubo por el que circula aire seco; en la porción caliente del tubo se deposita una masa vítrea amorfa; y en la porción fría un depósito formado por cristales clinorómbicos, incoloros, transparentes y muy refringentes; éste se disuelve inmediatamente en el agua, desarrollando 44,58 calorías; la variedad pulverulenta sólo desarrolla 41,32 calorías, y se transforma al echarle en agua en una masa gelatinosa que se disuelve lentamente. A este desarrollo de calor se debe el ruido parecido al de un

hierro candente que produce este anhidrido al echarle en agua. Es fusible al rojo y volátil a mayor temperatura. No enrojece el papel azul de tornasol si está bien seco; cuando se une al agua forma:

con una molécula el *ácido metafosfórico* $P_2O_5+H_2O=2PO_3H$
con dos „ el *ácido pirofosfórico* $P_2O_5+2H_2O=P_2O_7H_4$
con tres „ el *ácido orthofosfórico* $P_2O_5+3H_2O=2PO_4H_3$

Este cuerpo es el deshidratante más enérgico que se conoce; según Morley no deja en 4.000 litros de aire sino un milígramo de agua sin absorber.

Tratando el anhidrido fosfórico por pentacloruro de fósforo, se transforma en *oxicloruro de fósforo* o *cloruro de fosforilo* ($PhOCl_3$) que es líquido, incoloro, de olor desagradable, fumante al aire, hierve a + 110° y el agua le descompone en ácido fosfórico y ácido clorhídrico. Este cuerpo se utiliza para preparar los cloruros de algunos radicales electronegativos.

Fig. 95.
Preparacion del anhidrido fosfórico.

El anhidrido fosfórico se prepara quemando fósforo en aire o en oxígeno secos, para lo cual se coloca debajo de una campana de cristal (fig. 95), puesta sobre un plato de porcelana, una capsulita con un trozo de fósforo bien seco, al que se hace arder; la campana se llena de humos blancos, y poco a poco se van depositando sobre el plato copos blancos de anhidrido fosfórico que se recogen y guardan en frascos bien cerrados.

La operación practicada de esta manera no es contínua: se puede disponer el aparato de modo que se renueven en él constantemente el aire y el fósforo a medida que éste se va quemando.

Para ello se ajusta a la boca de un globo grande de vidrio (fig. 96), un tubo ancho B, de cuyo extremo inferior se suspende una capsulita de porcelana C, en la que se coloca el fósforo que se ha de quemar y cuando se ha consumido se hace caer más; se inflama el fósforo por medio de una varilla de hierro enrojecida en un extremo, que se introduce por el tubo B; el anhidrido se deposita en el fondo del globo, y una parte es arrastrada a un frasco F que comunica con aquél por una boca lateral D; la corriente de aire se inyecta por un fuelle unido al tubo A, donde se deseca.

Se emplea como deshidratante por la gran afinidad que tiene para el agua.

374. Acido fosfórico normal u ordinario *(ácido orthofosfórico)*.—PhO_4H_3 o $(PhO)'''$ $(OH)'_3$.—Cristaliza en prismas grandes ortorómbicos transparentes e incoloros; no tiene olor y de sabor muy ácido; su densidad es 1,88; se disuelve en agua; a 213° pierde una molécula de aquélla y se transforma en ácido pirofosfórico; al rojo pierde dos moléculas, transformándose en ácido metafosfórico; calentándole a 200° con fósforo se transforma en los ácidos fosforoso e hipofosforoso y algo de hidrógeno fosforado. Es ácido tribásico muy enérgico; sus tres átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados por los metales, produciéndose los *fosfatos ordinarios u orthofosfatos;* sin embargo, es menos disociable que los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico; su ionización se verifica gradualmente, existiendo iones PO_4H_2', PO_4H'' y PO_4'''; los primeros son los más abundantes y los últimos los que menos. Su disolución no se precipita por el cloruro bárico, por el nitrato de plata, ni por el cloruro férrico, y no coagula la albúmina.

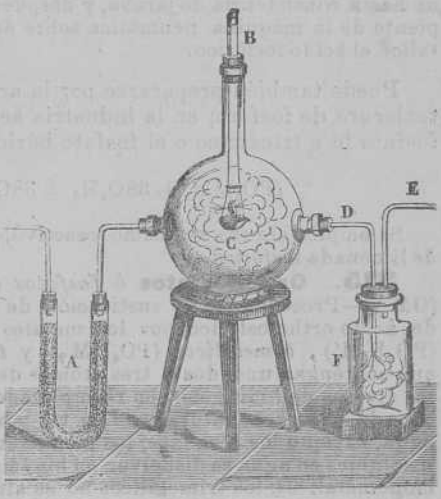


Fig. 96.—Preparación del anhidrido fosfórico.

Cuando se satura el ácido fosfórico poco a poco por una disolución alcalina, se observa que, cuando se ha sustituído el primer átomo de hidrógeno, la disolución aparece neutra ante ciertos indicadores coloreados, como la heliantina, pero ácida ante otros más sensibles; al sustituir el segundo átomo, la reacción empieza a ser alcalina ante la fenoltaleína; pero aún es ácida ante el azul Poirrier, y sólo al sustituirse el tercero es francamente alcalina (por hidrólisis) ante todos los indicadores conocidos.

Se prepara tratando el fósforo por el ácido nítrico.

Para ello se ponen en una retorta (fig. 27, pág. 114) ácido nítrico y trozos de fósforo, y mejor fósforo rojo, que se agregan poco a 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 a la retorta, repitiendo esta operación hasta que todo el fósforo se ha disuelto. La disolución se concentra en cápsula de platino hasta consistencia de jarabe, y después se la coloca debajo del recipiente de la máquina neumática sobre ácido sulfúrico, para que cristalice el ácido fosfórico.

Puede también prepararse por la acción del agua sobre el pentacloruro de fósforo; en la industria se prepara descomponiendo el fosfato bi o tricálcico o el fosfato bárico por el ácido sulfúrico.

$$(PO_4)_2Ca_3 + 3SO_4H_2 = 3SO_4Ca + 2PO_4H_3$$

Se emplea alguna vez como reactivo, y en Medicina, bajo la forma de limonada fosfórica.

375. Orthofosfatos ó *fosfatos ordinarios* $PO_4M'_3$ ó $(PO)''', (OM')_3$.—Proceden de la sustitución de todo o parte del hidrógeno del ácido orthofosfórico por los metales; pueden ser *monometálicos* (PO_4H_2M'), *bimetálicos* $(PO_4HM'_2)$ y *trimetálicos* $(PO_4M'_3)$, según que contengan uno, dos o tres átomos de metal, y también *dobles*, si los átomos de hidrógeno son reemplazados por metales diferentes. Muchos de ellos son naturales. Los tri y bimetálicos son insolubles en agua, excepto los alcalinos; los monometálicos son todos solubles; los insolubles en agua se disuelven en los ácidos, porque se transforman en monometálicos; los trimetálicos no se alteran por el calor; los bimetálicos se transforman en pirofosfatos y los monometálicos en metafosfatos. Se preparan tratando las bases o los carbonatos por ácido orthofosfórico y también por doble descomposición.

Los fostatos monometálicos solubles tienen todavía reacción ácida; los bimetálicos la presentan débilmente alcalina y fuertemente alcalina (hidrolisis) los trimetálicos; se caracterizan porque con *nitrato de plata* dan los solubles *precipitado amarillo de canario, de orthofosfato triargéntico,* soluble en amoníaco y en ácido nítrico; con *sulfato de magnesio* y *amoníaco*, precipitado cristalino de fosfato amónico-magnésico; con *molibdato amónico* disuelto en ácido nítrico (reactivo de Märcker), precipitado amarillo, que es un compuesto de ácido molíbdico y fosfato amónico ($14MoO_3$, $PO_4(NH_4)_34H_2O$), esta reacción es muy sensible; con el *cloruro férrico* dan precipitado amarillo gelatinoso, soluble en el ácido clorhídrico e insoluble en el acético; con el *acetato de urano* y amoníaco o cloruro amónico, precipitado amarillo de fosfato uránico-amónico.

376. Acido pirofosfórico ó *difosfórico*.—$P_2O_7H_4$.—Unas veces se presenta en masas vítreas blandas y otras es cristalino opaco y blanco; se disuelve en agua; el calor le descompone, separando una molécula de agua y transformándole en ácido metatosfórico; hirviendo sus disoluciones se convierten en ácido orthofosfórico. Es bastante

enérgico y tetrabásico; su disolución no precipita por el cloruro bárico ni por el nitrato de plata y no coagula la albúmina.

Se prepara calentando el ortofosfato disódico PO_4HNa_2, dos moléculas del cual sólo pueden perder una de agua, transformándose en pirofosfato sódico, que con acetato de plomo da pirofosfato de plomo, y tratando éste, puesto en suspensión en agua, por ácido sulfhídrico; se forma sulfuro de plomo insoluble, y el ácido pirofosfórico queda en disolución que se concentra en el vacío.

377. Pirofosfatos.—$P_2O_7M'_4$.—Resultan de la sustitución de todo o parte del hidrógeno del ácido por un metal o por metales diferentes, y pueden ser *mono, bi, trí ó tetrametálicos*. Los tetrametálicos son insolubles en agua, excepto los alcalinos; los otros son más o menos solubles en ella; algunos de los insolubles se disuelven en los pirofosfatos alcalinos; el calor descompone a varios, transformándoles en metafosfatos; calentados con agua pasan a 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 por dar precipitado blanco con el *cloruro de bario*: con el *nitrato de plata dan también precipitado blanco de pirofosfato argéntico*, soluble en amoníaco y en ácido nítrico.

378. Acido metafosfórico.—PO_3H o $(PO_2)'$ (OH').—Es sólido, transparente, vítreo e incristalizable; no tiene color ni olor y su sabor es ácido, muy soluble en agua y delicuescente; se volatiliza completamente al rojo; hirviéndole con agua se transforma en ácido orthotosfórico; es ácido monobásico bastante enérgico, precipita en blanco con el cloruro bárico y el nitrato argéntico y *coagula la albúmina*, por cuya propiedad se diferencia de los dos anteriores. Se prepara descomponiendo por el calor los ácidos orto y pirofosfórico, o bien el ortofosfato biamónico; se desprende amoníaco y agua, y queda ácido metafosfórico:

$$\underset{\text{fosfato biamónico.}}{PO_4H(NH_4)_2} = 2NH_3 + H_2O + \underset{\text{ácido metafosfórico.}}{PO_3H}$$

379. Metafosfatos.—PO_3M'.—Resultan de la sustitución del átomo de hidrógeno del ácido por los metales; corresponden a los nitratos. Unos cristalizan y otros son amorfos, insolubles en agua, excepto los alcalinos y el metafosfato de plomo, que se disuelve en agua hirviendo; se funden por la acción del calor; los ácidos, aun 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 dan precipitado blanco con el *cloruro de bario* y con el *nitrato de plata*.

380. Sulfuros de fósforo.—Se conocen varios compuestos de esta clase S_3P_4, S_7P_4 y $S_{10}P_4$, etc., que se obtienen, fundiendo juntos los dos elementos, pero el más importante es el *pentasulfuro* (S_5P_2), que tiene aplicaciones en química orgánica y es cristalino, de color amarillo.

Existen también clorosulfuros de fósforo Cl_3SP, seleniuros de fósforo, combinaciones ternarias de fósforo, nitrógeno e hidrógeno, y cuaternarias de fósforo, nitrógeno, oxígeno o azufre e hidrógeno.

381. Combinaciones oxigenadas y oxihidrogenadas del arsénico.—Se conocen las siguientes, que corresponden a los anhídridos nitroso y fosforoso, nítrico y fosfórico, y a los ácidos fosforoso y orthofosfórico, respectivamente:

Anhídrido arsenioso..	As_2O_3	Acido arsenioso.....	AsO_3H_3
„ arsénico...	As_2O_5	„ arsénico.....	AsO_4H_3

ANHIDRIDO ARSENIOSO.—$As_2O_3 = 197{,}92$ (198).

382. Estado en la naturaleza.—Este *trióxido de arsénico*, conocido con el nombre de *arsénico blanco* y algún otro, se encuentra en la naturaleza cristalizado, acompañando a los minerales de níquel y de cobalto.

383. Propiedades físicas.—Se presenta cristalizado y amorfo; cristaliza en octaedros regulares correspondientes al primer sistema, y en prismas rectos romboidales; es por lo tanto, dimorfo. El amorfo es transparente, o por lo menos, translúcido, incoloro o ligeramente amarillento, no tiene olor, su sabor es acre y nauseabundo, su densidad3, 74; es más soluble en agua (4 partes en 100 de agua a +13°), y en alcohol, que el cristalizado.

Esta variedad es poco estable; poco a poco se va volviendo opaco desde la superficie al centro, convirtiéndose en masas blancas opacas que se asemejan a la porcelana (anhídrido arsenioso *porcelana o porcelánico)*, cuya transformación es debida al tránsito del estado amorfo al cristalino (con desprendimiento de 2,65 calorías), puesto que dichas masas opacas están formadas por la yuxtaposición de cristales octaédricos muy diminutos. A veces esta transformación alotrópica se verifica en poco tiempo, como sucede cuando se disuelve la variedad vítrea en ácido clorhídrico hirviendo; por enfriamiento se depositan cristales octaédricos, cuya formación va acompañada de ráfagas luminosas bien perceptibles en la obscuridad, debidas al rozamiento mutuo de los cristales, fenómeno observado en otras muchas cristalizaciones y conocido con el nombre de triboluminiscencia. Esta transformación no se efectúa en el vacío, ni en el aire y otros gases bien secos, y cuando ha comenzado, se detiene si se le coloca en estas condiciones; según Wincker, se explica este hecho por la condensación de algo de humedad en la superficie del anhídrido vítreo, que disuelve una pequeña cantidad de éste, y después se separa en cristales diminutos anhidros, cediendo el agua en que se formaron a las porciones inmediatas, avanzando de esta manera la transformación. En esta modificación, que es reversible, hay cambios en la densidad y en el calórico específico, puesto que la densidad del anhídrido

arsenioso opaco es 3,699; también disminuye la solubilidad en agua (1,2 a 1,3 partes en 100 de agua a 13°) y en alcohol.

La variedad prismática se obtiene cuando la cristalización se verifica por encima de 200°; se desconoce aún el punto de transformación entre esta variedad y la octaédrica.

El calor le 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 prismas o en octaedros, según que el recipiente en que se verifica la condensación esté a unos 250° o frío; otras veces se condensa en un polvo muy fino que se llama harina o *flores de arsénico*. Determinada la densidad de su vapor, y deduciendo por ella el peso molecular, parece que la fórmula de este cuerpo debe ser As_4O_6 en vez de As_2O_3, puesto que ésta corresponde sólo a un volumen. Es uno de los casos en que no concuerdan las constantes físicas con los datos químicos.

384. Propiedades químicas.—Este cuerpo es electronegativo; se asemeja a ciertos trióxidos metálicos como los de antimonio y bismuto. Es veneno muy enérgico, 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 hidratos férrico y magnésico, preparados por precipitación. Los reductores le transforman en arsénico metálico, y con el hidrógeno forma arseniuro trihídrico; los oxidantes le hacen pasar a ácido arsénico, si actúan en presencia del agua; el ácido sulfhídrico precipita súlfido arsenioso de las disoluciones de este anhídrido; el amoníaco cáustico le disuelve; pero dejada la disolución al aire, a medida que se va desprendiendo gas amoniaco, va depositándose en cristales octaédricos.

385. Preparación. — Se prepara tostando el *mispikel* (sulfo-arseniuro de hierro) y otros arseniuros y piritas arsenicales; el arsénico se transforma en anhídrido arsenioso, que se condensa bajo la forma de polvo blanco parecido a la harina, en tubos o en cámaras convenientemente dispuestas. Se le purifica sublimándole de nuevo, y entonces se le obtiene en masas vítreas.

386. Síntesis.—Se ha determinado su composición oxidando una cantidad conocida de arsénico, y se ha deducido que su fórmula es As_2O_3. También se ha deducido de la del cloruro de arsénico, que por la acción del agua se transforma exactamente en anhídrido arsenioso y ácido clorhídrico ($2Cl_3As + 3H_2O = 6ClH + As_2O_3$).

387. Aplicaciones.—Se emplea en Química como reactivo en algunas determinaciones cuantitativas; en Medicina se prescribe como medicamento en dosis muy pequeñas; en la industria se emplea para la fabricación de flint-glass y de

algunas materias colorantes, como el verde de Scheele; se emplea también para envenenar los ratones *(piedra de mata ratones)*.

388. Acido arsenioso.—AsO_3H_3 y $As'''(OH)'_3$.—Se forma cuando el anhídrido se disuelve en agua, y es al que debe dicha disolución las propiedades de enrojecer la tintura azul de tornasol, de neutralizar los álcalis cáusticos y descomponer los carbonatos por la ebullición; es reductor porque tiende a pasar a ácido arsénico, y esto explica algunas de sus reacciones. No se le ha obtenido aislado, cuando se concentran sus disoluciones se descompone, depositándose cristales de anhídrido arsenioso. Más conocidos son sus derivados los arsenitos, que comprueban la existencia de este ácido.

389. Arsenitos.—$AsO_3M'_3$.—Resultan de la sustitución del hidrógeno del ácido arsenioso por los metales; pueden ser *trimetálicos* ($AsO_3M'_3$), *bimetálicos* ($AsO_3HM'_2$) y *monometálicos* (AsO_3H_2M'). Insolubles en agua excepto los de los metales alcalinos, los monometálicos son todos solubles; se descomponen por el calor, unos en anhídrido arsenioso y óxido metálico, otros se transforman en arseniatos, y alguno (el de plata) deja el metal libre. Se preparan los alcalinos tratando los álcalis por anhídrido arsenioso; los demás por precipitación.

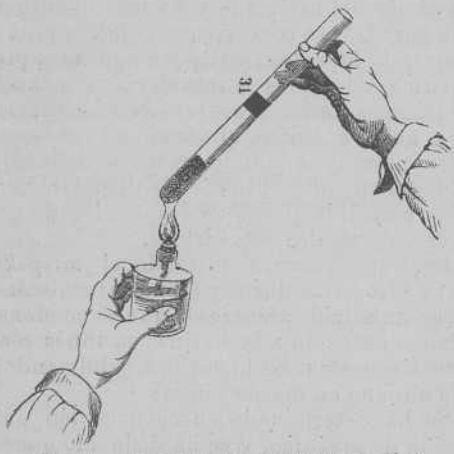


Fig. 97.—Reducción del anhidrido arsenioso.

Se caracterizan porque sus disoluciones dan con el *gas sulfhídrico* precipitado amarillo de súlfido arsenioso; con el *nitrato argéntico amoniacal* le dan también amarillo, de arsenito de plata, con el *sulfato cúprico* forman precipitado verde de arsenito de cobre, que se conoce con el nombre de verde de Scheele. Calentados en un tubo estrecho (figura 97) con un cuerpo reductor, como el carbón, dejan desprender arsénico metálico cristalizado, que forma anillos negros en el tubo de vidrio.

390. Anhídrico arsénico *o penta-óxido de arsénico.*—As_2O_5. Es sólido, amorfo, blanco, se disuelve lentamente en agua y al rojo se descompone en anhídrido arsenioso y oxígeno; no da reacción ácida con el papel azul de tornasol; los cuerpos reductores le transforman

en anhídrido 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 a la temperatura del rojo obscuro.

$$2AsO_4H_3 - 3H_2O = As_2O_5$$

391. Acido arsénico.—AsO_4H_3 o $(AsO)'''(OH)'_3$.—Se le llama también *ácido ortho-arsénico*, por analogía con el ácido orthofosfórico $(PhO_4H)_3$; cristaliza en prismas trasparentes, incoloros, de sabor metálico muy cáustico y solubles en agua; a 150° pierde una molécula de ésta, transformándose en ácido *piro-arsénico* ($As_2O_7H_4$) análogo al pirofosfórico ($P_2O_7H_4$); a 200° pierde otra y se transforma en *ácido meta-arsénico* (AsO_3H), correspondiente al metafosfórico (PO_3H); por último, á 300° pierde la última molécula de agua, quedando reducido a anhídrido arsénico.

Es ácido tribásico enérgico, enrojece fuertemente las tinturas azules vegetales; muy venenoso, hasta su disolución concentrada, cuando se la coloca sobre la piel, produce ampollas, que después originan úlceras muy dolorosas y de difícil curación.

Se prepara oxidando el anhidrido arsenioso por ácido nítrico o agua regia; la reacción es muy viva: se evapora el líquido hasta sequedad, se disuelve el residuo en agua destilada, y se evapora nuevamente la disolución hasta consistencia de jarabe; dejándola después en atmósfera seca, cristaliza el ácido arsénico.

Se emplea en la estampación de algunos tejidos y para preparar ciertos colores derivados de la anilina, como el rojo de anilina.

392. Arseniatos.—$AsO_4M'_3$.—Pueden ser, como los fosfatos correspondientes, *tri*, *bi* y *monometálicos*. Insolubles en agua excepto los de los metales alcalinos, los monometálicos (arseniatos ácidos) son todos solubles; los bimetálicos de bario, estroncio y calcio se disuelven en presencia de las sales amónicas; los 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 dan con el *nitrato de plata*, precipitado de arseniato de plata, de color rojo de ladrillo, soluble en amoniaco y en ácido nítrico; con *sulfato de cobre* dan precipitado de color azul pálido, con *sulfato de magnesio*, *cloruro amónico* y *amoniaco* forman el arseniato amónico-magnésico, cristalino, insoluble, e isomorfo con el fosfato amónico-magnésico. Dan precipitado amarillo como los fosfatos, por el molibdato amónico y por el acetato de urano.

393. Combinaciones del arsénico con el azufre, selenio y telurio.—Se conocen el *bisulfuro* (As_2S_2), el *trisulfuro* (As_2S_3) y el *pentasulfuro* (As_2S_5) de *arsénico;* estos dos últimos corresponden a los anhidridos arsenioso y arsénico. Se ha indicado la existencia de dos *seleniuros* (As_2Se_3 y As_2Se_6?), y de dos *telururos* (As_2Te_3 y As_2Te_5) de *arsénico*, muy poco importantes.

394. Bisulfuro de arsénico *(rejalgar, sandaraca, súlfido hipo-arsenioso)*.—S_2As_2.—Se encuentra en la naturaleza; cristaliza en prismas romboidales oblicuos, algo transparentes, de color rojo rubí de aspecto resinoso, inodoro e insípido; su densidad es 3,4 a 3,6; no se disuelve en agua; el calor le funde primero, y después le volatiliza. Se une a los sulfuros básicos, formando *hiposulfo-arsenitos;* es menos tóxico que el anhidrido arsenioso; arde en el oxígeno con llama azulada, transformándose en los anhidridos sulfuroso y arsenioso; el ácido nítrico y el agua regia le transforman en los ácidos arsénico y sulfúrico; fundido con un nitrato forma una mezcla de arseniato y sulfato. Se prepara fundiendo en crisol arsénico metálico y azufre o trisulfuro de arsénico. Se emplea en pintura y en la pirotecnia.

395. Trisulfuro de arsénico *(oropimente, súlfido arsenioso, anhidrido sulfo-arsenioso)*.—S_3As_2.—Existe en la naturaleza; cristaliza en prismas como los del rejalgar, y otras veces en escamas pequeñas; es lustroso y de color amarillo de oro, no tiene olor ni sabor, su densidad, 3,4 a 3,6; es insoluble en agua: sin embargo, recién obtenido por precipitación se disuelve algo en agua hirviendo; se funde y se volatiliza sin descomponerse.

Es también electro negativo (súlfido), se combina con los sulfuros básicos y forman sulfosales, que reciben el nombre de *sulfo-arsenitos*, de constitución análoga a los arsenitos. Cuando se le calienta en el aire, arde con llama azul pálida; es venenoso, aunque no tanto como el anhidrido arsenioso; el ácido nítrico y el agua regia actúan sobre el trisulfuro de arsénico como sobre el rejalgar; el amoníaco le disuelve formándose sulfo-arsenito amónico.

Se prepara fundiendo una mezcla de anhidrido arsenioso y azufre, ambos en polvo; o precipitando por hidrógeno sulfurado la disolución de anhidrido arsenioso o de un arsenito, en ácido clorhídrico.

396. Pentasulfuro de arsénico *(súlfido arsénico, anhidrido sulfo arsénico)*.—S_5As_2.—No se le ha encontrado en la naturaleza. Es amorfo, amarillo, insoluble en agua, fusible y volátil; forma *sulfo-arseniato* con los sulfuros básicos, y funciona en las reacciones de manera análoga que el anterior. Se prepara fundiendo el trisulfuro con azufre o el precipitado que se forma cuando se trata por hidrógeno sulfurado una disolución ácida y caliente de ácido arsénico.

397. Combinaciones oxigenadas y oxihidrogenadas del antimonio.—Se conocen los siguientes óxidos de antimonio:

anhidrido antimonioso o *trióxido* de antimonio.....	Sb_2O_3
peróxido de antimonio o *tetra-óxido* „	Sb_2O_4
anhidrido antimónico o *penta-óxido* „	Sb_2O_5

El primero corresponde a los anhidridos nitroso, fosforoso y arse-

nioso, y el tercero al nítrico, fosfórico y arsénico, formando como éstos los ácidos correspondientes. El segundo corresponde al peróxido de nitrógeno (N_2O_4). Los compuestos oxihidrogenados de este elemento son según se verá de fórmulas semejantes a los de fósforo y arsénico.

398. Anhidrido antimonioso *(sexquióxido de antimonio).*—Sb_2O_3.—Se encuentra formando los minerales denominados *senarmontita* y *valentinita*. Cristaliza en prismas rectos rombales *(valentinita)* y en octaedros *(senarmontita)*, siendo isodimorfo con el anhídrido arsenioso; blanco nacarado, a veces con tinte amarillento, sobre todo calentándole; se disuelve muy poco en agua; al rojo se funde, y a 1560° se volatiliza, condensándose su vapor en cristales prismáticos que se entrecruzan unos con otros y tienen brillo argentico *(flores argentinas de antimonio)*. Cuando actúa sobre las bases poderosas funciona como el anhídrido de un ácido débil, formando los *antimonitos*, y como un óxido básico con los ácidos enérgicos, originando las *sales de antimonio;* los reductores le transforman en antimonio metálico, y el hidrógeno en antimoniuro trihídrico; los oxidantes le convierten en tetraóxido de antimonio o en anhídrido antimónico; por esta razón, cuando se le calienta en contacto del aire, arde como la yesca, transformándose en aquel óxido; el agua se combina con él, pero no forma el ácido antimonioso normal (SbO_3H_3), que no se conoce, sino el *meta antimonioso* (SbO_2H); es poco soluble en ácido nítrico, se disuelve en el clorhídrico, en el tartárico y en el crémor tártaro.

Se prepara calcinando el antimonio metálico en un crisol, al que tenga acceso el aire, para que se oxide el metal, y los vapores del óxido se condensan en las paredes de aquél, formando las flores argentinas de antimonio. Se prepara también vertiendo una disolución de tricloruro de antimonio sobre otra hirviendo de carbonato sódico y oxidando el antimonio por el ácido nítrico diluído.

Se emplea en Medicina.

399. Acido meta-antimonioso.—SbO_2H. — Corresponde al nitroso (NO_2H); pierde con facilidad una molécula de agua, transformándose en anhídrido. Se prepara tratando la disolución de tricloruro de antimonio por otra que esté fría de carbonato de sodio. Reacciona sobre las bases, formando los *meta-antimonitos* (SbO_2M'), que son sales muy poco importantes. Puede considerarse derivado del ácido antimonioso normal, SbO_3H_3, por pérdida de una molécula de agua.

400. Acido antimonioso.—SbO_3H_3.—Acido poco estable, que se transforma con facilidad en el anterior y que se obtiene descomponiendo por el ácido nítrico o sulfúrico el tartrato antimónico potásico.

401. Tetra-óxido de antimonio (*antimoniato de antimoni-*

lo).—Sb_2O_4.—Existe natural, formando el mineral denominado *cervantita*. Es blanco, ligeramente amarillento, cuyo color se hace más intenso por el calor; insoluble en agua, el calor no le funde; 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; $Sb_2O_4 + H_2O = Sb_2O_5H_2$.

Puede considerarse como el meta-antimoniato de un radical, SbO (antimonilo), SbO_3 (SbO), cuyo radical funciona como un cuerpo simple monovalente.

Se prepara calcinando el anhídrido antimonioso o el antimónico en contacto del aire; el primero toma un átomo de oxígeno, el segundo le desprende, transformándose ambos en tetra-óxido.

402. Anhidrido antimónico.—Sb_2O_5.—Es sólido, blanco, ligeramente amarillento; no se disuelve en agua ni en los ácidos; el calor le descompone, convirtiéndole en tetra-óxido. Se prepara calcinando el ácido meta-antimónico SbO_3H.

403. Acidos antimónicos y antimoniatos.—Se conocen el ácido *meta antimónico* (SbO_3H), correspondiente a los ácidos nítrico (NO_3H), y metafosfórico (PO_3H), y que se llama también ácido monoantimónico y antimónico ordinario; el ($Sb_2O_7H_4$), correspondiente al pirofosfórico ($P_2O_7H_4$), y que por esta razón recibe también el nombre de *piro antimónico;* el *ácido ortho-antimónico* (SbO_4H_3), es muy inestable.

El ácido *meta-antimónico* es blanco pulverulento, suave al tacto, muy poco soluble en agua, a la que da reacción ácida; el calor le transforma en anhídrido antimónico; los ácidos no le disuelven y con las bases forma los meta-antimoniatos. Se prepara tratando el antimonio en polvo por ácido nítrico con un poco de clorhídrico.

El ácido *piro-antimónico* es también un polvo blanco, insoluble en agua y en los ácidos, que por el calor se transforma primero en ácido metantimónico y después en el anhídrido; con las bases forma *piroantimoniatos*. Se prepara descomponiendo un piroantimoniato por un ácido o el pentacloruro de antimonio por agua. Es muy inestable, transformándose espontáneamente en ácido metantimónico.

El ácido ortho-antimónico se obtiene añadiendo agua gota a gota al pentacloruro de antimonio; es sólido blanco que en seguida se deshidrata, transformándose en SbO_3H.

Los *antimoniatos* corresponden algunos a la fórmula SbO_4H_3, y son verdaderos ortho-antimoniatos; otros se derivan de los ácidos metantimónico y piro-antimónico, Son poco solubles en agua, siéndolo menos el de sodio que el de potasio.

404. Oxisales de antimonio.—El sesquióxido de antimonio neutraliza los ácidos, formando las sales correspondientes; para explicar la constitución de algunas de éstas, que difiere de las de otras análogas, se ha admitido que existe en ellas el *radical antimonilo* $(SbO)'$, monovalente 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 *sulfo neutro de antimonio* $(SO_4)_3Sb_2'''$ cristaliza en agujas pequeñas de color blanco, soluble en exceso, 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 cristalesde trisulfato de antimonio.

El *nitrato de antimonio* $[^2NO_3(SbO')), Sb_2O_3] = N_2O_7(SbO)_4'$, resulta de la acción del ácido nítrico sobre el hidrato antimonioso; el agua le descomp ne, pasando primero a *nitrato básico* y separándose, por último, todo el ácido nítrico del óxido de antimonio.

El *fosfato de antimonio* cristaliza en prismas 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 fosfato de antimonio, al que se atribuye la fórmula PhO_4Sb'''.

Caracteres 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* o la *sosa* precipitado blanco, soluble en exceso de reactivo y en el ácido tartárico.

405. Trisulfuro de antimonio.—S_3Sb_2.—Constituye el mineral llamado *estibina* ó *antimonio gris*. 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 naranja; su densidad 4,62; es muy frágil, pudiéndosele reducir a polvo con facilidad; el calor le funde antes del rojo; al rojo blanco se volatiliza sin descomponerse.

Forma con los sulfuros electro positivos, sulfuros dobles o sulfosales *(sulfo-antimonitos)* (SbS_3M_3): por esta razón se disuelve el trisulfuro de antimonio, mejor el hidratado, en los sulfuros alcalinos; hecho que se utiliza en análisis química. Calcinado en contacto del aire, parte de su azufre se quema y se produce óxido de antimonio, que con el sulfuro no descompuesto forma un *oxisulfuro de antimonio* fusible, que al solidificarse toma aspecto vítreo *(vidrio de antimonio)* algo traslúcido, más o 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 sulfhídrico.

Se puede preparar fundiendo antimonio metálico ó un óxido de antimonio con azufre; generalmente lo que se hace es purificar la estibina natural, fundiéndola para separar la ganga, constituyendo entonces el *antimonio crudo*. Haciendo pasar corriente de hidrógeno sulfurado por la disolución de óxido de antimonio en ácido clorhídrico o en otro ácido, el sulfuro de antimonio que se precipita tiene color anaranjado.

Es 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 mezcladas cantidades variables de antimonito y algo de sulfuro de sodio.

406. Pentasulfuro de antimonio *(persulfuro de antimonio)*.—S_5Sb_2.—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 parte de su azufre, quedando reducido a 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 ácido dejan precipitar un polvo amorfo anaranjado *(azufre dorado de antimonio)*, que es considerado como un pentasulfuro de este metal; también se considera como tal el precipitado que forma el gas sulfhídrico en la disolución de pentacloruro de antimonio en el ácido tartárico. Arde con llama en el aire.

407. Seleniuros y telururos de antimonio.—Existen un *triseleniuro* (Se_3Sb_2) y dos telururos (Te_2Sb_2) y (Te_3Sb_2), que son como aleaciones de telurio y antimonio.

408. Combinaciones anfigenadas y oxihidrogenadas del boro.—El boro forma con el oxígeno el *anhídrido bórico*, que reaccionando con el agua origina los *ácidos metabórico* y *bórico;* con el azufre forma el *trisulfuro de boro.*

409. Anhídrido bórico o *trióxido de boro*.—B_2O_3.—Es sólido, amorfo, incoloro, transparente como el vidrio, pero pronto pierde lo transparencia, tomando el aspecto de cristal cuajado; su densidad 1,8; al rojo obscuro se pone pastoso, a 577° se convierte en un líquido flúido y al calor de los hornos donde se cuece la porcelana se volatiliza sin descomponerse; el aire húmedo le hace perder su transparencia, transformándole en *ácido metabórico* (BO_2H); el agua se combina con él, formando *ácido bórico*; en esta combinación se producen 12,6 calorías:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2BO_3H_3.$$

Se prepara deshidratando el ácido bórico por el calor, en crisol de platino; la masa fundida se vierte en cápsula de plata y se guarda en frascos bien cerrados para evitar que se hidraten.

410. Aplicaciones.—Se emplea en análisis química como fundente y para el reconocimiento de algunos óxidos metálicos por vía seca, fundándose en la propiedad que tiene de disolverlos, dando vidrios de colores diversos y característicos. Ebelmen utilizó la cualidad de ser volátil al rojo blanco para obtener artificial-

mente algunos minerales, como el corindon y el rubí espinela (pág. 11). Sainte-Claire Deville y Carón han obtenido muchas piedras preciosas artificialmente, haciendo reaccionar a temperatura elevada ciertos fluoruros metálicos volátiles, sobre el anhídrido bórico.

ACIDO BORICO.—BO_3H_3 o $B'''(OH)'_3$.

411. Historia y sinonimia.—Descubierto por Homberg en 1702, recibió el nombre de *sal sedativa de Homberg* y después el de *ácido borácico*.

412. Estado en la naturaleza. — Se le encuentra en los cráteres de algunos volcanes y en disolución en el agua de los *lagoni* de Toscana, procedente de la descomposición del sulfuro de boro (Dumas) o del nitruro de boro (Wöhler, Deville y Warrington) por el agua, dando el primero ácidos bórico y sulfhídrico, y el segundo ácido bórico y amoníaco; algunos lagos de la India contienen borato sódico; existen otros boratos naturales, como el de calcio, el de magnesio, etc.

413. Propiedades.—Cristaliza en escamas pequeñas, blancas y suaves al tacto; no tiene olor; sabor ligeramente ácido; su densidad 1,43; es algo soluble en agua (una parte en 25 de agua a +14°) más en la caliente; se disuelve en alcohol, al que comunica la propiedad de arder con llama verde, carácter que sirve para reconocer el ácido bórico. A 100° pierde agua y se transforma en *ácido metabórico* (BO_2H); a 140° este ácido pierde más agua, transformándose en *ácido tetrabórico* ($B_4O_7H_2$); al rojo la pierde toda, convirtiéndose en *anhídrido bórico*, fenómeno que se efectúa con aumento considerable de volumen. Todos estos cuerpos, reaccionando con el agua, regeneran el ácido bórico. Es tribásico y poco enérgico; sus disoluciones enrojecen débilmente la tintura azul de tornasol a 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 a los ácidos enérgicos de sus combinaciones, por su mayor fijeza, pero a la ordinaria le desalojan los ácidos débiles.

414. Preparación.—Se prepara puro en los laboratorios tratando la disolución hecha en caliente de borato sódico por ácido clorhídrico; se forma cloruro sódico, y el ácido bórico, poco soluble en agua, se va depositando en forma de escamas nacaradas, que se purifican por nuevas cristalizaciones.

Extracción.— La mayor parte del ácido bórico que hoy se utiliza, procede de Toscana, donde existen localidades en cuyo suelo hay gran número de grietas o aberturas, por las que están saliendo constantemente columnas de gases y vapores, que reciben el nombre de *suffioni* cuya temperatura es de unos 100°.

El principio en que se funda esta explotación, es bien sencillo; condensacion de los productos volátiles de los suffioni y evaporación de las disoluciones hasta que el ácido bórico cristalice. Para realizarle en la práctica han tenido que vencerse bastantes dificultades; se hacen unos estanques o depósitos circulares de mampostería a diversas alturas (fig. 98), que comunican unos con otros por medio de canales de desagüe, cuidando que a su fondo aboquen suffioni de los más importantes; el más alto se alimenta con agua de algún manantial inmediato, los demás se van llenando sucesivamente con la del primero, que cada vez va conteniendo más ácido bórico; los gases y vapores de los suffioni borbotean a través del agua de los depósitos, que se va cargando de ácido bórico, y cuando tienen una concentración suficiente (1°5,B.é), se la hace pasar a depósitos en los que por el reposo sedimentan las substancias térreas que tiene en suspensión; después se la concentra, valiéndose del calor de algunos suffioni que no pueden utilizarse para extraer el ácido bórico, hasta que marca en caliente unos 11°B.é, y se la vierte en cristalizadores; se escurren los cristales, y por último, se desecan en estufas calentadas por medio de otros suffioni. El ácido bórico así obtenido contiene de un 18 a un 24 % de impureza.

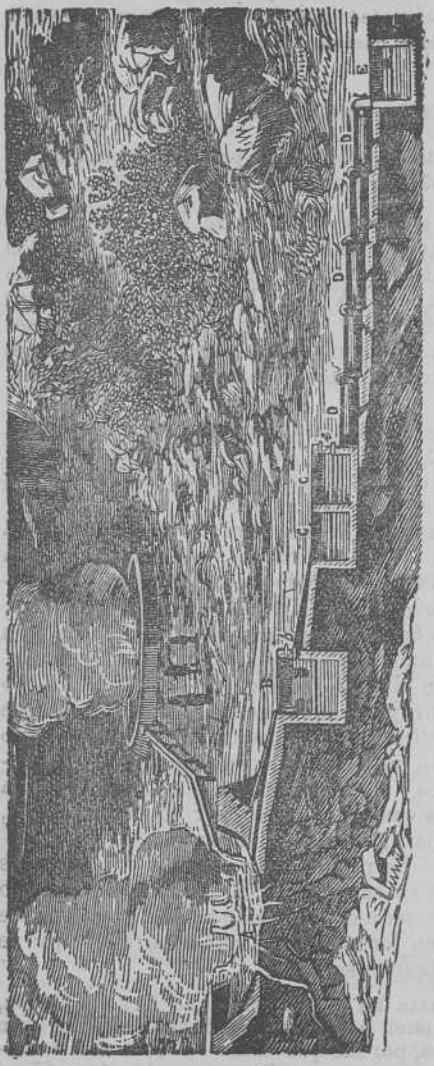


Fig. 98.—Extracción del ácido bórico.

Hoy día se preparan también grandes cantidades de ácido bórico, en competencia con el de Toscana, descomponiendo la *boracita* ($B_8O_{15}Mg_3.Cl_2Mg$), abundante en las salinas de Stassfurt por el ácido clorhídrico y dejando cristalizar las disoluciones calientes.

415. Aplicaciones.—Se emplea para preparar el borato sódico (borax) en Medicina como antiséptico, en Farmacia se utiliza el ácido bórico puro para preparar el cremor tártaro 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, a fin de que la ceniza que producen aquéllas al quemarse, forme un vidrio fusible, que cae en gotas y evita la formación de pábilo.

Su poder antiséptico débil, pero eficaz, ha hecho que se utilice abusivamente en la conservación de substancias alimenticias, incluso la leche.

La producción de ácido bórico en Italia en 1915 era de unas 1.300 toneladas anuales; los Estados Unidos producían en 1910 unas 3.000 toneladas.

416. Boratos.—$BO_3M'_3$ $B_4O_7M'_2$—Se derivan de la sustitución del hidrógeno del ácido bórico o del tetrabórico por los metales. Son insolubles en agua, excepto los alcalinos, y aun estos son pocos solubles y cristalizan en el sistema cúbico; se funden y toman al solidificarse aspecto vítreo; cuando están fundidos disuelven algunos óxidos metálicos los alcalinos dan reacción básica con los papeles reactivos. Se preparan haciendo reaccionar directamente el ácido sobre los hidratos o los carbonatos y los insolubles por doble descomposición. Se caracterizan, porque tratados por ácidos sulfúrico y alcohol, dan a la llama de éste el color verde característico del ácido bórico. Algunos se emplean como fundentes.

417. Acido perbórico.—BO_3H.—Su fórmula ha sido muy discutida, y se supone ser $HO-B<\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$; sus sales los *perboratos* son muy importantes por la facilidad con que desprenden oxígeno, y de aquí que se utilicen para preparar agua oxigenada (pág. 169), para el blanqueo, la desinfección, etc. Se preparan estas tratando el ácido bórico o los boratos por el bióxido de sodio o el H_2O_2 y precipitando después por el alcohol.

418. Sulfuro de boro.—S_3B_2.—Este cuerpo se desprende en las erupciones volcánicas y de ciertos terrenos inmediatos a los volcanes en actividad. Cristaliza en agujas parecidas a las hebras de seda blanca; tiene olor fétido irritante; el calor le volatiliza y se sublima fácilmente; el agua le descompone en ácido bórico e hidrógeno sulfurado: $S_3B_2 + 6H_2O = 2BO_3 + 3SH_2$.

Se prepara haciendo actuar el vapor de azufre sobre boro amorfo a temperatura elevada, o haciendo pasar vapor de sulfuro

de carbono sobre una mezcla de anhidrido bórico y de carbón, contenida en un tubo de porcelana al rojo.

$$2B_2O_3 + 3C + 3S_2C = 6CO + 2S_3B_2$$

anhidrido bórico. sulfuro de carbono. óxido carbónico. sulfuro de boro.

419. Nitruro de boro.—NB.—Se presenta en polvo, muy ligero, blanco, suave al tacto; introducido en las llamas las da color blanco verdoso muy intenso; el agua le descompone en ácido bórico y amoníaco. Se prepara quemando el boro en nitrógeno (**252**) o calcinando una mezcla de bórax seco y sal amoníaco.

QUINTA FAMILIA

420. Metaloides tetravalentes.—Son el *carbono* y *silicio* a los que podrían agregarse algunos elementos que se incluyen entre los metales, por las analogías existentes entre ciertos compuestos. Tienen un poder de combinación igual á *cuatro*, es decir, que un átomo de estos cuerpos se puede combinar con cuatro de hidrógeno o de otro cuerpo monodínamo.

Los compuestos que forman los elementos tetradínamos con los de las familias anteriores constituyen series, de las que las correspondientes al carbono son muy numerosas e importantes, y la mayor parte de ellas se estudian en la Química orgánica.

CARBONO.—C.=12.

421. Historia.—El carbón es conocido desde la más remota antigüedad; 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, al elemento químico de todos los carbones.

422. Estado en la naturaleza.—Es uno de los cuerpos más repartidos en la naturaleza, existiendo ya libre, ya mezclado con otras substancias, ya formando numerosas combinaciones inorgánicas como el anhidrido carbónico del aire y los carbonatos naturales, y orgánicas; todas las substancias orgánicas contienen carbono.

423. Variedades de carbones.—Siendo bastante numerosas, se las ha clasificado atendiendo a su forma, a su origen y a otros caracteres. Por su forma se dividen en *cristalizados* (diamante y grafito), y *amorfos* (los carbones fósiles y los artificiales). Por su origen, en *naturales* (diamante, grafito y los carbones fósiles, que son la antracita, hulla, lignito y turba), y *artificiales* (cok, carbón de retortas, negro de humo, carbón de azúcar, de maderas, negro animal, etc.). Todas estas variedades son grados dife-

rentes de la condensación o polimerización del elemento químico carbono con desprendimiento de notables cantidades de calor.

424. Propiedades del carbono.—El carbono no funde ni a 3500°; sin embargo Lummer, ha conseguido fundirlo en 1913 calentándolo en el arco eléctrico a presión reducida: a la presión de 50 o 60 cm. de mercurio comienza a hervir y menos de 40 está perfectamente líquido; las gotas parecen tomar un aspecto anguloso (¿diamante?) y a la presión de 10 cm. cesa la ebullición y se transforma en grafito.

Las diversas formas alotrópicas del carbono no difieren entre sí, sino por la cantidad distinta de energía interna, según se deduce del estudio de la distinta cantidad de calor que se produce en su combustión. De los estudios de Bragg acerca de la constitución de los cristales, se deduce que en el diamante los átomos de carbono se hallan unidos entre sí, de modo que cada uno ocupa el centro de un tetraedro regular en cuyos vértices hay otros 4 átomos de su vez centros de otros tetraedros: es decir, en forma que da realidad a la hipótesis estereoquímica (pág. 52), en tanto que el grafito tiene los átomos formando exágonos regulares y planos situados a modo de estratos; cada grupo de ellos sobre otro grupo y siempre guardando entre sí estos grupos de átomos estratificados la misma distancia; el carbono amorfo parece poseer una estructura grafítica, y de ésta parece posible pasar a la diamantina por un efecto de presión.

Es propiedad notable de algunas variedades de carbón el poder absorbente que tienen para muchas substancias gaseosas, líquidas y sólidas, poder que se manifiesta en el carbón poroso, y que Chevreul atribuyó a una especie de afinidad *capilar* de este cuerpo para aquellas substancias, y la comparó a la que tienen las materias tintóreas con las fibras textiles; esto explica la propiedad *desinfectante* y *descolorante* de ciertos carbones, y deben tenerse muy en cuenta en alguna de las aplicaciones que se hacen de estos cuerpos.

Los átomos de carbono tienen la propiedad de combinarse unos con otros formando moléculas más o menos complejas, y esto explica la formación de numerosos compuestos, sobre todo orgánicos. El carbono es reductor a temperaturas elevadas, porque se combina con el oxígeno para formar óxido o anhidrido carbónico; es combustible, permaneciendo incandescente mientras se está combinando con el oxígeno, en cuyo gas puro arde con mucha intensidad (**143**); algunas substancias oxigenadas, como los cloratos, mezcladas con carbón, detonan por el choque; se combina con el azufre a temperaturas altas, formando sulfuro de carbono; descompone el agua a temperaturas elevadas, produciendo hidró-

geno, 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.

425. Carbono cristalizado: *Diamante.*—Es el carbono más puro que existe libre en la naturaleza; se le confundió con el cristal de roca, y después se creyó que era una resina fósil; su nombre está tomado del griego, y quiere decir *indomable.* Se halla en la naturaleza en los terrenos antiguos de acarreo, mezclado con otros minerales: la isla de Borneo, Siberia, el Brasil y el Cabo de

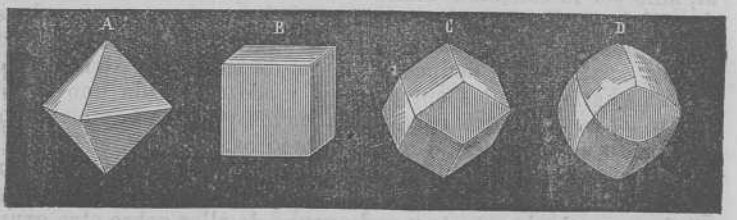


Fig 99.—Cristales de diamante.

Buena Esperanza, son las localidades en que más abundan los diamantes. Cristaliza en octaedros o en poliedros de 12, de 24 o de 36 caras (fig. 99) y sus aristas son curvas; es incoloro; algunos son azules, verdes, rosas, amarillos, pardos o negros, debido a substancias extrañas; su densidad es 3,50; es el cuerpo más duro que se conoce (en el horno eléctrico se obtienen hoy algunos cuerpos de dureza que iguala a la de algunos diamantes, tales como el boruro de aluminio (boro cristalizado), el boruro de carbono y el carbo siliciuro de titanio); esta dureza es variable, siendo el más duro de todos el diamante negro y el llamado *boort* que no puede ser tallado; es muy frágil, pudiéndosele pulverizar. Es mal conductor del calor; sometido a la temperatura del arco eléctrico, se transforma en grafito; refracta la luz y la dispersa de una manera notable; es mal conductor de la electricidad, y se electriza positivamente por frotamiento.

Sometido a la acción de los agentes químicos más enérgicos, por regla general no se altera; una atmósfera de hidrógeno puro y seco hace perder algo el color amarillo a los diamantes que se enrojecen en ella; por cima de 700° arde en el oxígeno y en el aire, hecho que sospechó en 1612 Boecio de Boot y demostró Lavoisier en 1864; en esta combustión se producen 3,69 gramos de anhidrido carbónico por cada gramo de diamante, o, lo que es

lo mismo, 44 gramos por cada 12 gramos de diamante. Es atacado por los carbonatos alcalinos fundidos, desprendiéndose óxido de carbono.

Moissan ha conseguido, después de repetidos experimentos, obtener el diamante artificial valiéndose de las temperaturas elevadísimas (3500°) que pueden alcanzarse en el horno eléctrico y de fuertes presiones, para lo cual ha hecho disolver carbón en metales fundidos en dicho horno (hierro, plata y otros), ha enfriado bruscamente la masa metálica, a fin de que, solidificándose la costra exterior en un espesor suficiente, la masa interior, aún líquida, sufra la gran presión producida por el aumento de volumen que experimenta el metal líquido al pasar al estado sólido. Tratando después la masa metálica por diferentes reactivos, cuyo objeto es disolver el metal y atacar al silicio y a la sílice, al grafito y demás substancias que puede contener, quedan como residuos diamantes microscópicos, negros unos y transparentes otros, iguales a los naturales.

El diamante tiene aplicaciones por ser la piedra preciosa más estimada, estimación que depende de su tamaño y de su talla, que se practica con su mismo polvo y se efectúa por el procedimiento ideado en 1476 por Luis de Berquen; separadas las partes exteriores del diamante en bruto, utilizando la propiedad que tiene de dejarse esfoliar en capas paralelas a las caras del octaedro, se le va desgastando sobre una plataforma de acero, animada de un movimiento de rotación muy rápido, cuya superficie está cubierta de polvo de diamante impregnado de aceite, procedente de pulverizar los diamantes que no sirven para ser tallados o de los residuos de la esfoliación de los que se van a tallar. Se les da una forma que depende de las condiciones del diamante, y reciben el nombre de *brillantes*, diamantes *rosas* y diamantes *tablas*, según que sean bastante gruesos y susceptibles de poder quedar al descubierto toda su superficie, o que sean de poco espesor y no haya de quedar al exterior más que una parte de él, única en la que se tallan facetas. El precio de los diamantes es muy elevado, depende de su peso, que se mide por *quilates* (el quilate equivale a 05 miligramos; el de los que sirven para ser tallados vale generalmente de 48 a 50 pesetas, y solamente 36 el de los que no sirven para la talla; este precio aumenta en razón directa del cuadrado del número de quilates y teniendo en cuenta que los diamantes pierden por la talla una mitad próximamente de su peso, viene a resultar que cada diamante de un quilate tallado cuesta de 192 a 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 denominado *Primero*, descubierto en el Transvaal en 1905 y ofrecido por los *Boers* al Rey de Inglaterra que pesaba en bruto 3032 quilates (621,54 g.); después de tallado en varios fragmentos, el mayor *Cullinan* de 800 quilates se calculó que valía cuatro millones de pesetas; el *Excelsior* encontrado en 1893 en Jægersfontein, 973 quilates; el del Rajad de Matam (Borneo), que pesa 367 quilates; el del emperador del Mogol, 279; el del emperador de Rusia, 193; el llamado Regente,

de Francia, 136; el denominado Estrella del Sur, 125; el Kohi-Noor, perteneciente a Inglaterra, 106, etc.

También se emplea por su dureza para cortar el vidrio y para otros usos, debiéndose citar en este concepto los diamantes negros, que han adquirido tanto o màs valor que los incoloros por su mayor dureza; engastados en los extremos de varias herramientas de acero, se pueden perforar rocas de granito y desgastar los grandes trozos de pórfido destinados a formar columnas, etc.; se les reemplaza con ventaja por los diamantes *boorts*.

Grafito: (plombagina, lápiz-plomo).—Se encuentra en los terrenos primitivos; acompaña algunas veces a lós granitos, a las pizarras, a las arcillas ferruginosas, etc., y se ha demostrado su existencia en algunas piedras meteóricas; existe, entre otras localidades, en Irkoutzk (Siberia, en Cumberland y en la isla de Ceylán. Cristaliza en láminas exagonales y algunas veces es amorfo, de color gris metálico, compacto, granujiento o escamoso, muy suave al tacto, se deja rayar por la uña y mancha los dedos y el papel; su densidad 2,06 a 2,18; es buen conductor del calor y de la electricidad y resiste temperaturas muy elevadas sin ablandarse, a partir de la de 575° arde en el oxígeno con mucha lentitud; una mezcla de clorato potásico y de ácido nítrico (reactivo de Brodie) le ataca, transformándole en *ácido grafítico* ($C_{11}H_4O_5$), siendo éste el carácter que diferencia al grafito de todas las demás variedades de carbón. Es atacado por el anhidrido yódico, transformándose en anhídrido carbónico y desprendiéndose vapores de yodo (Ditte). Todas las variedades de carbón sometidas a temperaturas suficientemente elevadas se transforman en grafitos.

El grafito se obtiene artificialmente disolviendo carbón en el hierro y otros metales fundidos, a temperatura muy elevada; tratado después por ácido clorhídrico, se disuelve el hierro y deja el grafito libre; pero generalmente lo que se hace es purificar el grafito natural, reduciéndolo a polvo, mezclándole con un 8 ó 9 % de clorato potásico y añadiendo ácido sulfúrico, se calienta hasta que no se desprenda más cloro, se lava con agua, se somete a la acción del calor, aumentando mucho de volumen, y se leviga para separar las substancias extrañas.

El grafito se emplea para la fabricación de lapiceros, de donde procede su nombre; para barnizar los moldes usados en la galvanoplastia; para fabricar crisoles refractarios; para suavizar los rozamientos de los ejes; para fabricar los electrodos de los hornos eléctricos, hoy usados en la fabricación del carburo cálcico, del aluminio, etc.

426. Carbono amorfo.—Carbones fósiles.—El origen de los carbones minerales parece ser una especie de destilación seca producida por los vegetales por efecto del calor desarrollado en virtud de la presión enorme producida por los estratos geológicos superpuestos, con reblandecimiento de la masa, hasta perder en muchos casos su estructura fibrosa, como han demostrado experimentalmente Petzholdt y otros, calentando madera bajo presión y obteniendo artificialmente el carbón de piedra; entre los carbones naturales más imporcantes deben mencionarse los siguientes:

La *antracita*, variedad que se encuentra en los terrenos de transición; es negro, brillante, muy compacto, arde con dificultad a temperaturas muy elevadas y en corriente continua de aire, desprendiendo mucho calor (7.600 a 8.200 calorías). Contiene 8 a 10 % de substancias extrañas.

La *hulla ó carbón de piedra*, que contiene de 12 a 25 % de substancias bituminosas y térreas y bastante sulfuro de hierro; forma grandes filones en los terrenos llamados carboníferos. Es negro, con brillo, bastante denso, duro, frágil, de estructura hojosa; el calor ablanda las variedades muy bituminosas (*hullas grasas*), que arden con mucha llama, desprendiendo bastante calor; otras arden con poca llama (*hullas secas*) y desorrollan menos calor; calentada la hulla en vasos cerrados, desprende *gases combustibles* y otros productos pirogenados, *dejando un residuo que se llama* COK.

Es el carbón de más aplicaciones; muchas industrias no podrían existir sin él; sirve como combustible, y para fabricar el cok y el gas del alumbrado; tienen gran importancia los productos que se condensan en la fabricación de este gas, por la destilación seca de las hullas.

El *lignito* es menos puro que el anterior; parece derivarse de un proceso de *putrefacción húmeda* de la madera; se encuentra en los terrenos terciarios y procede de épocas más modernas; 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; otras, de estructura muy compacta, se trabajan al torno para construir los objetos de *azabache* natural, tan estimados por su color negro, pulimento y duración.

La *turba* es el carbón formado por la descomposición de ciertos vegetales leñosos poco desarrollados y de ciertas plantas herbáceas, en terrenos por lo general pantanosos; hay turbas de formación antigua y otras bastante modernas.

Se emplea como combustible después de haberla hecho secar y deja gran cantidad de ceniza terrosa.

427. Carbones artificiales.—Las principales variedades son las siguientes:

El *cok*, que resulta de la acción del calor sobre las hullas; el que procede de hullas secas tiene el mismo aspecto que aquéllas; el procedente de hullas grasas se presenta en masas voluminosas, unas veces cavernosas y otras compactas, según que la destilación de aquéllas haya sido más o menos rápida; su color es gris, con brillo metálico acerado y textura granujienta; su densidad 1,5; conduce bien el calor y la electricidad y arde fácilmente, a no ser en corriente continua de aire, dejando cenizas más o menos ocráceas. Se fabrica sometiendo el carbón de piedra a la acción del calor en aparatos convenientes, para que pierda las substancias volátiles y deje como residuo el cok, que viene a ser un 60 % del peso de la hulla; existe el de las fábricas de gas, muy poroso, y el llamado metalúrgico, más compacto y duro, debido a que los hidrocarburos que se desprenden se dejan en contacto con la masa esponjosa en caliente, para que se rellene de grafito, resultando así un carbón muy puro y exento de productos volátiles.

Se emplea como combustible, reemplazando con ventaja al carbón de piedra en muchas de sus aplicaciones.

El *carbón de retortas* es el que se deposita en las paredes de las retorias en que se fabrica el gas del alumbrado, procedente de la descomposición de los carburos de hidrógeno que se desprenden en la destilación de la hulla al ponerse en contacto con dichas paredes, que están a temperatura muy elevada; dejan libre el carbono, que forma a veces incrustaciones de bastante espesor. Es negro, brillante, muy duro y compacto (*carbón metálico*), siendo difícil trabajarle con la lima; conduce bien el calor y la electricidad y arde con dificultad en presencia

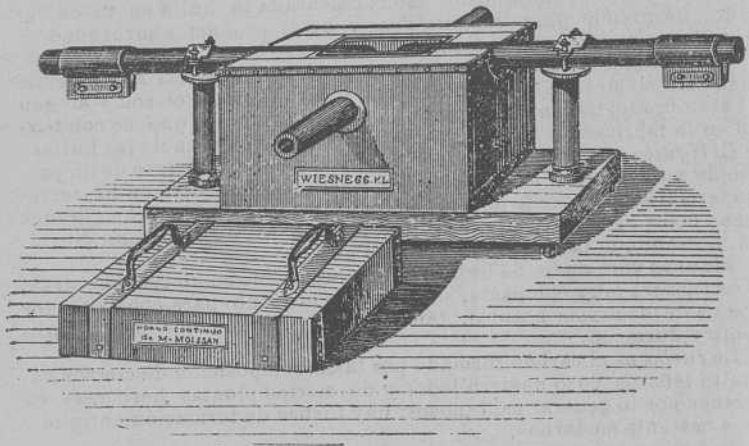


Fig. 100.—Horno eléctrico de tubo.

del oxígeno, produciendo su combustión temperaturas muy elevadas, y no deja apenas cenizas.

Sirve para construir los prismas que se emplean en algunas pilas eléctricas, los carbones que se utilizan para las lámparas de arco, y como electrodos de algunos hornos eléctricos.

Los hornos eléctricos tienen por objeto utilizar la temperatura elevada del arco eléctrico, produciendo éste en recintos limitados construídos con materiales refractarios. Se han ideado varios modelos para las diferentes investigaciones, motivadas por disponer de focos de calor tan intensos, que han permitido enriquecer la ciencia con datos nuevos y han modificado las ideas acerca de algunos hechos, constituyendo la *Química de las temperaturas elevadas*.

El horno eléctrico (fig. 100) es el llamado de tubo; está construído en un trozo de piedra de grano-fino (exenta en lo posible de sílice) cortado en forma de paralelepípedo de 30 centímetros de largo por 25 de ancho y 15 de alto; va atravesado por un tubo de carbón cuyo diámetro puede ser de 5 a 40 milímetros. La cavidad interna tiene sus paredes

guarnecidas con placas de carbón y de magnesia, alternadas. El arco con que se calienta este horno le producen corrientes que varían de 300 amperios y 70 voltios á 1,000 amperios y 60 voltios. Esta disposición se presta bien para volatilizar algunos cuerpos (carbono, silicio, etc.) y producir reacciones entre sus vapores (formación del siliciuro de carbono), etc.

Los carbones aglomerados, son *ovoides, briquetas* o *adobes,* hechos con polvo de carbones naturales (hulla, lignito, etc.) que se mezcla con breas y alquitranes, y que reblandeciendo estos últimos por el calor, se hace pasar por moldes donde se comprime fuertemente la mezcla o por entre dos cilindros giratorios, cada uno de los que lleva medio molde que se corresponde justamente con el del otro.

El *negro de humo* procede de las llamas de ciertas substancias orgánicas, como las resinas, las breas, las grasas, etc., que desprenden bastante cantidad de humo negro procedente del carbono de dichas substancias, que las atraviesa sin quemarse; recogido conveniente-

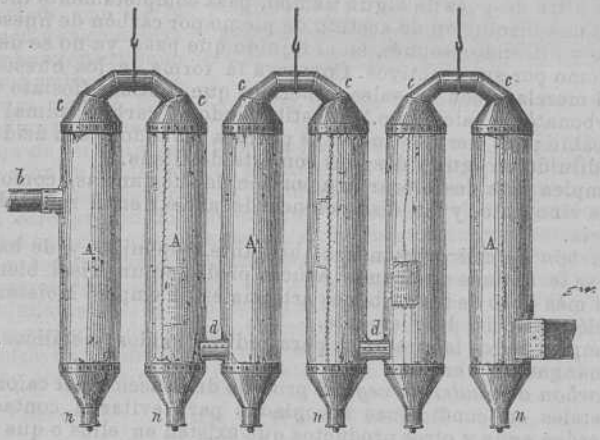


Fig. 101.—Fabricación del negro de humo.

mente, constituye un polvo muy tenue, de color negro, mate unas veces y lustroso y brillante otras; es bastante puro; sin embargo, contiene substancias breosas y deja alguna ceniza.

Se prepara quemando resinas y dirigiendo los humos a una cámara o garita cuyas paredes están cubiertas de pieles o 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 cámara; otras veces se queman en lámparas substancias que arden con llama más o menos fuliginosa, cuyo humo se recoge en sacos cilíndricos de tela A (fig. 101), constituyendo el *negro de lámpara.* Se le purifica calcinándole en crisoles bien tapados.

Actualmente se prepara un magnífico negro de humo, descomponiendo el acetileno comprimido a más de dos atmósferas, mediante descargas eléctricas en recipientes a presión constante; a más de negro humo, se obtiene así *hidrógeno libre;* con hidrógeno así obtenido se llenaron los zeppelines en Alemania durante la guerra europea.

Se emplea para fabricar las tintas de imprenta y de litografía, para la pintura, para preparar tintas indelebles, bien mezclándole con las tintas ordinarias, bien con silicato sólido o con lejía poco concentrada de sosa. Las llamadas tintas de China se preparan con negro de humo muy puro y fino.

El *carbón animal (negro animal, carbón de huesos, negro de marfil)* es la variedad de carbón que resulta de calentar al rojo, en vasijas cerradas, substancias de origen animal, como la sangre, la piel y sobre todo los huesos, que contienen un 30 % de materia orgánica muy rica en carbono. El que resulta de quemar los huesos en negro, con lustre muy poroso y de gran poder absorbente; 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 líquido que pasa ya no se demuestra el plomo por sus reactivos. Conserva la forma de los huesos, porque está mezclado con las sales minerales que contiene (fosfato tricálcico, carbonato de calcio, etc.), constituyendo el carbón animal impuro, aplicable para ciertos usos; se le purifica lavándole con ácido clorhídrico diluído en agua y después con ésta destilada.

Se emplea para descolorar una porción de substancias, como el vinagre de vino tinto, y las disoluciones de azúcar en el refino de esta substancia.

El *carbón de azúcar* es negro, brillante, esponjoso y de bastante dureza; se le obtiene quemando azúcar piedra en un crisol bien tapado: es el más puro de los carbones artificiales; le empleó Moissan en la fabricación artificial del diamente.

Se emplea en los laboratorios para reducir óxidos metálicos, como los de manganeso y cromo.

El *carbón de madera* o *vegetal* procede de la acción del calor sobre los vegetales en condiciones apropiadas para evitar el contacto del aire; pierden agua y otros productos que existen en ellos o que se forman por la acción del calor, dejando gran cantidad de carbón que conserva la forma y la estructura de las partes vegetales; tiene color negro, a veces pardo, sin brillo generalmente, aunque hay vegetales que dan un carbón brillante, poroso o 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, a no ser que haya estado durante algún tiempo sometido al rojo intenso; posee en alto grado la propiedad de absorber los gases y otras substancias líquidas y sólidas. Si en una probeta llena de amoníaco o ácido clorhídrico gaseosos se introduce un carbón que se haya apagado en el mercurio de la cuba donde está colocada aquélla, se observa que inmediatamente es absorbido el gas por el carbón y el mercurio asciende hasta llenar la probeta completamente; los gases son absorbidos por el car-

bón, tanto más, cuanto más solubles son en el agua. Melsens utilizó esta propiedad para liquidar algunos gases, encerrando en el tubo de Faraday (fig. 25, pág. 110) trozos de carbón que habían absorbido el gas que trataba de liquidar, calentando, después de cerrado aquél, el extremo donde estaba el carbón y enfriando el otro extremo. Arde con facilidad, dejando cenizas más o menos blancas, constituídas en su mayor parte por compuestos alcalinos y alcalino-térreos y por sílice.

Se prepara por dos procedimientos: uno, que consiste en formar con leña unas pilas (fig. 102) en forma de cono muy truncado; en su parte media se deja una abertura que hace de chimenea y comunica con otras en forma de radios en la base de la pila, a fin de establecer la corriente de aire: se cubre todo con tierra o césped y se comienza la combustión echando el combustible por la abertura central. Este procedimiento tiene la ventaja de ser muy económico, pero no se obtiene por él más que de un 15 a un 18 % de carbón, perdiéndose todos los productos pirogenados que se desprenden en la destilación seca de la madera.

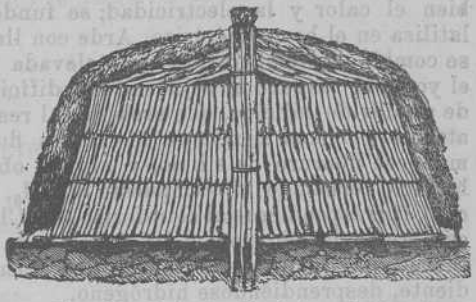


Fig. 102.—Carbonización de la madera.

El otro procedimiento consiste en someter los vegetales a la acción del calor en aparatos cerrados, dispuestos convenientemente para recoger los productos pirogenados que se desprenden, entre los que se encuentran líquidos ácidos (ácido acético), alcohol metílico, breas y gases inflamables; en este procedimiento se obtiene un 27 % de carbón.

Los carbones de madera tienen numerosas aplicaciones, como combustibles, para fabricar las pólvoras, etc. etc.

Hay otras variedades de carbón, pero menos importantes.

SILICIO.—Si = 28,3.

428. Historia.—Descubierto por Berzelius en 1810. Los trabajos de Wöler y Sainte-Claire Deville han dado a conocer los diversos estados de este cuerpo.

429. Estado en la naturaleza.—No se le ha hallado libre; algunos de sus compuestos, como el anhidrido y el ácido silícico y los silicatos, son muy abundantes en el reino mineral, y también se les encuentra en los seres vegetales y animales.

430. Propiedades.—Es sólido y se presenta, como el carbono, *cristalizado* y *amorfo*.

Silicio cristalizado.—Se conocen dos variedades: una en

octaedros regulares de aristas convexas, como el diamante *(silicio diamantino)*, y otra en láminas exagonales, parecidas al grafito *(silicio grafitoide)*, cuyas propiedades son muy semejantes a las de aquél.

Tiene brillo metálico parecido al acero; es opaco y muy duro, raya el vidrio y es rayado por el diamante; su densidad, 2,49; se disuelve en los metales fundidos, separándose por enfriamiento, ya en estado diamantino, ya grafitoide; en ambos estados conduce bien el calor y la electricidad; se funde a unos 1200° y se volatiliza en el horno eléctrico. Arde con llama brillante en el fluor; se combina a temperatura poco elevada con el cloro, el bromo y el yodo; el oxígeno al rojo le ataca difícilmente, porque se cubre de anhidrido 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 obscuro, por el ácido clorhídrico, formando el compuesto $SiHCl_3$, llamado *cloroformo silícico*, correspondiente al cloroformo ($CHCl_3$), en el que el carbono está reemplazado por el silicio. Cuando se le hace actuar a 107° sobre lejía de potasa o de sosa, se forma el silicato correspondiente, desprendiéndose hidrógeno.

Silicio amorfo.—Se presenta en polvo de color pardo, suave al tacto; mancha los dedos; su densidad, 2,35; insoluble en agua; conduce mal el calor y la electricidad; sometido al rojo se vuelve más obscuro, más duro y áspero al tacto; se creyó que no era fusible, debido a que estaba unido con algo de sílice; mezclado con sal común y calentado a temperatura suficiente para que se volatilice aquélla, se transforma en silicio grafitoide, y a temperatura mayor pasa a silicio diamantino, con desprendimiento de 8,8 calorías. Es reductor, como el carbono; entra en combinación directamente con el fluor, el cloro y el bromo, y arde en el oxígeno puro o en el aire a 400°, formándose anhidrido silícico y produciéndose 219,2 calorías. Se combina a la temperatura del horno eléctrico con el carbono, formándose el siliciuro de carbono *(carborundo)*, compuesto cristalizado de una dureza muy grande, y de aplicaciones industriales. El ácido fluorhídrico ataca al silicio amorfo a + 100°, a no ser que haya estado sometido por algún tiempo al rojo, entonces no es atacado sino por la mezcla de los ácidos fluorhídrico y nítrico.

431. Obtención.—Tratando el fluoruro doble de silicio y sodio *(fluosilicato sódico)* por sodio, en crisol de barro y calentando suficientemente, se forma fluoruro sódico y el silicio (*amorfo*) queda libre:

$$\underset{\text{fluosilicato sódico.}}{F_6SiNa_2} + \underset{\text{sodio.}}{4Na} = \underset{\text{fluoruro sódico}}{6FNa} + \underset{\text{silicio.}}{Si}$$

Si a los cuerpos anteriores se añade cinc en granalla, este metal, al fundirse, disuelve al silicio, que cristaliza al enfriarse; sacada la masa del crisol, se disuelve el cinc en ácido clorhídrico, y quedan los cristales de *silicio diamantino*.

Para tenerle en estado *grafitoide*, se funde una mezcla de fluosilicato potásico y de aluminio, se forma fluoruro doble de aluminio y potasio, y el silicio queda unido al aluminio excedente, que, tratado por ácido clorhídrico se disuelve, dejando libre el silicio grafitoide:

$$\underset{\text{fluosilicato potásico.}}{3F_6SiK_2} + \underset{\text{aluminio.}}{2Al_2} = \underset{\text{fluoruro de aluminio y potasio.}}{4F_3Al''' + 6FK} + \underset{\text{silicio.}}{3Si}$$

COMBINACIONES DE LOS TETRAVALENTES CON LOS MONOVALENTES

132. Compuestos hidrogenados y halogenados del carbono.—El carbono forma con el hidrógeno numerosos compuestos llamados *carburos de hidrógeno* o *hidrocarburos*, cuyo estudio corresponde a la Química orgánica.

Con los halógenos forma también el carbono numerosos compuestos, tales como algunos *fluoruros*, un *protocloruro* (Cl_4C_2), un *sexquicloruro* (Cl_6C_2) y un *tetracloruro* (Cl_4C); se debe el conocimiento de los dos primeros a Faraday (1821), y el del último a Regnault (1839); el *protoyoduro* (I_4C_2) y el *tetrayoduro* (I_4C). De todos estos cuerpos, el más importante es el *tetracloruro de carbono*. Este es un líquido incoloro, de olor parecido al cloroformo, su peso específico es 1.629, hierve a 77° y se solidifica a —24: disuelve la parafina y muchas resinas, sobre todo en presencia del alcohol, pero sobre todo es un gran disolvente de las grasas, aun en presencia de la humedad; no es inflamable; en presencia del agua ataca a los metales, por formarse ClH. Se prepara por la acción del cloro seco sobre el sulfuro de carbono que contenga un poco de yodo como catalizador o amianto con Cl_2Mg, destilando después para separarle del cloruro de azufre Cl_2S_2, que también se forma.

Existen también varios compuestos de carbono a la vez halogenados e hidrogenados; algunos muy importantes, pero su estudio corresponde a la Química orgánica. (Véase tercera parte de esta obra).

133. Compuestos hidrogenados y halogenados del silicio.—Entre los varios compuestos de esta clase que constituyen una química enteramente paralela a la del carbono, figuran como más importantes el *hidrógeno siliciado* SiH_4, tetra, fluoruro y cloruro de silicio F_4Si y Cl_4Si, así como el *ácido fosilícico* F_6SiH_2. También existen tetra, bromuro y yoduro de silicio Br_4Si y I_4Si y un hexayoduro I_6Si_2 poco importantes.

134. Siliciuro tetrahídrico *(hidrógeno siliciado)*.—SiH_4.—Descubierto por Wöhler y Buff en 1857, corresponde al carburo tetrahídrico o metano (CH_4), por lo que también se le llama *silicometano*.

Es gaseoso, se liquida a —11° comprimiéndole a 50 atmósferas y disminuyendo de pronto la presión, incoloro, transparente y de olor fétido; no se disuelve en agua; el calor y la electricidad le descomponen en silicio e hidrógeno. Es reductor y combustible; el cloro se apodera de su hidrógeno, produciendo una detonación; se inflama espontáneamente en el oxígeno del aire (por desprenderse mezclado con algo de *silicoetano* Si_2H_6), ardiendo con luz muy intensa y dando humos negros en forma de anillos, que son mezcla de anhídrido silícico y de silicio que no se ha quemado; cuando atraviesa por agua aireada se oxida también.

Se prepara tratando el siliciuro de magnesio por ácido clorhídrico 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:

$$\underset{\text{siliciuro de magnesio.}}{SiMg_2''} + 4ClH, aq = \underset{\text{magnésico. cloruro}}{2Cl_2Mg''} + aq + \underset{\text{hidrógeno siliciado.}}{SiH_4}$$

Ogier le obtiene más puro descomponiendo el éter silicofórmico por el sodio.

Se conoce otro compuesto Si_2H_6 (análogo al *etano* C_2H_6) líquido y espontáneamente inflamable que se prepara enfriando la mezcla gaseosa que resulta en la reacción anterior.

435. Tetrafluoruro de silicio.—F_4Si.—Es gaseoso, pero el frío producido por la evaporación del óxido nitroso (—160°) le liquida; incoloro y de olor sofocante: su densidad 3,57, y con relación al hidrógeno 52; da humos blancos en el aire húmedo y el agua descompone transformándole en *ácido fluosilícico* y ácido silícico gelatinoso:

$$\underset{\text{fluoruro de silícico.}}{3F_4Si} + 3H_2O = \underset{\text{ácido fluosilícico.}}{2F_6SiH_2} + \underset{\text{ácido silícico.}}{SiO_3H_2}$$

Se prepara haciendo actuar al ácido fluorhídrico sobre el anhídrido silícico o tratando una mezcla de fluoruro de calcio y de sílice o un silicato (arena o vidrio molido) por ácido sulfúrico:

$$\underset{\text{fluoruro cálcico.}}{2F_2Ca} + \underset{\text{sílice.}}{SiO_2} + 2SO_4H_2 = \underset{\text{sulfato cálcico.}}{2SO_4Ca} + 2H_2O + F_4Si$$

La operación se practica en el mismo aparato que se prepara el fluoruro de boro.

436. Acido fluosilícico (*ácido hidrofluosilícico*). — F_4Si, 2FH ó F_6SiH_2.—Se forma en gran cantidad este cuerpo en la fabricación de superfosfatos, y como es nocivo para la respiración y la vegetación (sobre todo a las moreras), se recupera en todas las fábricas al estado de ácido fluosilícico; a 40° se evapora sin dejar residuo, y a mayor temperatura se descompone en los ácidos fluorhídrico y silícico. Es bastante enérgico, enrojece la tintura de tornasol; pueden reemplazarse sus dos átomos de hidrógeno por los metales, para formar

los *fluosilicatos*, que no son fluoruros dobles de silicio y del metal, porque sólo este último es el que figura como catión en la molécula; de éstos es notable el de potasio (F_4Si, $2FK$ ó F_6SiK_2), por ser insoluble, debido a lo cual se emplea el ácido hidrofluosílico como reactivo de las sales de dicho metal.

Se prepara este ácido dirigiendo una corriente de fluoruro de silicio sobre agua, para que se descomponga en virtud de la reacción mencionada.

Como el ácido silícico que se forma obstruiría el tubo de desprendimiento B (fig. 103), se hace llegar el extremo de éste dentro de mer-

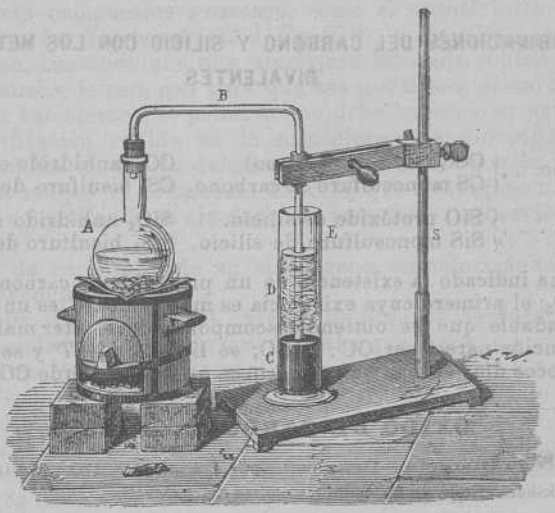


Fig. 103.—Preparación del ácido hidrofluosilícico.

curio C, colocado en una probeta, E, y encima se vierte agua, D; después se decanta el líquido, se le filtra y se le concentra a la temperatura ordinaria.

Se ha empleado el ácido fluosilícico para endurecer las piedras calcáreas blandas (silicatización), en cuyo uso le reemplazan con ventaja algunos fluosilicatos solubles, como los de magnesio y aluminio.

437. Tetracloruro de silicio.—Cl_4Si.—Es líquido incoloro, de olor irritante; da humos al aire y su densidad 1,523: es muy volátil, hierve a 59°, transformándose en un vapor bastante denso; calentado al rojo en un tubo de porcelana se descompone, formándose *oxicloruro de silicio* (Cl_2OSi); el agua reacciona sobre él, formándose los ácidos clorhídrico y silícico:

$$\underset{\text{cloruro de silicio.}}{Cl_4Si} + 4H_2O = 4ClH + \underset{\text{ácido silícico.}}{SiO_4H_4}$$

El gas sulfhídrico actúa de una manera análoga, formando *sulfoclo-ruro de silicio* (Cl_2SSi) ó *sulfuro de silicio* (S_2Si) y ácido clorhídrico, si actúa en mayor cantidad.

Se prepara por la acción del cloro seco sobre el silicio o sobre una mezcla de anhídrido silícico y carbón, a la temperatura elevada, en el mismo aparato que se emplea para preparar el cloruro de boro.

$$4Cl + \underset{\text{anhídrido silícico.}}{SiO_2} + 2C = \underset{\text{óxido de carbono.}}{2CO} + \underset{\text{cloruro de silicio.}}{Cl_4Si}$$

COMBINACIONES DEL CARBONO Y SILICIO CON LOS METALOIDES DIVALENTES

Carbono. . .	CO (óxido de carbono)	CO_2 (anhidrido carbónico.)
	CS monosulfuro de carbono.	CS_2 bisulfuro de carbono.
Silicio. . .	SiO protóxido de silicio.	SiO_2 anhidrido silícico.
	SiS monosulfuro de silicio.	SiS_2 bisulfuro de silicio.

Se ha indicado la existencia de un protóxido de carbono C_3O_2 y de un C_4O_6; el primero cuya existencia es más evidente, es un gas de olor desagradable que se obtiene descomponiendo el eter malónico, y su constitución parece ser OC : C : CO; se liquida a + 7° y se transforma a los pocos días en una masa negruzca que a 37° pierde CO.

ÓXIDO DE CARBONO.—CO = (28).

438. Historia.—Descubierto por Priestley en 1796; analizado en 1802 por Cruikshank. Se le da también el nombre de *carbonilo*.

439. Propiedades físicas.—Es gas cuya presión y temperatura críticas son 35 atmósferas y — 141°, respectivamente; hierve a — 190° y se solidifica de — 207° a — 211° por evaporación rápida del líquido. Es incoloro, inodoro e insípido; su densidad, 0,967, y con relación al hidrógeno, 13,96; muy poco soluble en agua y algo más en alcohol; las disoluciones de cloruro cuproso en ácido clorhídrico le absorben por formar un compuesto $CuCl_2CO + H_2O$; también es absorbido por el éter a baja temperatura. A temperaturas muy elevadas se descompone en carbono y oxígeno, pero éste se une al óxido de carbono no descompuesto y forma anhídrido carbónico. Este hecho puede demostrarse en el aparato de Saint-Claire Deville, en el que se consigue que se deposite algo de carbono en la parte exterior del tubo frío y que salga del

aparato una mezcla de anhídrido carbónico y óxido de carbono no descompuesto. También se descompone por las chispas eléctricas.

440. Propiedades químicas.—No es de carácter ácido ni básico y no ejerce ninguna acción sobre las tinturas vegetales; es combustible y reductor muy enérgico por su tendencia a transformarse en anhídrido carbónico; la molécula del óxido de carbono es incompleta o abierta (=C=O), teniendo dos dinamicidades libres, es decir, es un radical didínamo, *carbonilo* $(CO)''$, y funciona como tal en las reacciones; es combustible y muy reductor, porque se combina con el oxígeno para formar anhidrido carbónico. Actuando sobre algunos metales muy divididos se combina con ellos formando compuestos gaseosos, como el níquel tetracarbonilo $Ni(CO)_4$, los ferrocarbonilos, $Fe(CO)_4$ y $Fe(CO)_5$ etc. Es muy venenoso, bastando que una atmósfera limitada contenga algunas centésimas de este gas para que sea mortífera; si se quiere contrarrestar sus efectos, lo primero que debe hacerse es establecer una ventilación rápida en la atmósfera que contenga este cuerpo. Se explica su acción deletérea porque forma con la hemoglobina de la sangre un compuesto estable, que el oxígeno no descompone, y no pudiéndose efectuar la hematosis, sobreviene la muerte.

El óxido de carbono arde en el oxígeno, transformándose en anhidrido carbónico.

Se combina también con el oxígeno de algunos cuerpos, como los óxidos metálicos, desoxidándoles, hecho que tiene importancia en muchas metalurgias. Es descompuesto por el carburo de calcio a 250°: $C_2Ca + CO = CaO + 3C$ y esta reacción ha sido utilizada para eliminar el CO del gas de agua y aprovechar el hidrógeno industrial. Se combina con el H por la acción de la descarga eléctrica obscura, y forma el aldehido fórmico HCOH que es uno de los cuerpos más sencillos de la química orgánica.

El óxido de carbono, funcionando como radical didínamo, puede sustituir a dos átomos de hidrógeno del amoníaco bicondensado, formando una *amida* llamada *carbodiamida* $(CO)''(NH_2)'_2$, que es la *urea*.

Cloruro de carbonilo.—El óxido de carbono se combina directamente con el cloro exponiendo una mezcla de volúmenes iguales de estos dos gases a la acción de los rayos solares; el compuesto resultante $[Cl_2(CO)'']$, descubierto por Davy en 1811, que le llamó *gas fosgeno*, ocupa la mitad del volumen de aquélla y ha recibido además los nombres de *cloruro de carbonilo, ácido cloroxicarbónico* y *oxicloruro de carbono;* tiene olor sofocante, que excita el lagrimeo; su densidad es 3,51, y con el agua forma ácido clorhídrico y anhidrido carbónico.

También se prepara haciendo pasar la mezcla de los dos gases por un catalizador que puede ser esponja de platino incandescente o sólo carbón animal a unos 250°; menos económicamente, por la acción del ácido pirosulfúrico, sobre el tetracloruro de carbono a 100°: $2SO_3 + Cl_4C = Cl_2CO + Cl_2S_2O_5$ (cloruro de pirosulfurilo); éste último procedimiento se utilizó en diversas naciones durante la guerra europea para fabricar este cuerpo, líquido a — 35°, envasado en botellas de acero, por miles de toneladas, para ser empleado como gas asfixiante, por ser a estos efectos mucho más terrible que el cloro: ejerce, en efecto, una acción mortífera aun diluido en el aire, en la proporción de 0,25 por mil, y aun después de 36 horas; las mascarillas protectoras contra este gas estaban provistas de esponjas impregnadas de sulfofenato sódico o resorcina y carbonato sódico que lo absorben cuantitativamente. El cloruro de pirosulfurilo sobrante de la obtención se empleaba en la preparación de sacarina. (V. Química orgánica.)

441. Preparación.—El óxido de carbono se forma siempre que se quema el carbón en cantidad insuficiente de oxígeno, y es el que produce la llama azulada que se observa en los carbones cuando comienzan a encenderse; pero entonces resulta mezclado con los gases del aire.

Se le puede preparar produciendo el arco voltaico debajo del agua, con lo que el CO se forma a expensas de los electrodos; y también calentando a temperatura elevada el óxido de cinc con carbón:

$$\underset{\text{óxido de cinc.}}{ZnO} + \underset{\text{carbono.}}{C} = \underset{\text{cinc.}}{Zn} + \underset{\text{óxido de carbono.}}{CO}$$

Haciendo pasar gas anhidrido carbónico por carbón enrojecido contenido en un tubo de porcelana o de hierro:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Por la calcinación de algunos carbonatos mezclados con carbón o con polvo de cinc, y por la acción del ácido sulfúrico concentrado sobre el ferrocianuro potásico.

En los laboratorios se prepara generalmente tratando el ácido oxálico por el sulfúrico:

$$\underset{\substack{\text{ácido}\\\text{oxálico.}}}{C_2O_4H_2} + SO_2H_2 = SO_4H_2 , H_2O + \underset{\substack{\text{anhidrido}\\\text{carbónico.}}}{CO_2} + \underset{\substack{\text{óxido de}\\\text{carbono.}}}{CO}$$

La operación se practica en el matraz A (fig. 42, pág. 138) donde se colocan el ácido oxálico y el sulfúrico de 66°; calentando se desprenden anhidrido carbónico y óxido de carbono; se les hace atravesar por el frasco B de tres bocas que contiene lejía alcalina o lechada de cal, para

retener el anhidrido carbónico, y el óxido de carbono se recoge en probetas C, en la cuba hidroneumática.

Gas de agua.—Llámase así a la mezcla que se obtiene haciendo pasar vapor de agua por carbón al rojo (1000°): $H_2O + C = CO + H_2$, pero esta reacción teórica no se produce nunca rigurosamente y el gas es acompañado también de CO_2.

Gas de aire.—Se denomina así a la mezcla que resulta haciendo pasar sobre carbón al rojo, aire con agua pulverizada en escasa proporción, con lo que se produce CO, CO_2 y muy poco H.

Gas pobre.—Es de una composición intermedia entre los anteriores, y se obtiene enviando sobre carbón al rojo una corriente de aire y otra de vapor de agua recalentado.

Todos estos gases y otros parecidos como el *gas Riché* que se produce en la destilación seca de la madera ($CO + CO_2 + CH_4$) se emplean para producir fuerza motriz mediante los motores de gas, para lo cual a veces se carburan los gases en cuestión con vapores de bencina, etc.; el *caballo-hora* resulta con ellos entre 0,015 y 0,04 pesetas, mientras que el *caballo-hora-eléctrico* varía según las localidades entre 0,03 y 0,12, y el de *vapor* según las *máquinas* entre 0,08 y más de 0,15.

En los Estados Unidos se emplean también estos gases carburados con petróleos ligeros, en sustitución del gas del alumbrado, empleando manguitos *Auer*.

442. Aplicaciones.—Como reductor desempeña papel muy importante en muchas metalurgias; durante la guerra europea, se hizo mucho uso de él para llenar bombas de *gases asfixiantes* y *venenosos*, sacándole del *gas de agua;* normalmente, mezclado con H, CO_2, N etc. se consume en enormes cantidades como manantial de calor, luz y fuerza motriz.

— ANHIDRIDO CARBONICO. — $CO_2 = 44$.

443. Historia y sinonimia.—Descubierto por Van-Helmont, que murió en 1644 y le denominó *espíritu silvestre;* estudiado por Black, que le dió el nombre de *aire fijo* y por Bergman que le llamó *ácido aéreo;* Lavoisier determinó su composición en 1775; Faraday le liquidó en 1823 y Thilorier le solidificó en 1835.

444. Estado de la naturaleza — Existe libre en el aire atmosférico en proporciones variables (**264**); en algunos puntos se desprende del suelo en grandes cantidades, formando, en virtud de su densidad, capas de más o menos altura, como sucede en la *Gruta del perro*, cerca de Nápoles, en el *Valle de la muerte* (isla de Java), en los que se asfixian los animales de poca talla, y en España, en la provincia de Gerona, municipio de San Daniel;

muchas aguas llevan en disolución grandes cantidades de anhídrido carbónico, por lo cual se las llama *acídulas* o *carbónicas;* existe en combinación formando los carbonatos naturales, que son muy abundantes. En muchas fermentaciones, como la del zumo de la uva y otros frutos y en la putrefacción de las substancias orgánicas, se produce anhídrido carbónico, y también en la respiración de los animales (pág. 227).

445. Propiedades físicas.—Es gaseoso, pero a la presión de 36 atmósferas y temperatura de 0°, se transforma en un líquido incoloro y muy movible; sometiendo a una evaporación rápida el anhídrido carbónico líquido, una parte se solidifica cristalizando en cubos o en forma de copos como los de la nieve, fusibles a —57°; el gas anhídrido carbónico es incoloro y de sabor ligeramente ácido y picante, tiene por densidad 1,529, y referida al hidrógeno 21,94; un litro de este gas a 0° y 760^{mm} pesa 1,976 gramos; en el estado líquido, su densidad a —10° es 0,951. Mezclado el CO_2 sólido con éter, se forma una papilla que produce un enfriamiento de —140°. La mayor densidad del anhídrido, carbónico relativamente a los demás gases que forman el aire, puede demostrarse por varios experimentos; uno de ellos consiste en llenar un vaso de vidrio de bastantes litros de cabida de gas carbónico, y dirigiendo sobre él esferas de agua de jabón, éstas flotan sobre la capa de anhídrido carbónico sin descender al fondo del vaso, como lo harían si éste no contuviera más que aire.

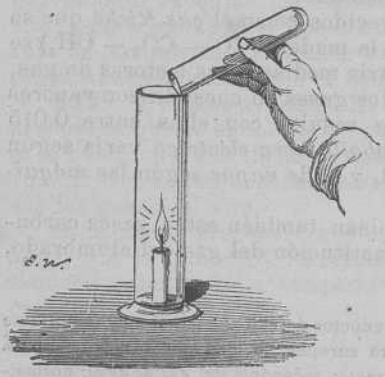


Fig. 104 —Demostración de la densidad del anhidrido carbónico.

Si en el interior de una probeta (fig. 104) se coloca una bujía encendida y sobre aquella se invierte otra llena del referido gas, se trasvasa éste, cual si fuera un líquido, y en cuanto llega a la altura de la llama, ésta se apaga.

Un volumen de agua disuelve a 0° y 760^{mm} de presión 1,8 volúmenes de gas anhídrido carbónico, y a +15° un volumen igual al suyo; si se aumenta la presión se disuelve en mayor cantidad, (a dos atmósferas, dos volúmenes; a tres atmósferas, tres volúme-

nes, etc.), manteniéndose disuelto mientras aquélla no disminuye; pero en cuanto esto sucede, el gas se marcha, levantando mucha espuma (aguas carbónicas); a 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). Es más soluble en alcohol.

Se disocia a 1300° en oxígeno y óxido de carbono; la luz no le altera; sin embargo, en presencia de la clorofila de los vegetales se descompone, siendo asimilado por aquéllos para formar *hidratos de carbono* solubles, más o menos complejos (azúcares, glucosa, ettera), las chispas eléctricas le descomponen también en óxido de carbono y oxígeno muy ozonizado (Berthelot, Hautefeuille y Chappuis).

446. Propiedades químicas.—No enrojece el papel azul de tornasol si uno y otro están bien secos; pero si están húmedos, y mejor cuando el gas está disuelto en agua o se le hace actuar sobre las tinturas vegetales azules, las da un tinte rojizo vinoso, carácter de los ácidos débiles; esto ha hecho suponer que cuando el gas se disuelve en agua se transforma en *ácido carbónico* ($CO_2 + H_2O = CO_3H_2$), que es bibásico y no se le ha podido aislar, pero se conocen sus derivados los carbonatos; generalmente se suele dar al anhídrido, aunque impropiamente, el nombre de *ácido carbónico*. Wroblewski ha obtenido un hidrato sólido y cristalizado, de la fórmula $CO_2,8H_2O$, operando a 0° y 16 atmósferas de presión.

No es comburente ni combustible; introduciendo una cerilla encendida en una probeta llena de gas anhídrido carbónico, aquélla se apaga y éste no arde, como se demuestra en el experimento que representa la fig. 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 o el animal que se está asfixiando, respire un aire puro y aspire gas amoníaco de cuando en cuando; el medio de conocer si la atmósfera de ciertas localidades, como las bodegas donde está fermentando el zumo de la uva, contiene una cantidad de anhídrido carbónico que la haga irrespirable, consiste en hacer descender en ella una llama; si ésta se apaga al llegar a cierta altura (más de 15% de CO_2), prueba que hasta allí llega la capa del gas; por regla general, atmósferas que apagan los cuerpos en ignición, no deben respirarse. La asfixia producida por el anhídrido carbónico se explica porque la sangre que llega a los pulmones no puede descargarse del exceso de ácido carbónico que contiene; este gas puede absorberse también por la piel y producir fenómenos de asfixia; sin embargo, no es venenoso.

El hidrógeno reduce el anhídrido carbónico a 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 también de parte o de todo su

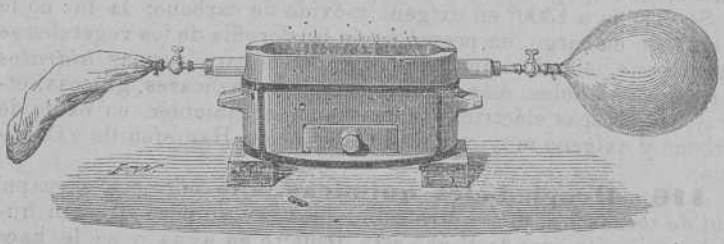


Fig. 105.—Reducción del anhídrido carbónico por el carbón.

oxígeno a temperaturas más o menos elevadas; la acción del carbón sobre el anhídrido carbónico se puede demostrar por el experimento siguiente:

A los extremos de un tubo de porcelana colocado en un hornillo (fig. 105) se adaptan dos vejigas iguales, una vacía y la otra llena de anhídrido carbónico; el tubo contiene carbón que se pone al rojo, y haciendo pasar el gas de una vejiga a la otra repetidas veces, se encuentra que su volumen ha duplicado, puesto que las dos vejigas se llenan y el cuerpo que contienen entonces es óxido de carbono.

El amoniaco seco transforma el anhídrido carbónico en un compuesto perteneciente al grupo de las amidas *(carbonato de amonio);* si interviene el agua en esta acción, se forma carbonato amónico.

447. Preparación. — Este anhídrido, que se produce siempre en la combustión completa del carbón, puede prepararse por vía seca y por vía húmeda.

Por vía seca, calcinando los carbonatos que se descomponen por la acción del calor, como el de calcio; se desprende anhídrido carbónico, quedando en la retorta óxido de calcio.

CO_3Ca''	=	CaO	+	CO_2
carbonato cálcico.		óxido de calcio.		anhídrido carbónico.

Se prepara por vía húmeda tratando un carbonato; que suele emplearse el de calcio (mármol; creta, etc.), por un ácido, como el clorhídrico o el sulfúrico:

$$\underset{\text{carbonato cálcico.}}{CO_3Ca} + 2ClH,\ aq. = \underset{\text{cloruro cálcico.}}{Cl_2Ca,\ aq} + H_2O + \underset{\text{anhídrido carbónico.}}{CO_2}$$

La operación se practica colocando el carbonato en un frasco de dos bocas (fig. 22, pág. 104) con un poco de agua; por el tubo de embudo ajustado a una de aquéllas, se vierte el ácido y por el de desprendimiento ajustado a la otra sale el anhídrido carbónico, que se recoge en probetas en la cuba hidroneumática.

Cuando se emplea el mármol debe hacerse uso exclusivamente del ácido clorhídrico, porque el cloruro cálcico es muy soluble en agua, mientras que el sulfato de calcio lo es muy poco y cubre a los trozos de mármol, dificultando que el ácido sulfúrico continúe actuando sobre aquél, siendo preciso remover la masa con frecuencia.

Para preparar disoluciones de ácido carbónico en pequeña cantidad en los aparatos llamados *gasógenos* se emplea el carbonato ácido (bicarbonato) de sodio y el ácido tartárico o el cítrico; para prepararlas en grandes cantidades, la industria se vale del carbonato de calcio (mármol o creta) y del ácido sulfúrico diluído, en aparatos de diversas formas, provistos de agitadores mecánicos para favorecer la acción del ácido sulfúrico sobre el mármol o la creta. También se utiliza el que se produce en los motores de *gas pobre* o de *agua* por combustión del CO. Hoy se emplea el anhídrido liquidado.

Liquefacción y solidificación del anhídrico carbónico. Se liquida en gran cantidad en el aparato de Thilorier, perfeccionado por Donny.

Cailletet empleó un aparato más cómodo y más exento de peligros que el de Thilorier; consta (fig. 106) de un émbolo A que se mueve en un cuerpo de bomba BB por medio de un volante que hace funcionar a la palanca EE'. El émbolo está rodeado de mercurio, cuyo objeto es evitar el llamado espacio perjudicial en el cuerpo de bomba y contribuye a disminuir por su conductibilidad el calor producido por la compresión del anhídrido carbónico; éste se hace llegar por el tubo O, que se cierra automáticamente por una llave de acero R. El gas, al comprimirse, levanta una válvula de ebonita S y pasando por el tubo TT de cobre, se acumula en el cilindro P de hierro forjado que está sumergido en hielo en un cubo Q. El anhidrido carbónico líquido se transporta hoy en cilindros de hierro de paredes resistentes para emplearlo en algunas industrias.

Cuando se saca de los recipientes de estos aparatos 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 y que se llama *nieve carbónica;* para obtenerla se ata un saco de lona a la boca del tubo de CO_2 líquido, se invierte éste y se abre la llave poco a poco para que sea el CO_2 líquido el que salga y al volatilizarse se solidifique.

Esta nieve puede comprimirse fuertemente y envuelta simplemente en papel se puede expedir en bloques por ferrocarril como los bloques de hielo, porque al evaporarse superficialmente se mantiene su temperatura a —65°.

448. Síntesis del anhidrido carbónico.— Se efectúa quemando carbono (diamante) en un volumen conocido de oxígeno, para transformarle en anhidrido carbónico; el volumen gaseoso no varía sensiblemente; de aquí se deduce que un volumen de dicho anhidrido contiene un volumen igual al suyo de oxígeno y una cantidad desconocida de carbono. Ahora bien:

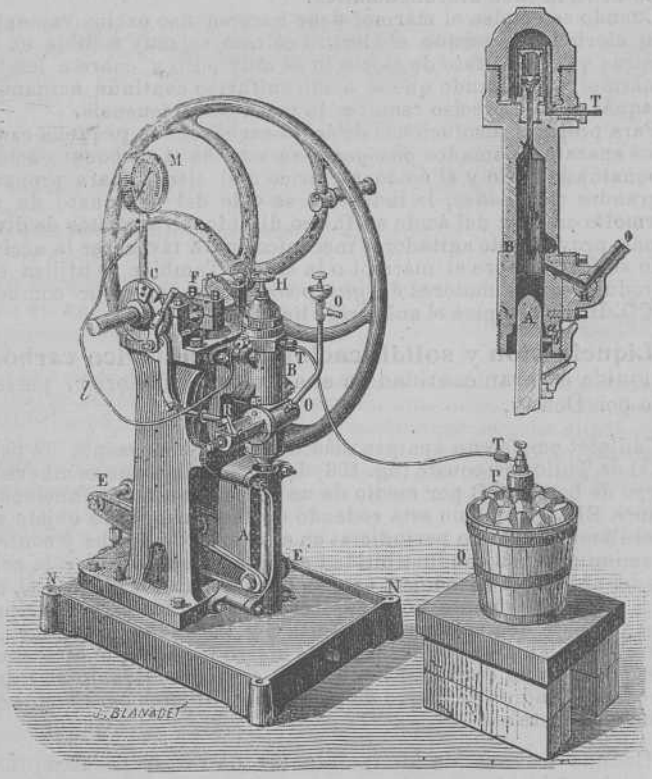


Fig. 105.—Aparato de Cailletet para liquidar el anhidrido carbónico.

si la densidad del anhidrido carbónico... 1,524 o 21,64
se resta la del oxígeno ..... 1,105 o 15,96

el resto será el peso del carbono..... 0,419 o 5,98

luego en dos volúmenes (*una molécula*) de anhidrido carbónico habrá dos volúmenes (*dos átomos*) de oxígeno y una cantidad de carbono igual a 0,838 u 11,97; pero esta cantidad de carbono es la menor que puede entrar a formar los compuestos de este cuerpo, luego el número 0,838 representará la densidad teórica del vapor de carbono y 11,97 la misma referida al hidrógeno, o sea el peso atómico del carbono. La fórmula del anhidrido carbónico debe ser, por lo tanto, CO_2.

449. Aplicaciones.—En los laboratorios de Química se emplea algunas veces para producir atmósferas artificiales, 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 CO_2 líquido se emplea en las fábricas de cerveza y siempre que es preciso trasvasarla; en las fábricas de hielo y para endurecer el metal blanco y el acero; para obtener este último sin insufladuras se vierte sobre el acero fundido en recintos cerrados CO_2 líquido, que llegando a producir presiones de más de 2000 atmósferas, solidifica el metal de un modo compacto. La casa Krupp consume con este fin próximamente unos 100 kilogramos de CO_2 líquido por hora. Se ha utilizado para congelar terrenos sueltos o arenosos que impregnados de agua se hacen compactos al solidificarse ésta y permiten escabar entonces pozos, canales, etc También para sacar a flote barcos sumergidos mediante globos o flotadores colocados a sus costados y llenos después de CO_2; para inflar neumáticos de automóviles. El ácido carbónico de la atmósfera desempeña un gran papel en la agricultura porque hace solubles muchos cuerpos que han de ser asimilados por los vegetales (carbonato y fosfato cálcico, etc.); por eso se dice que es el gran disolvente de que dispone la naturaleza.

450. Ácidos carbónicos.—Además del ácido carbónico normal u ordinario que resulta de la unión del anhidrido con una molécula de agua [$CO_2+H_2O = CO_3H_2$ o $(CO)''(OH)'_2$], y al que corresponden casi todos los carbonatos, la constitución de algunos de éstos, tanto naturales como artificiales, conduce a admitir la existencia del ácido *ortho-carbónico* [CO_4H_4 o $C^{IV}(OH)_4'$] que forma *ortho carbonatos*, como el de metilo $(CH_3)'$ preparado por Hofmann [$CO_4(CH_3)'_4$] y la del *ácido dicarbónico* [$C_2O_5H_2$ o $C_2O_3(OH)'_2$] al que corresponden algunos carbonatos naturales y se supone derivado de dos moléculas del ácido normal o *metacarbónico* de los que se ha separado una de agua

($2CO_3H_2 - H_2O = C_2O_5H_2$). Ninguno de estos ácidos carbónicos ha podido aislarse; se desdoblan con gran facilidad en anhidrido y agua. Al ácido carbónico puede asignársele la fórmula racional $(CO_2H)'(HO)$, en la que figura el grupo $(CO_2H)'$ llamado *carboxilo*, característico de los ácidos orgánicos. (Véase ácidos orgánicos).

451. Carbonatos.—Como acaba de decirse, la mayor parte se derivan del ácido carbónico ordinario (CO_3H_2 ó $(CO)''(OH'_2)$ que es bibásico, por sustitución de los dos o de uno de hidrógeno por los radicales metálicos. Son, por lo tanto, unos *neutros* o *bimetálicos* ($CO_2M'_2$) y otros *ácidos* o *monometálicos* (CO_3HM') llamados también *bicarbonatos*, Hay además entre los alcalinos los llamados *sexquicarbonatos* que resultan de la unión del carbonato neutro y del carbonato ácido y cuya fórmula general es $(CO_3)_3H_2M'_4 = 2CO_3HM' + CO_3M'_2$. Algunos metales forman *carbonatos básicos* o *hidrocarbonatos*.

Muchos existen en la naturaleza y algunos en gran cantidad, como el de calcio; otros son artificiales. Por regla general son cristalizados, incoloros unos, y otros coloreados; no tienen olor, excepto el carbonate amónico que le tiene amoniacal; de los neutros sólo se disuelven en agua los de los metales alcalinos; los ácidos o bicarbonatos son todos solubles, pero en cuanto pierden parte de su ácido carbónico por el calor o por otra causa, se hacen insolubles; los alcalinos se funden, pero no se descomponen por el calor; los demás se descomponen con más o menos facilidad; dejando como residuo óxido metálico o metal y desprendiendo anhidrido carbónico o una mezcla de éste y de óxido de carbono.

El hidrógeno a temperaturas elevadas puede actuar sobre los carbonatos formando agua, óxido de carbono y óxido metálico, y a 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, y algunos reemplazan al carbono; éste actúa sobre los carbonatos, formando óxido de carbono y dejando en libertad óxido metálico o metal; casi todos los ácidos descomponen a los carbonatos, produciendo efervescencia, debida a la separación del anhidrido carbónico; el agua a temperaturas muy elevadas les descompone, formando hidrocarbonatos o hidratos metálicos, según que desaloje a todo o parte del anhídrido carbónico.

Se preparan por la acción directa de este anhidrido, sobre el hidrato o el óxido metálico, y algunos sobre el sulfhídrico o 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 gas que se desprende no tiene olor, es picante y da precipitado con el agua de cal o la de barita; porque tratada la disolución de un carbonato por la de una *sal de magnesio* o *de calcio*, da precipitado blanco; esta reacción sirve para distinguir los carbonatos neutros, de los ácidos o bicarbonatos, porque éstos no dan precipitado con dichas sales, a no ser que se les caliente para que pasen a carbonatos neutros.

Muchos carbonatos tienen aplicaciones importantes.

452. Acido percarbónico; percarbonatos.—Sometiendo a la electrolisis a —15°, una disolución saturada de CO_3K_2, se obtiene en el ánodo el percarbonato potásico; la teoría es análoga a la de la obtención del ácido persulfúrico; el CO_3K_2 se disocia primero en K^+ y CO_3K^- y los aniones se sueldan en el ánodo formando la sal, $\begin{matrix} O-COOK \\ | \\ O-COOK \end{matrix}$, sólido azul que se descompone fácilmente en CO_3K_2, CO_2 y O, siendo por esto muy oxidante. El ácido libre no ha sido aun aislado.

453. Monosulfuro de carbono SC.—Fué preparado en 1910 por Dewar y Jones haciendo reaccionar el niqueltetracarbonilo con el tiofosgeno: $Cl_2SC + Ni(CO)_4 = Cl_2Ni + 4CO + CS$; es muy poco importante.

BISULFURO DE CARBONO.—S_2C.

454. Historia y sinonimia.—Fué descubierto en 1796 por Lampadius (*líquido de Lampadius*); se le conoce además con los nombres de *súlfido carbónico anhidrido sulfocarbónico* y *alcohol de azufre*.

455. 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 1,29, es insoluble en agua, soluble en alcohol y en éter; disuelve a muchos cuerpos, como el bromo, el yodo, el azufre, el selenio, el fósforo, la goma elástica, las grasas, etc.

Si en un vidrio de reloj se pone un poco de sulfuro de carbono y se dirige sobre él una corriente de aire por medio de un fuelle, una parte se volatiliza y el vidrio se cubre de eflorescencias blancas mamelonares, que son de un hidrato de sulfuro de carbono.

Evaporado en el vacío produce un descenso de temperatura de —60°, el sólido se funde a —110° y el líquido hierve a + 48° dando un vapor incoloro, cuya densidad es 0,645 y 37,96 respecto al hidrógeno; el calor disocia al sulfuro de carbono; la luz le descompone en azufre y protosulfuro de carbono, cuando se le tiene durante bastante tiempo a su acción.

456. Propiedades químicas.—Es electro-negativo (*súlfido*), y se le considera como el anhidrido del ácido *sulfo-carbónico* (CS_3H_2), bibásico, correspondiente al carbónico (CO_3H_2), cuyo hidrógeno puede ser reemplazado por los metales para formar los *sulfo-carbonatos* ($CS_3M'_2$), que son sulfosales o sulfuros dobles de carbono y de metal. 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; es antiséptico e insecticida. Es exotérmico a partir de sus elementos

en estado de vapor, y endotérmico partiendo de sus elementos sólidos, absorbiendo 9,2 calorías si se le forma con el diamante, y sólo 6,2 con el carbono amorfo.

El hidrógeno naciente actúa sobre él, desprendiendo gas sulfhídrico, y formando un compuesto ternario cristalizable (CSH_2 ó $C_2S_2H_4$); el cloro le descompone al rojo, formándose cloruros de azufre (Cl_2S) y de carbono (Cl_4C); arde en el oxígeno y en el aire, convirtiéndose en los anhidridos sulfuroso y carbónico $S_2C + O_6 = 2SO_2 + CO_2$. Introduciendo en la mezcla de vapor de sulfuro de carbono y de oxígeno o de aire una cerilla encendida o haciendo saltar una chispa eléctrica, detona fuertemente. Forma varios hidratos cristalizados cuando se le filtra en aire húmedo; también forma a 25° un compuesto cristalino con el gas hidrógeno sulfurado, que a la temperatura ordinaria le convierte en ácido sulfo-carbónico: $CS_2 + SH_2 = CS_3H_2$. Haciéndole arder en atmósferas de óxido nítrico produce nna luz muy rica en rayos químicos (página 267).

457. Preparación.—Se prepara combinando directamente el azufre con el carbono a temperatura elevada.

En los laboratorios puede hacerse esta preparación calentando al rojo carbón de pino en una retorta de barro, a cuya tubuladura se adapta un tubo que llegue hasta cerca de su fondo, por el que se echan trozos de azufre de cuándo en cuándo, para que se combine con el carbón; la retorta se pone en comunicación por medio de una alargadera encorvada con un frasco que contiene agua y que esté sumergido dentro de agua fría, en el que se condensan los vapores de sulfuro de carbono.

En la industria, en vez de la retorta de barro se valen de un cilindro grande de hierro A (fig. 107) lleno de cok, al que se hace llegar el azufre por el tubo lateral *c*, que arranca cerca de su fondo; el vapor de sulfuro de carbono sale por el tubo *b* y pasa al recipiente B, en el que se condensa el azufre que le acompaña, y desde éste pasa a otro recipiente, V, enfriado, y del que se le extrae por una llave.

Actualmente se prepara mucho S_2C por el procedimiento Taylor, en el que se hace saltar el arco eléctrico entre electrodos de grafito sumergidos en azufre fundido; el S_2C en vapor atraviesa una chimenea llena de trozos de carbón, que van cayendo paulatinamente al baño de azufre, con lo que se economizan los electrodos.

Se obtiene siempre un producto impuro; se purifica agitándole primero con 10 % de ácido sulfúrico, después con lejía de sosa y volviendo a destilarlo sobre mercurio o torneaduras de cobre; de esta manera se consigue tenerle incoloro y sin olor fétido.

458. Aplicaciones.—En los laboratorios se emplea como disolvente; en la industria para preparar la goma elástica vulcanizada; para extraer algunas

grasas y esencias; para separar el fósforo rojo del ordinario; como insecticida para para combatir la filoxera de la vid, aunque para esto se prefieren los sulfo-carbonatos; para desengrasar residuos animales (huesos, pieles, etc.), y sobre todo actualmente, se consume mucho en las fábricas de seda artificial a la viscosa y de aceite.

459. Oxisulfuro de carbono.—CSO.—Descubierto por Than en 1867. Según parece, existe disuelto en algunas aguas sulfurosas. Es

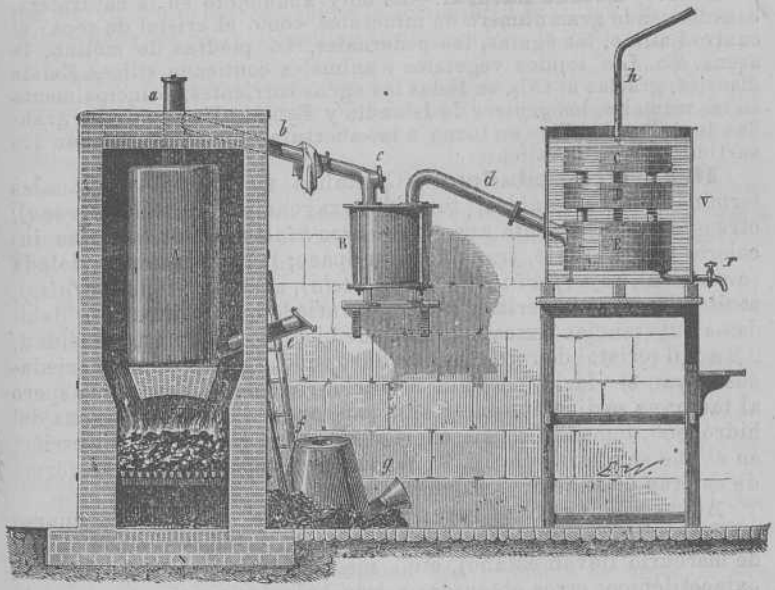


Fig. 107.—Fabricación del bisulfuro de carbono.

gaseoso, incoloro, de olor sulfuroso y algo aromático; su densidad 2,1; el agua disuelve volumen a volumen; esta disolución, que al pronto tiene sabor azucarado y después sulfuroso, se descompone al poco tiempo en anhídrido carbónico y gas sulfhídrico; arde con llama azul, depositando azufre, si no hay bastante oxígeno; forma con éste mezcla detonante: es absorbido por los álcalis, produciendo sulfuro y carbonato.

Se prepara haciendo airavesar una mezcla de óxido de carbono y vapor de azufre por un tubo de porcelana al rojo. Tratando el ácido sulfociánico o el sulfocianato (sulfocianuro) potásico por el ácido sulfúrico diluído en agua, se forma amoníaco y oxisulfuro de carbono:

$$\underset{\text{ácido sulfociánico.}}{CNSH} + H_2O = NH_3 + \underset{\text{oxisulfuro de carbono.}}{CSO}$$

460. Protóxido de silicio.—SiO.—Parece que fué obtenido en 1907 por el Dr. Potter en el horno eléctrico, según la reacción $SiO_2 + C = SiO + CO$. A. del Campo obtuvo en 1912 el espectro de este cuerpo y la prueba de su existencia.

ANHIDRIDO SILICICO O SILICE—SiO_2

461. Estado natural.—Es muy abundante en la naturaleza, constituyendo gran número de minerales, como el cristal de roca, el cuarzo hailino, las ágatas, los pedernales, las piedras de molino, la arena, etc. Los tejidos vegetales y animales contienen sílice. Existe disuelta, gracias al CO_2, en todas las aguas corrientes, principalmente en las termales; los *geysers* de Islandia y Estados Unidos dejan grandes depósitos de sílice en torno a las aberturas por donde escapan los surtidores de agua caliente.

462. Propiedades.—Cristaliza en prismas exagonales terminados en pirámides, también exagonales *(cristal de roca);* otras veces se presenta amorfo *(cuarzo hialino, pedernal);* es incoloro, transparente, translúcido u opaco; las coloraciones violada *(amatista),* roja *(jacinto de Compostela),* amarilla *(topacio falso),* etcétera, que caracterizan a ciertas variedades de sílice, son debidas a substancias extrañas; no tiene olor ni sabor; su densidad, 2,2 a 2,6 (cristal de roca); es tan duro, que algunas de sus variedades rayan el vidrio, pero sin cortarlo; reducido a polvo, es áspero al tacto; no se disuelve en el agua; se funde al calor de la llama del hidrógeno, tomando consistencia viscosa, y en el horno eléctrico, en el que se puede volatilizar fácilmente, depositándose en forma de esferas blancas de 2,4 densidad.

Actualmente se construyen toda clase de aparatos de cuarzo fundido y transparente (crisoles matraces, termómetros que en vez de mercurio llevan estaño), etc., mediante el soplete oxhídrico u oxiacetilénico; otros obtenidos a más baja temperatura, en que la sílice sólo llega a ablandarse, no resultan transparentes.

Ninguno de los cuerpos simples estudiados anteriormente ataca a la sílice, necesitándose para separar sus elementos que actúen sobre ella simultáneamente y a temperatura elevada dos de ellos, como el cloro y el carbono (**437**) o éste y el azufre; no es atacada por los ácidos, excepto el fluorhídrico, que la transforma en fluoruro de silicio y agua; algunas variedades de sílice son difícilmente atacadas por aquél ácido: los álcalis fijos (potasa, sosa) y sus carbonatos forman con el anhídrido silícico silicatos fusibles y solubles a temperatura elevada: con el agua forma varios hidratos.

463. Preparación.—Aunque rara vez ocurre tener que prepararle en los laboratorios, puede hacerse deshidratando por el calor algunos de los hidratos silícicos. Se ha conseguido obtener la sílice cristalizada bajo la forma de pequeños prismas, como los del

cristal de roca, calentando a 300° en tubos cerrados sílice gelatinosa con agua ligeramente acidulada con ácido clorhídrico, y también descomponiendo el vidrio por el vapor de agua a temperatura elevada.

464. Análisis.—Su composición se deduce de la del cloruro de silicio, cuya densidad de vapor, determinada por Dumas, se ha visto que corresponde a la fórmula Cl_4Si, y por lo tanto, la sílice debe ser SiO_2. Berzelius le atribuyó la de SiO_3.

465. Aplicaciones.—Son muy numerosas e importantes las que se hacen de las diversas variedades de sílice; el cristal de roca se emplea en la construcción de algunos aparatos de óptica, espectrografos, polarímetros, etc., y objetos de adorno; fundido, para una multitud de aparatos de laboratorio que resisten la acción del calor y de los ácidos, tanto casi como el platino; el ágata como piedra preciosa y para hacer morteros, de gran utilidad en los laboratorios de Química por su gran dureza: la arena entra a formar parte de los cementos empleados en las construcciones, en la fabricación del vidrio, en la de objetos de loza y porcelana, etc.

466. Acidos silícicos.—Resultan de la unión del anhídrido silícico con el agua; son varios:

El *ácido orthosilícico* (SiO_4H_4 o $Si^{IV}(OH)'_4$) $Si<^{OH}_{OH}>Si<^{HO}_{OH}$, correspondiente al ortho-carbónico (CO_4H_4); el *metasilícico* (SiO_3H_2) o $SiO(OH)'_2)O = Si<^{OH}_{OH}$, correspondiente al carbónico ordinario o metacarbónico (CO_3H_2), y además los *ácidos polisilícicos.*

El *ácido ortosilícico* puede decirse que es hipotético; queda libre cuando se trata la disolución de un orthosilicato alcalino por el ácido clorhídrico; pero en cuanto se intenta separarle del líquido se transforma en ácido metasilícico, perdiendo una molécula de agua. A este ácido corresponden algunos silicatos, entre ellos el peridoto SiO_4Mg_2.

El *ácido metasilícico* constituye la sílice gelatinosa que resulta de tratar ciertos silicatos por el ácido clorhídrico, como acaba de decirse; para separarle del exceso de este ácido y del cloruro alcalino, se coloca el líquido en un dializador, a través de cuya membrana pasan aquéllos y no el ácido metasilícico, que resulta disuelto (*sílice coloidal*); en cuanto se intenta concentrar la disolución, se transforma en una jalea, fenómeno que producen igualmente la adición de un cristalito de algunas sales, como el carbonato sódico o una corriente de anhídrido carbónico.

Ácidos polisilícicos.—Resultan de la condensación de dos o más moléculas de ácido orthosilícico, de las que se han separado una o más de agua. Se representan de una manera general por la fórmula $mSiO_4H_4 - nH_2O$ (el *parasilícico* $Si_3O_8H_4 = 3SiO_4H_4 - 4H_2O$ y el *pirosilícico* $Si_3O_7H_2 = 3SiO_4H_4 - 5H_2O$). A estos ácidos corresponden muchos silicatos naturales de constitución algo complicada y ciertos compuestos ternarios de silicio, oxígeno e hidrógeno, correspondientes a otros

de carbono, oxígeno e hidrógeno que se estudian en la química orgánica.

467. Silicatos.—$SiO_4M'_4$.—Son sales de constitución muy diversa; unos se derivan del ácido orthosilícico y son los representados por la anterior fórmula general; otros del ácido metasilícico ($SiO_3M'_2$) y otros de ácidos polisilícicos más o menos complejos. Sólidos, cristalizados o amorfos, transparentes u opacos, muy duros; insolubles en agua, excepto los silicatos potásico y sódico; unos se funden con facilidad y otros son poco fusibles; son atacados por el ácido clorhídrico los orthosilicatos y algunos polisilicatos de constitución sencilla, separándose sílice gelatinosa; los demás no son atacados si no se les funde previamente con carbonato potásico: les ataca el ácido fluorhídrico. Los alcalinos se preparan fundiendo sílice con el carbonato correspondiente o disolviendo en lejía alcalina los ácidos silícicos; los demás por doble dsscomposición. Se caracterizan algunos por la propiedad de dar sílice gelatinosa cuando se les trata por ácido clorhídrico; todos los silicatos mezclados con *fluoruro de calcio* y *ácido sulfúrico*, desprenden fluoruro de silicio, que haciéndole pasar por un tubito que tenga una gota de agua, deposita *sílice* produciendo a modo de una masa blanca (pág. 312).

468. Bisulfuro de silicio.—S_2Si.—Cristaliza en agujas blancas, es algo volátil; el agua reacciona con él, formando ácido silícico o hidrógeno sulfurado; este origen se atribuye a la sílice hidratada y al ácido sulfhídrico que exhalan los geysers de Islandia y algunos manantiales calientes. Se prepara calentando al rojo el silicio amorfo o una mezcla de anhidrido silícico y de carbón con vapor de azufre.

COMBINACIONES DE LOS METALOIDES TETRAVALENTES CON LOS TRIVALENTES

469. El carbono forma con el nitrógeno, el *nitruro de carbono* o *cyanógeno*, que es un radical compuesto análogo en su manera de funcionar a los cuerpos halógenos. Discuten los químicos acerca de la colocación que debe darse a este cuerpo y a sus numerosos derivados, cuyo estudio corresponde a la Química orgánica más bien que a la inorgánica. Reconociendo que casi todas las reacciones químicas en que intervienen los compuestos ciánicos, se interpretan mejor considerándolos incluídos en el grupo de los *nitrilos* (nombre con que se designan los cuerpos que se derivan de las sales amónicas de ácidos orgánicos, separando de ellas doble número de moléculas de agua que las de amonio (NH_4) que contiene la sal amónica) que considerando al cianógeno como radical análogo a los halógenos, creemos conveniente en la enseñanza elemental hacer su estudio en este sitio, que es el que le corresponde por su composición, porque se facilita mucho el conocimiento de este grupo de cuerpos que es necesario para el de alguno de sus derivados metálicos, que se habrán de exponer al tratar de los metales.

Además del cianógeno se conocen el *subnitruro de carbono* C_4N_2, el *nitruro de silicio* y algunos otros compuestos con el fósforo, arsénico, antimonio y boro, cuyo estudio ofrece escaso interés.

CIANOGENO. — $(CN)_2$ o Cy_2.

Peso molecular. — $Cy_2 = 52$.

470. Historia.—Descubierto por Gay-Lussac (1814), este descubrimiento llamó la atención, no sólo por las propiedades de este cuerpo, sino porque siendo compuesto funciona en muchas de sus combinaciones, como si fuera simple; su nombre, derivado del griego, significa *engendro azul*, por formar, en unión del hierro, el azul de Prusia; también se le llama *nitrilo oxálico*, porque se deriva de separar 4 moléculas de agua del oxalato amónico $(C_2O_4)(NH_4)_2 - 4H_2O = C_2N_2$ o $(CN)_2$.

471. Propiedades físicas.—Este cuerpo, que no existe en estado de libertad en la naturaleza, es gaseoso, pero a 0° y 15 atmósferas de presión, se liquida y a — 35° se solidifica, por evaporación rápida del cianógeno líquido; no tiene color, huele como las almendras amargas; 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. Sus disoluciones acuosas se alteran al cabo de algún tiempo depositando una sustancia parda llamada *ácido azúlmico* ($C_4N_5H_5O$) a la vez que en el líquido puede demostrarse la existencia de carbonato formiato, oxalato amónicos y urea. El cianógeno calentado en vasijas cerradas se transforma en *paracianógeno*, cuerpo sólido, pulverulento, de color pardo, cuya composición es la misma que la del cianógeno, del que es un *polímero*, es decir, resultado de la condensación de cierto número de moléculas de aquél; esta transformación comienza con lentitud a 350° y es muy rápida a 600°; es reversible, puesto que el paracianógeno se transforma por el calor en cianógeno gaseoso, llegando a establecerse un equilibrio en este sistema heterogéneo formado por un sólido y un gas. La tendencia del cianógeno a polimerizarse se observa también en sus compuestos.

472. Propiedades químicas.— Es electro negativo y funciona en muchas de sus reacciones de una manera análoga a los halógenos, cual si fuera cuerpo simple como éstos; es un radical *monovalente*, puesto que de la unión del carbono tetradínamo con el nitrógeno tridínamo, resulta una molécula abierta, cuya dinamicidad será igual a uno (N≡≡C—) o $(CN)'$ o Cy'; algunas veces, sin embargo, funciona como trivalente. Arde con llama purpúrea, formándose anhidrido carbónico, y el nitrógeno queda

libre; por eso se enturbia el agua de barita cuando se la vierte en la probeta en que se haya hecho arder el cianógeno. Este cuerpo es muy venenoso.

Se combina con el hidrógeno a 500° con mucha lentitud; no se combina directamente con otros metaloides, y sí con algunos metales; forma indirectamente compuestos con el cloro, bromo, yodo, oxígeno y azufre (pág. 337).

473. Obtención.—Este compuesto endotérmico se forma con absorción de 74 calorías para constituir la molécula C_2N_2, por no existir libre la agrupación CN, y es preciso el concurso de una energía extraña para que se unan directamente sus elementos. Se produce siempre que se queman materias orgánicas nitrogenadas en presencia de substancias alcalinas, o cuando se hace pasar una corriente de aire sobre la mezcla de carbonato bárico y carbón a temperatura elevada.

Se obtiene descomponiendo el cianuro de mercurio por la acción del calor:

$$Cy_2Hg'' = Hg + Cy_2$$

cianuro mercúrico. mercurio. cianógeno.

La operación se practica en un matraz en el que se coloca el cianuro (fig. 58, pág. 173); el cianógeno se recoge en la cuba hidrargironeumática.

Queda en el matraz un polvo pardo, que es el *paracianógeno*.

Para liquidar el cianógeno basta calentar dicho cianuro, o de plata, en el tubo de Faraday (pág. 110, fig. 25), en cuyo extremo enfriado se condensa el cianógeno líquido que evaporado rápidamente se solidifica.

474. Análisis.—Introduciendo en un eudiómetro de mercurio 2 volúmenes de cianógeno y 4 de oxígeno, y haciendo saltar chispas eléctricas, el volumen no varía; si se introduce después potasa para absorber el anhídrido carbónico, los 6 volúmenes se reducen a 2, que son de nitrógeno, pero los 4 de anhídrido carbónico contienen 2 de carbono; luego los *dos* de cianógeno estaban formados de 2 de carbono y 2 de nitrógeno; su fórmula será $C_2N_2 = Cy_2$.

Subnitruro de carbono C_4N_2.—Fué descubierto por Moureu y Bongrand en 1910: es sólido, cristalino, blanco, funde a 20°5, hierve a 76°, y por su olor y propiedades irritantes recuerda al C_2N_2; arde espontáneamente a 125°; se obtiene por deshidratación de la butinodiamida, por lo cual su constitución debe ser la siguiente: $N \equiv C - C \equiv C - C \equiv N$; pudiendo ser considerado como un cianuro de carbono.

ACIDO CIANHÍDRICO.—CNH o C y H = 27.

475. Historia y sinonimia.—Descubierto por Scheele en 1782 que le llamó *ácido prúsico*; determinada su composición por Berthollet en 1787; Gay-Lussac le preparó por primera vez anhidro en 1811. Se le conoce con los nombres de *ácido hidrociánico*, *ciánido hídrico* o *nitrilo fórmico* porque se deriva del formiato amónico, separando dos moléculas de agua: $CHO_2(NH_4) - 2H_2O = CNH$.

476. Estado en la naturaleza.—Este cuerpo existe en el jugo de algunos vegetales, como el *jatropha manioc* y en todas aquellas partes del organismo vegetal en las que se pueda transformar la *amigdalina* por hidratación en esencia de almendras amargas y ácido cianhídrico (*fermentación amigdálica*); por eso se le halla en las hojas y semillas de algunos vegetales de la familia de las rosáceas (albérchigo, laurel, cerezo, en las almendras amargas, etc.)

477. Propiedades físicas.—Es líquido transparente, incoloro, de olor y sabor intenso a almendras amargas, cuando está muy diluído en agua, pues el del anhidro *no debe apreciarse, por ser un veneno muy violento;* su densidad es 0,7; se disuelve en agua en todas proporciones, en alcohol y en éter; a —15° se solidifica por evaporación rápida del líquido, en cristales diminutos; es muy volátil, a 22°, hierve y la densidad de su vapor es 0,947 y 13,5 respecto al hidrógeno.

478. Propiedades químicas.—Este hidrácido forma sales halógenas (*cianuros*), sustituyendo su hidrógeno por los metales; arde con llama purpúrea.

Es el veneno más violento que se conoce: basta que caiga una gota de este cuerpo sobre un sitio de la piel de una persona o de un animal, en que haya una pequeña rozadura, o sobre una mucosa, como la de la boca o la del ojo, para que sea absorbido rápidamente y ocasione la muerte en pocos instantes; podemos citar el hecho de haber colocado debajo de la lengua de un perro de talla mediana una gota de este ácido, que produjo su muerte a los cuarenta y dos segundos; cuando cae una gota sobre un punto en que la piel está 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, no hay antídotos que sean eficaces; se aconsejan, sin embargo, el agua de cloro y el amoníaco líquido; pero para el ácido prúsico anhidro son ineficaces, aunque se administren a seguida de aquél, como hemos tenido ocasión de observarlo varias veces.

El ácido cianhídrico es muy inestable; comienza muy pronto, aun en la obscuridad, a tomar color parduzco, y transcurridos al-

gunos meses, todo él se convierte en una masa negra y esponjosa; los álcalis aceleran esta descomposición, y los ácidos minerales la retardan. Tienen tendencia a polimerizarse, formando el ácido tricianhídrico ($C_3N_3H_3$).

El hidrógeno le transforma en metilamina, para lo cual no hay más que hacer actuar sobre él la amalgama de sodio en presencia del agua:

$$\underset{\text{ácido cianhídrico.}}{CNH} + 4H = \underset{\text{metilamina.}}{CH_3(NH_2)}$$

Los cuerpos halógenos se combinan con sus componentes hidrógeno y cianógeno, formando cloruro, bromuro o yoduro de cianógeno; el oxígeno a temperatura elevada la quema, produciendo agua, anhídrido carbónico y nitrógeno: $2CNH + O_5 = H_2O + 2CO_2 + 2N$.

Los hidrácidos forman con él compuestos cristalizables, que se destruyen por la acción del agua, produciéndose ácido fórmico; hechos que están conformes con su carácter de nitrilo fórmico.

Cuando se mezcla el ácido cianhídrico con agua hay contracción de volumen, porque se forma un *trihidrato* de dicho ácido; si

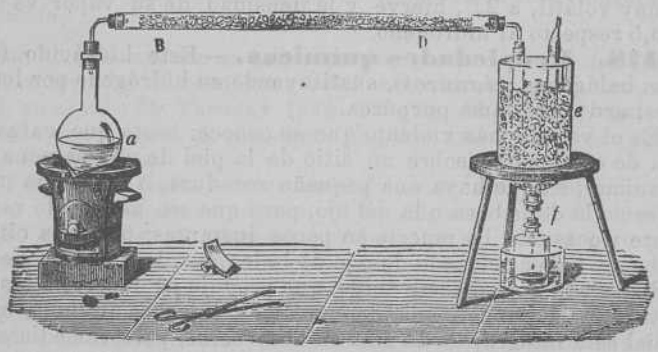


Fig. 108.—Preparación del ácido cianhídrico anhidro.

se le mezcla con cantidades indeterminadas de agua, forma el ácido diluído o acuoso, y si contiene la cantidad que marcan las Farmacopeas, recibe el nombre de *medicinal*. Se combina lentamente con el agua a unos 200°, y aun a la temperatura ordinaria, transformándose en formiato amónico: hecho que también comprueba su carácter de nitrilo fórmico.

479. Preparación.—Se conocen muchos procedimientos

para preparar este cuerpo, ya anhidro, ya diluído en agua; para una obra elemental basta dar a conocer los siguientes:

Tratando el cianuro mercúrico por el ácido clorhídrico se forma cloruro mercúrico y ácido cianhídrico:

$$Cy_2Hg + 2ClH, 3H_2O = Cl_2Hg \quad 6H_2O + 2CyH$$

cianuro mercúrico. ác. clorhídrico. cloruro mercúrico. ác. cianhídrico.

La operación se practica en el matraz *a* (fig. 108), en el que se calienta el cianuro mercúrico y el ácido clorhídrico; se desprende ácido cianhídrico en vapor, mezclado con algo de ácido clorhídrico, que marcha por el tubo horizontal BD, cuya primera sección B contiene fragmentos de mármol para saturar el ácido clorhídrico, y la segunda D trozos de cloruro cálcico para desecar el ácido cianhídrico, que se condensa en el tubo en U, cerrado por uno de sus extremos y rodeado de una mezcla frigorífica; se recoge en el 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 permite calentarle por medio de un baño de maría para impedir que se condense 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, colocándose el operador en el sitio por donde entre la corriente de aire, y *nunca en la dirección de salida*, debiéndose tomar cuantas precauciones sean necesarias para precaverse de una intoxicación; no debe perderse vista que es uno de los cuerpos más peligrosos de manejar.

Se conserva este ácido en frascos rodeados de papel azul, para evitar la acción de la luz, y también en tubos cerrados herméticamente en la lámpara de esmaltar y sumergidos dentro de agua fría.

Se prepara el ácido cianhídrico diluído haciendo actuar ácido sulfúrico, adicionado del doble de su peso de agua, sobre el ferrocianuro potásico.

$$2\,Fe(CN)_6K_4 + 3SO_4H_2 = 3SO_4K_2 + Fe(CN)_6Fe\,K_2 + 6CNH$$

La mezcla del ferrocianuro pulverizado y del ácido se coloca en el matraz *a* (fig. 53, pág. 162); los vapores se condensan en un refrigerante de Liebig *b* y el ácido cianhídrico acuoso se recoge en un frasco *c*.

480. Aplicaciones.—A pesar de ser tan venenoso se emplea como medicamento, diluído en agua; el ácido cianhídrico medicinal de la Farmacopea española está constituído por una parte de dicho ácido anhidrido y 8 $^1/_2$ de agua.

481. Cianuros.—CyM'.—Resultan de la sustitución del hidrógeno del ácido cianhídrico por los metales o por algunos radicales; también resultan de la acción de dicho ácido sobre algunas bases. Son *sencillos* y *dobles*, recibiendo esta última denominación los que se forman por la unión de dos sencillos, de los que uno de ellos es generalmente un cianuro alcalino. Entre los dobles hay unos en los que se

pueden caracterizar bien los dos metales que le constituyen y otros en los que no es posible hacerlo sin destruir la molécula; estos segundos se han denominado *cianuros complejos* y se admite que están constituídos por ciertos radicales formados por la unión de todo el cianógeno con el metal más electro-negativo, como por ejemplo, el que resulta de unir una molécula de cianuro ferroso (Cy_2Fe) con cuatro de cianuro potásico (CyK) en el que existe el $[(CN_6)\ Fe'$ o $Cy_6Fe]$ *tetradínamo*, llamado *ferrocianógeno* considerado como un radical hipotético: $Cy_2Fe,4CyK = (Cy_6Fe)^{IV}K_4$ ferrocianuro potásico.

Los cianuros alcalinos son muy solubles en agua y delicuescentes, los alcalino-térreos y el de mercurio poco solubles, los demás son insolubles; los solubles disuelven a algunos insolubles, formándose cianuros dobles o cianuros compuestos; las disoluciones acuosas de los cianuros se alteran pronto; el calor les descompone, excepto a los alcalinos, en cianógeno y metal o en nitrógeno y carburo metálico. El oxígeno y los cuerpos oxidantes les transforman en *cianatos* y el azufre en *sulfocianatos* (sulfocianuros); los alcalinos, alcalino-térreos y algunos metálicos, como el de cinc, 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.

Se preparan los cianuros, combinando directamente el cianógeno con el metal; por la acción del ácido cianhídrico sobre algunos metales, óxidos o hidratos, los alcalino y alcalino-térreos, por la del nitrógeno o substancias orgánicas nitrogenadas, sobre una mezcla de carbón y del hidrato o carbonato correspondiente; algunos por la del calor o la de substancias oxidantes sobre los cianuros compuestos; los insolubles por doble descomposición.

Se reconocen por el olor característico a almendras amargas que desprenden tratados por un ácido; los solubres dan con el *nitrato argéntico* precipitado blanco, soluble en 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, dan precipitado azul; cen el *ácido pícrico* en disolución acuosa dan los solubles coloración roja de sangre.

Estas mismas reacciones pueden servir para reconocer el ácido cianhídrico, neutralizándole previamente por un álcali y además se le epuede caracterizar porque con el *sulfhidrato amónico* forma sulfocianuro amónico, el que con una sal férrica y ácido clorhídrico para destruir el exceso de sulfuro, produce coloración roja intensa.

Schöenbein descubrió una reacción muy sensible del ácido cianhídrico, que consiste en exponer a sus vapores tiras de papel impregnadas de tintura alcohólica de guayaco (3 partes de resina de guayaco, tomadas del centro de los trozos, y 100 de alcohol rectificado) que se desecan y conservan en la obscuridad; se humedecen en el acto de usarlas en disolución acuosa de sulfato cúprico al 0,2 por 100; toman con el ácido cianhídrico ccloración azul verdosa por insignificante que sea su cantidad; la gran sensibilidad de esta reacción da lugar a 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.

482. Cloruros, bromuros y yoduros de cianógeno.—Se conocen dos cloruros: uno *líquido* (Cl Cy), incoloro, de olor penetrante que produce lagrimeo: a — 5° se solidifica en cristales blancos, y a + 15°,5 hierve; es muy venenoso y se altera con facilidad aunque se le conserve en tubos cerrados a la lámpara; el cloro le convierte en cloruro sólido y el amoníaco en *cianamida* (NH_2Cy). Se prepara por la acción del cloro sobre el cianuro mercúrico o sobre el ácido cianhídrico.

El cloruro cianúrico ($Cl_3\ Cy_3$) cristaliza en láminas o en agujas blancas amarillentas, de olor irritante que recuerda el de los ratones; poco soluble en agua, muy soluble en alcohol; a 140° se funde, y a 190° hierve; es muy venenoso, y el agua hirviendo le descompone en ácido clorhídrico y ácido cianúrico. Se prepara por la acción de los rayos solares sobre la mezcla de ácido cianhídrico y gas cloro en exceso.

El *bromuro de cianógeno* (Br Cy) cristaliza en cubos fusibles y volátiles; el calor le descompone. Se prepara con el bromo y el cianuro mercúrico.

El *yoduro de cianógeno* (ICy) cristaliza en agujas blancas sedosas; su olor es irritante; soluble en éter y muy volátil, bastando el calor de la mano para sublimarle; a 45° destila y es muy venenoso. Se prepara calentando una mezcla de yodo y cianuro mercúrico, en una sublimatoria o en un frasco en vidrio, colocados en baño de arena.

483. Compuestos del cianógeno con los metaloides divalentes.—No se conoce ningún compuesto de cianógeno y oxígeno; se conocen algunos constituídos por cianógeno, oxígeno e hidrógeno, entre los que figuran los que pueden llamarse oxácidos del cianógeno.

Acido ciánico [CN (OH)′ o Cy (OH′)].—Este cuerpo, estudiado por Wöhler (1822), es líquido movible, incoloro, de olor penetrante que excita el lagrimeo: muy inestable; a pocos grados por cima de 0° se descompone, produciendo pequeños chasquidos, transformándose en un polímero sólido, cristalizado y estable, que es el *ácido cianúrico* [$(CN)_3\ (OH)'_3$], transformación que es reversible, puesto que el calor transforma el ácido cianúrico en ciánico. Este, calentado con precaución, se transforma en otro polímero, (la *ciamélida*) sólido, isómero del anterior, pero amorfo, que también regenera el ácido ciánico elevando su temperatura. El ácido ciánico tiene la misma composición que la *carbimida* (CO = NH) o *ácido isociánico*. Se prepara destilando el ácido triciánico o cianúrico. Sus sales (los *cianatos*) son poco importantes; de ellos, el de amonio es isómero de la urea.

El *ácido cianúrico* o *triciánico* [$(CN)'_3\ (OH)'_3$ o $Cy_3\ (OH)_3$] se presenta en cristales pequeños, incoloros, poco solubles en agua fría, más en la caliente y en alcohol, y volátiles; es tribásico y forma los *cianuratos* ($Cy_3\ (OM')_3$), que son sales muy importantes. Se prepara por la acción del calor sobre la urea.

El *ácido sulfociánico* o *ácido sulfocianhídrico* [CN (SH)′ o Cy (SH)′], descubierto por Porret (1808), es líquido oleaginoso, incoloro, de olor parecido al del ácido acético, sabor cáustico; se solidifica a —12° y hierve a + 85°; muy soluble en agua y muy inestable, descom-

componiéndose con facilidad forma las sales llamadas *sulfocianatos* o *sulfocianuros*, y por su constitución corresponde a la *sulfocarbimida* (CS = NH). Se prepara tratando el sulfocianato de plomo por el ácido sulfhídrico.

Los *sulfocianatos* o *sulfocianuros* (CNSM o CySM) se encuentran algunos en la naturaleza (el de potasio y el de sodio en la saliva del hombre, del caballo, del perro y del carnero); los alcalinos son solubles y los demás poco solubles o insolubles. Se preparan por la acción del azufre sobre un cianuro a temperatura elevada, los insolubles por doble descomposición. Algunos se emplean como reactivos, como se dirá al estudiarlos particularmente.

484. Nitruro de silicio.—Se conoce el compuesto Si_2N_3 que se forma haciendo pasar el nitrógeno seco sobre silicio amorfo incandescente.

485. Carburo de boro CB_6.—Se obtiene por la acción del boro sobre el carbón en el horno eléctrico en presencia del cobre; la masa fundida se deja enfriar y se trata por NO_3H que disuelve el último, quedando cristales negros brillantes de dureza extraordinaria.

486. Combinaciones de los tetravalentes entre sí: Carborundo.—Este cuerpo es un siliciuro de carbono SiC; fué obtenido casualmente por *Acheson* cuando siguiendo consejos de *Edison* intentaba obtener el diamante artificial disolviendo carbón en silicato de alúmina fundido en el horno eléctrico. Actualmente se prepara en grandes hornos eléctricos mezclando cok en polvo con arena silícea y cloruro sódico, como fundente (1 p de cok + 2 p de SiO_2, + $^1/_2$ p de Cl Na) adiccionado de serrín de madera para hacer la masa porosa por su combustión; la sílice en exceso se elimina con NO_3H y FH hirviendo, y queda una masa cristalina azul-verdosa tan dura como el diamante; este producto se muele con potentes muelas de acero al manganoso, se le quita el hierro con SO_4H_2; y el polvo se emplea como esmeril y cementado convenientemente para fabricar *muelas de desgastar* y también material refractario.

En 1905, *Bölhing* ha obtenido un producto denominado *silundo* por la acción del silicio en vapor sobre el carbón sólido en el horno eléctrico; el producto obtenido conduce la corriente eléctrica y la transforma en energía calorífica, produciendo temperaturas elevadísimas; parece que su aplicación a la calefacción eléctrica para uso doméstico tiene un gran porvenir.

En 1911 se produjeron entre América, Italia y Suiza unas 10.000 toneladas de *carborundo* a unas 1.000 pesetas la tonelada.

METALES

GENERALIDADES

487. Historia—Ya se dijo (**78**) cuáles son los caracteres físicos y químicos que diferencian a los metales de los metaloides, y hasta qué punto estos caracteres pueden establecer una línea divisoria cada día más difícil, y como su principal importancia es de orden pedagógico. No es posible exponer aquí cuanto se refiere a la historia del conocimiento químico de los metales; bastará consignar que algunos de los que se encuentran libres en la naturaleza, como el oro, la plata, etc., o cuya extracción es sencilla, se conocieron primero, que después se han ido conociendo los que exigen para extraerles procedimientos más complicados, como el cinc, el níquel, el cobalto, etc., y que desde el último tercio del siglo XVIII, se han descubierto muchos, habiendo aumentado su número en estos últimos años.

488. Estado en la naturaleza.— Pocos se encuentran libres (*nativos*), como, por ejemplo, el oro, el platino, la plata, el cobre, el mercurio y rara vez el hierro; por regla general, se les encuentra formando combinaciones binarias, ternarias, etc., con los metaloides, y alguna vez con otros metales, así es que son muy abundantes los *óxidos* metálicos, los *sulfuros*, los *cloruros* y otras sales halógenas, los arseniuros y sulfo-arseniuros, y algunos seleniuros y telururos; son muy abundantes también las sales metálicas, como los *sulfatos*, *carbonatos*, *silicatos*, etc., y algunas sales dobles, como ciertos silicatos. En el reino orgánico se encuentran algunos metales formando sales y en algunas moléculas orgánicas.

489. Propiedades físicas. — **Estado físico.** — Todos tienen estado sólido a la temperatura ordinaria, excepto el mercurio, que es líquido; muchos de ellos cristalizan, y lo hacen generalmente en el sistema cúbico; en masa y bruñidos, presentan ese brillo especial, llamado metálico; cuando están reducidos a polvo le pierden casi por completo, y algunos completamente.

Color-olor-sabor.—Su color es variable; el más frecuente es el blanco de plata, con viso azulado en algunos y gris en otros; los hay que tienen colores característicos, como puede verse en la lista siguiente, en la que se consigna el color de los metales más principales:

Blanco argentino.—*Litio.—Sodio.—Potasio.—Rubidio.—Cesio.—Plata.—Bario.—Magnesio.—Cadmio.—Mercurio.—Cobalto.—Indio. Platino.—Iridio.—Paladio.*

Blanco azulado.—*Talio.—Cinc.—Aluminio.—Plomo.— Osmio.*

Blanco agrisado.—*Calcio*. — *Hierro*. — *Niquel*. — *Cromo*.—*Manganeso*.—*Uranio*.
Amarillo.— *Estroncio*.—*Oro*.
Rojo.—*Cobre*.

Haciendo que los rayos luminosos se reflejen varias veces sobre un mismo metal, se modifica bastante su color, apareciendo entonces que el oro es rojo; la plata amarilla; el cobre, rojo escarlata; el cinc, azul índigo; el hierro, violado, etc.

Los metales, en general, son inodoros e insípidos; algunos despiden olor particular cuando se les frota con la mano; les hay que puestos sobre la lengua desarrollan un sabor estíptico desagradable.

Densidad.—Su densidad varía entre 0,59 y 22,5, creciendo, por lo general, con el peso atómico; hay tres metales menos densos que el agua; muchos tienen una densidad comprendida entre 1 y 10, bastantes entre 10 y 20, y muy pocos pasan de este número, como puede verse en el cuadro siguiente:

Litio	0,59	Estroncio	2,45	Níquel	8,28	Talio	11,86
Potasio	0,83	Aluminio	2,56	Cadmio	8,55	Mercurio	13,59
Sodio	0,97	Cromo	6,00	Cobalto	8,60	Urano	18,40
Rubidio	1,52	Cinc	6,86	Cobre	8,91	Oro	19,26
Calcio	1,70	Manganeso	7,20	Plata	10,50	Platino	21,50
Magnesio	1,75	Hierro	7,80	Paladio	11,30	Iridio	22,41
Cesio	1,88	Indio	7,40	Plomo	11,36	Osmio	22,47

Estas densidades se refieren, por regla general, a los metales fundidos; cuando han sido forjados o se les hace cristalizar, sus densidades aumentan algo. Los metales cuya densidad es superior a 5 se les llama *pesados*, y si es inferior, se les dice *ligeros;* éstos, por regla general, tienen mayor energía química.

Estructura; dureza.—La estructura de los metales puede ser compacta, fibrosa, cristalina o laminosa, y por consiguiente, su fractura será lisa, fibrosa, cristalina o laminosa; estas cualidades se modifican por los choques, las vibraciones, etc.

También es distinta su dureza; los hay que rayan el vidrio, como el cromo y el manganeso; otros que son rayados por aquél, como el hierro, níquel, cobalto y cinc; otros que lo son por el carbonato cálcico, como el platino, cobre oro, plata y cadmio; el plomo es rayado por la uña y el potasio y sodio son blandos como la cera. Algunos cuerpos, como el azufre y el fósforo, aumentan la dureza de los metales. Hay metales muy frágiles en las condiciones ordinarias, tales como el bismuto y el antimonio; el estaño y otros se hacen frágiles en determinadas circunstancias; los metales frágiles suelen tener caracteres análogos a los metaloides.

La dureza y fragilidad de los metales varían extraordinaria-

mente si contienen vestigios de impurezas; así el oro se hace fragilísimo con $^1/_{2000}$ de plomo; el hierro se hace duro con mínimas cantidades de carbono (acero), y aun éste con indicios de Cr. Mn, V, etc., adquiere propiedades muy notables; el plomo con 3 $^0/_{00}$ de antimonio llega a ser inflamable a la temperatura de fusión, etc.

Tenacidad; ductilidad; maleabilidad.—Son propiedades físicas notables de los metales; unos son muy tenaces, es decir, oponen gran resistencia a dejarse romper, como el *cobalto*, el *níquel* 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 (se pueden hacer hilos de platino, que es necesario mirarles con una lente para poder verlos bien: 0,00008 mm. de diámetro); algunos se dejan extender en láminas muy delgadas por medio de martillo o de los cilindros laminadores; el *oro* es el cuerpo más maleable que se conoce; comparten con él esta cualidad la *plata*, el *aluminio* y el *cobre* y el platino. Se han llegado a obtener láminas de oro de 0,0001 mm. de espesor. Para que algunos puedan estirarse en hilos o extenderse en láminas es necesario de cuando en cuando someterles al rojo y dejarles enfriar lentamente (*recocido*), porque si no, se hacen frágiles, y no es posible seguir trabajándoles. El cuadro siguiente da idea del orden de más a menos con que los metales presentan estas propiedades:

TENACIDAD.—*Cobalto.—Níquel.—Hierro.—Cobre.—Platino.—Plata.—Oro.—Cinc.—Níquel.—Plomo.*

DUCTIBILIDAD.—*Oro.—Plata.—Platino.—Aluminio.—Hierro.—Cobre.—Cinc.—Plomo.*

MALEABILIDAD.—*Oro.—Plata.—Aluminio.—Cobre.—Platino. Plomo.—Cinc.—Hierro.—Níquel.*

Conductibilidad para el calor.—Los metales son buenos conductores del calor, pero unos le conducen mejor que otros; esta propiedad es interesante por las aplicaciones industriales que de ellos se hacen; según una tabla formada por Wiedemann y Franz, el orden de conductibilidad, de más a menos, es el siguiente: *plata, cobre, oro, cinc, hierro, plomo* y *platino*.

Fusión.—Por el calor pueden fundirse todos ellos. La temperatura a que se funden es muy diversa; alguno, como el *mercurio*, lo hace a —39°; otros, como el *cesio, rubidio, potasio, sodio* y *galio*, se funden por debajo de 100°; el *plomo*, el *cadmio*, el *cinc*, la *plata* y otros, lo hacen por debajo de 1.000°; en cambio, el *cobre*, el *hierro*, el *níquel*, etc , exigen mayor temperatura, y el *iridio* no se funde hasta 1.950°, ni el molibdeno y osmio hasta cerca de 2.800°. Algunos metales que no se había conseguido fundirles en los hornos ordinarios se les ha fundido por medio de la llama de la

luz oxhídrica en un aparato como el que representa la fig. 109, y con gran facilidad en los hornos eléctricos.

Volatilización.—No se conoce ningún metal que sea fijo a la acción del calor; el *mercurio* emite vapores a la temperatura ordinaria y hierve a 360°; otros hierven y se volatilizan a temperaturas más o 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 oxhídrica. Los vapores que producen algunos metales al volatilizarse, son coloreados y dan espectros característicos. En el horno eléctrico se ha conseguido volatilizar con rapidez muchos metales de los considerados como más fijos.

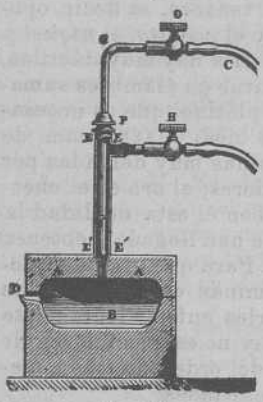


Fig. 109
Fusión de los metales por la llama oxhídrica.

Opacidad. — Los metales son opacos; algunos, cuando están fundidos, y otros reducidos a láminas muy delgadas, dejan pasar rayos luminosos; los panes de oro los dejan pasar verdes; la plata y el hierro, depositados sobre una lámina de vidrio, por la reducción de algunos de sus compuestos, forman capas tan delgadas, que dan paso a la luz.

Conductividad eléctrica.—Son 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, siguiéndoles el *oro*, *aluminio*, *magnesio*, *sodio*, *cinc*, *cadmio*, *potasio*, *calcio*, *litio*, etc.

Algunos metales, como el *hierro*, el *manganeso*, el *níquel* y el *cromo*, poseen la propiedad de imantarse, por la influencia de los imanes naturales o artificiales o de corrientes eléctricas.

490. Propiedades químicas.—Los metales son electropositivos relativamente a los metaloides y en sus combinaciones desempeñan siempre el papel de *cationes;* sus moléculas son *monoatómicas* lo cual explica la gran potencia de reacción que presenta la mayoría.

Los hay que arden con llama muy brillante, y a veces característica, siendo notable esta propiedad en los que son muy volátiles, como el *cinc* y el *magnesio,* el color de su llama le comunican, generalmente, a otras con las que se les pone en contacto, también dan coloración a la chispa eléctrica.

Acción del hidrógeno.—Se combina con algunos formando *hidruros metálicos,* como el de litio potasio, el de sodio, el de cobre, el de paladio, etc.; estos compuestos, que ofrecen por lo general escaso interés, son parecidos a veces a las aleaciones, lo que está de acuerdo con la semejanza que el hidrógeno tiene con los elementos metálicos.

Acción de los cuerpos halógenos.—Tienen mucha afinidad para los metales, combinándose directamente con casi todos, con desarrollo de calor y algunas veces de luz, y con los que no, lo hacen indirectamente, formando *fluoruros, cloruros, bromuros* y *yoduros*, cuyos caracteres generales se han expuesto ya (páginas 120, 126, 129 y 131).

Acción del oxígeno.—Es muy diferente, según que actúe a la temperatura ordinaria o a temperatura elevada, que esté seco o húmedo, que sea puro o que le acompañen otros cuerpos, como sucede en el aire.

El cesio, rubidio, sodio y potasio son los únicos metales que a la temperatura ordinaria se oxidan en atmósferas de oxígeno o de aire secos; los demás necesitan que la temperatura sea más o menos elevada, como sucede con el mercurio, que no se oxida sino entre 300° y 400°, y con el cobre, que lo hace al rojo obscuro. Influye notablemente, para que se efectúen estas oxidaciones, el estado de división en que se halle el metal; el hierro en lámina o en alambre delgado necesita para arder en oxígeno puro que se le caliente al rojo, mientras que el polvo, como el procedente de la reducción del óxido férrico por el hidrógeno, es *pirofórico*, es decir, arde cuando se le vierte en el aire o en el oxígeno a la temperatura ordinaria. También es pirofórico el cobre procedente de la reducción del óxido cúprico por el hidrógeno.

El oxígeno húmedo oxida rápidamente a los metales alcalinos y alcalino-térreos; otros se oxidan también, si hay en su presencia un ácido débil o muy diluído 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 substancias alcalinas la evita, porque absorben el anhidrido carbónico. El resultado de la acción del oxígeno seco o húmedo sobre los metales, es la formación de los *óxidos* é *hidróxidos metálicos*, cuyas propiedades se expondrán más adelante.

Conocido lo anterior, es fácil explicar la alteración que experimentan algunos metales expuestos a la acción del aire húmedo, como el hierro, que se transforma completamente en óxido férrico hidratado; en un principio, su oxidación es lenta y se debe al oxígeno que en presencia del anhidrido carbónico y del agua se une a él, formándose car-

bonato ferroso, que después se transforma en óxido férrico hidratado (*orín* o *herrumbre*), desprendiéndose anhidrido carbónico; una vez formada una pequeña porción de dicho cuerpo, la oxidación avanza con rapidez, porque entre el óxido formado y el metal se establece una especie de par voltaico que produce la descomposición del agua, dirigiéndose su oxígeno al hierro, con el que se combina, y el hidrógeno, en estado naciente, se une al nitrógeno para formar amoníaco, cuya presencia es fácil demostrar en la herrumbre.

Los metales que por la acción del aire húmedo forman un óxido o un hidrocarbonato que no sea poroso, como el cinc y el plomo, dicho compuesto cubre perfectamente la superficie del metal y evita que continúe oxidándose. En esto se fundan los procedimientos para preservar de la oxidación los metales, como el hierro, que han de estar continuamente expuestos al aire húmedo; se les cubre de una substancia que evite su contacto con aquél, empleándose con este objeto grasas, capas más o menos espesas de barniz, un esmalte (utensilios de cocina de *hierro esmaltado*) u otro metal, como el cinc (*hierro galvanizado*), el estaño (*hierro estañado*), el níquel (*hierro niquelado*), el cobre, etc.

Acción del azufre.—Es análoga a la del oxígeno; cuando está seco y a la temperatura ordinaria no se combina con ninguno, pero sí con casi todos ellos a temperaturas más o menos elevadas, produciendo en muchos casos combustiones muy intensas, y alguna vez explosiones violentas; el cinc, el aluminio, el platino y sus análogos, resisten a la acción directa del azufre. En presencia del agua este cuerpo se combina con muchos metales a la temperatura ordinaria, con notable desarrollo de calor; una mezcla de dos partes de limaduras de hierro y una de flor de azufre, humedecida con agua, desarrolla al poco tiempo el calor suficiente para que aquélla se transforme en vapor (*volcán de Lemery*). En uno y otro caso se forman los *sulfuros* o los *sulfhidratos metálicos*, cuyos caracteres generales se dieron ya a conocer (**193**).

La acción del selenio y del telurio es análoga a la del azufre y no tiene mucha importancia.

Acción de los metaloides trivalentes.—El *nitrógeno*, a pesar de su escasa energía química, es absorbido por algunos metales, para formar los *nitruros metálicos*, que se les puede considerar derivados de los nitruros de hidrógeno, entre ellos el ácido nitrhídrico. Algunos como los de Li, Mg, Ba, etc., tienen relativa importancia, no sólo porque su formación permite separar el nitrógeno del argo (**270**), si que también porque su presencia en ciertos metales contribuye a modificar las condiciones de éstos.

El *fósforo* se combina con los metales, ya directa, ya indirectamente, formándose los *fosfuros metálicos*, cuerpos en general de poco interés; es importante el compuesto que forma con el cobre denominado *bronce fosforado*, de gran aplicación en la industria por su dureza.

El *arsénico* actúa de manera análoga al fósforo, y los *arseniuros metálicos* que resultan son también en general poco importantes; es interesante por su aplicación en la fabricación de *perdigones*, la influencia de pequeñas cantidades de As en la tensión superficial del Pb fundido.

El *antimonio* actúa en estos efectos como un verdadero metal originando al combinarse con estas verdaderas *aleaciones*.

El *boro* se combina con algunos metales a temperaturas elevadas, formándose *boruros metálicos*, análogos a los compuestos que con aquéllos forman el silicio y carbono. A medida que sean más estudiados llegarán a tener gran importancia, no sólo por sus aplicaciones a la industria, sino también porque su formación contribuirá a esclarecer la cuantivalencia de algusos elementos químicos.

Acción de los metaloides tetravalentes. — El *carbono* se combina con los metales, y se forman los *carburos metálicos*, cuerpos cuyo número era muy escaso hasta hace pocos años, en que Moissan se dedicó a su estudio, valiéndose de las temperaturas elevadas de los hornos eléctricos; tal ha sido el avance dado, que la serie de estos cuerpos está a punto de completarse. Este estudio es de gran interés, no sólo por las aplicaciones industriales que algunos de ellos han recibido ya, sino también porque es una serie que establece lazos de unión entre las especies químicas orgánicas y las inorgánicas; estos carburos se consideran derivados de los carburos de hidrógeno, que a su vez se producen cuando aquéllos se tratan por agua y por ciertos ácidos. Estos hechos han permitido a Moissan formular una hipótesis muy fundada acerca del origen de ciertos hidrocarburos naturales, como por ejemplo, los petróleos. Entre las más importantes acciones del C, sobre los metales, figura sin duda su influencia sobre el hierro, con el que se combina y en el que se disuelve a temperaturas elevadas transformándole en *acero*, según se explicará en lugar oportuno.

El *silicio* forma también *siliciuros metálicos*, bien definidos y cristalizados, de cuyo estudio se ocupó igualmente Moissan.

Acción de los metales.—Los metales se combinan unos con otros, a veces con gran desarrollo de calor, para formar los cuerpos llamados *aleaciones*, cuyos caracteres generales, dada su gran importancia, se expondrán en capítulo aparte.

491. Acción de los cuerpos compuestos sobre los metales.—Acción de los ácidos.—La acción de los ácidos sobre los metales depende de las condiciones de unos y otros, y de aquéllas en que actúan, como por ejemplo, la temperatura.

Los hidrácidos atacan a casi todos, formándose la sal halógena

correspondiente y desprendiéndose hidrógeno; si aquélla es insoluble, como el cloruro de plata, se deposita sobre el metal e impide, o por lo menos dificulta, que continúe la acción.

El sulfhídrico seco a la temperatura ordinaria actúa apenas sobre los metales; pero a altas temperaturas lo hace enérgicamente; así es descompuesto por el cinc en ebullición, y no en las condiciones ordinarias.

Los oxácidos enérgicos atacan a casi todos los metales a la temperatura ordinaria o a temperaturas elevadas, variando la acción con la naturaleza del ácido su concentración, la naturaleza del metal y la temperatura; las acciones más frecuentes pueden reducirse a dos grupos: uno en que el hidrógeno del ácido es total o parcialmente sustituído por el metal, como en el caso de los hidrácidos, y otro en que el oxácido es a la vez total o parcialmente descompuesto.

Así al ácido sulfúrico, diluído y a la temperatura ordinaria, actúa enérgicamente sobre el hierro del modo siguiente:

$$Fe + SO_4H_2 = SO_4Fe + H_2$$

mientras que concentrado y caliente, al actuar sobre el cobre, forma sulfato y desprende anhídrido sulfuroso (pág. 189).

Otro ejemplo del segundo género de reacciones puede hallarse en la acción del ácido nítrico sobre algunos metales; actuando sobre la plata se produce la siguiente reacción:

$$Ag + 2NO_3H = \underset{\text{nitrato de plata.}}{NO_3Ag} + H_2O + \underset{\text{peróxido de nitrógeno.}}{NO_2}$$

en la cual, en vez de un desprendimiento de hidrógeno, se produce un desprendimiento de gas, NO_2, sofocante y de color rojo.

Pero esta reacción, lo mismo casi todas sus análogas, pueden, en realidad, suponerse realizadas en dos tiempos, como sigue:

1.°

$$Ag + NO_3H = NO_3Ag + H$$

en que el ácido actúa de un modo normal, según el primer género de reacciones

y 2.°

$$H + NO_3H = H_2O + NO_2$$

en que simultáneamente el hidrógeno naciente, producido en cada instante, según la reacción anterior, reduce, o lo que es lo mismo, desoxigena al ácido nítrico que aún no ha intervenido en el fenómeno, variando el grado y género de su descomposición con la concentración del ácido y el calor producido en la reacción.

En ciertos casos es necesario, para que un ácido actúe sobre un metal, que se verifique una acción eléctrica; así el ácido sulfúrico diluído no ataca al cinc puro, pero sí cuando, en contacto con este metal, existe otro, tal como el cobre, o aun el platino, que forme un par eléctrico con aquél.

Otras veces puede ocurrir que de la acción de los ácidos sobre los metales resulten cuerpos sólidos insolubles o gaseosos que, recubriendo a los últimos, impidan que continúe la acción de los primeros; este fenómeno se observa en la llamada *pasividad* del hierro, producida por el contacto del metal con el ácido nítrico, durante el cual llega a hacerse aquél inalterable por este ácido, bien por revestirse de una tenue capa de óxido insoluble, como suponen unos, o por recubrirse de una capa gaseosa imperceptible que impide el contacto con el ácido, según admiten otros.

Ciertos metales, como el oro, el platino y otros, no son atacados por ningún ácido, ni aun por los más enérgicos, excepción hecha del ácido selénico SeO_4H_2 que actúa sobre el primero; estos metales, en cambio, se disuelven en la mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados, llamada *agua regia* (por disolver al oro, rey de los metales), siendo esto debido a que de la reacción mutua entre ambos ácidos resulta *cloro* libre, que transforma en cloruros solubles a los metales citados.

Acción de los metales sobre el agua.—Es tan interesante, que sirvió para establecer algunos grupos en la clasificación que de estos cuerpos hizo Thenard, modificada de acuerdo con los conocimientos actuales, que es como sigue:

Los metales, por su oxidabilidad y su acción sobre el agua, pueden agruparse como se indica en la página siguiente.

Acción de otros compuestos.—Los demás compuestos que forman los metaloides, o no actúan sobre los metales, o sus acciones son poco interesantes; algunas pueden preverse teniendo en cuenta las propiedades de dichos cuerpos.

492. Extracción de los metales.—Todo lo que concierne a los procedimientos que se emplean para extraer los metales, sobre todo los más usados, constituyen un tratado especial, que ha recibido el nombre de *Metalurgia*.

Ya se ha dicho son pocos los metales que se encuentran *nativos*, y éstos en cantidades relativamente pequeñas; que lo ordinario es encontrarles constituyendo especies mineralógicas, en las que se están formando compuestos químicos, binarios, ternarios, etc.

Dichas especies mineralógicas es poco frecuente se hallen en estado de poderlas someter desde luego a las operaciones químicas de la metalurgia; generalmente están asociadas a otra u otras que

CLASES	SECCIONES	
1.ª *Metales comunes.* Se oxidan en el aire a temperaturas poco elevadas, y sus óxidos no se reducen por el calor	1.ª Descomponen el agua a la temperatura ordinaria	Litio, sodio, potasio rubidio, cesio. talio, calcio, estroncio, bario. radio.
	2.ª La descomponen a 100° próximamente	Magnesio, manganeso.
	3.ª La descomponen al rojo obscuro y a la temperatura ordinaria en presencia de los ácidos diluídos	Vanadio, cromo, hierro, níquel, cobalto, cinc cadmio, indio, talio y uranio.
	4.ª La descomponen al rojo-vivo y son solubles en los álcalis	Titanio, molibdeno, estaño, antimonio, tantalio, wolframio y osmio.
	5.ª La descomponen débilmente al rojo blanco	Cobre, plomo y bismuto.
2.ª *Metales intermedios.* No se oxidan apenas en el aire, ni aun a alta temperatura, y sus óxidos no se reducen por el calor	6.ª No la descomponen sino en presencia de ácidos o bases	Aluminio, glucinio, galio.
3.ª *Metales preciosos.* Sus óxidos se descomponen fácilmente por el calor	7.ª Se oxidan a temperaturas poco elevadas y a mayor temperatura sus óxidos se reducen.	Mercurio, paladio, rodio y rutenio.
	8.ª Son inalterables a todas las temperaturas.	Plata, oro, iridio y platino.

constituyen lo que se llama su *ganga*, que es preciso separarla, a menos en gran parte, para facilitar la explotación del mineral; con este objeto se emplean operaciones mecánicas y físicas, tales como el escogido a mano, la trituración, la pulverización, los lavados mecánicos, las fusiones, etc., fundadas en las diferentes cualidades físicas del mineral y su ganga (distintas densidades, puntos de fusión, solubilidad, etc.). De esta manera se consigue condensar en masas mucho menores todo o la mayor parte del mineral extraído de los filones y que ha de ser objeto de su explotación.

En algunas ocasiones hay que someter los minerales a operaciones químicas preliminares, cuyo objeto es transformar el compuesto químico metálico en otro u otros que se presten mejor a su extracción; a estas operaciones pertenecen la *tostación* y la *calcinación*, por medio de las cuales se transforman los sulfuros, arseniuros, etc., metálicos, en óxidos, sulfatos, etc., más aptos para ulteriores transformaciones.

En muchos casos los metales extraídos son bastante impuros aun para las aplicaciones industriales; se hace preciso separar por completo, o por lo menos en gran parte, las substancias extrañas que los impurifican, valiéndose de procedimientos que constituyen lo que se llama su *refinación*.

Los procedimientos metalúrgicos han experimentado en los últimos años una gran transformación. La energía eléctrica de que hoy se dispone, en condiciones cada día más ventajosas, se va aplicando a ésta como a otras muchas industrias, modificándolas por completo. La idea no es nueva: Davy aisló los metales alcalinos por medio de la corriente eléctrica; en 1836 Becquerel echó las bases de la *electro-metalurgia* actual.

Comprende esta interesantísima rama de la Metalurgia en general, dos órdenes de procedimientos: los *electrotérmicos* y los *electrolíticos*. Los primeros no difieren realmente de los métodos químicos clásicos, sino en poseer por medio de hornos eléctricos temperaturas suficientemente elevadas a las que no se había llegado por ningún otro procedimiento: es así como *Moissan* redujo por el carbón los óxidos de uranio, wolframio, molibdeno, titanio, cromo, cobalto, manganeso, etc., obteniendo los metales correspondientes en gran cantidad y en condiciones apreciables de pureza. Los segundos pueden subdividirse en dos grupos: aquellos en que la corriente eléctrica, de débil tensión por lo general, actúa sobre disoluciones salinas *iontizadas*, a la temperatura ordinaria, como sucede en la extracción del cobre, el níquel, etc., y aquellos otros en que la corriente eléctrica de alta tensión funde primero la substancia sobre la que ha de actuar y verifica después la electrolisis de esta materia fundida; así se obtienen, entre otros, el magnesio y el aluminio; estos últimos procedimientos han recibido el nombre de *termo-electrolíticos*.

Debe advertirse que los metales obtenidos por estos procedimientos son más puros que los obtenidos por los procedimientos antiguos, por lo que sus propiedades difieren de las que antes se les asignaba, porque se tomaron como metales a sus carburos y otros compuestos. De aquí que los métodos electrolíticos se apliquen con ventaja también en la *refinación* de los metales.

La obtención de los metales, en resumen, no puede ajustarse a reglas fijas pero, por lo general, siempre puede incluirse en alguno de los grupos siguientes:

1.° Empleo de la energía eléctrica. Así, por electrolisis, de una sal fundida se preparan el litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario y aluminio; por electrolisis de una sal disuelta se pueden obtener el galio, el cobre, el radio y otros.

2.° Por la simple acción del calor. Así, una porción de óxidos metálicos, como los de paladio, plata, platino, oro y mercurio, se descomponen, a la temperatura del rojo, en oxígeno y metal; muchos cloruros, bromuros, yoduros y sulfuros se descomponen, igualmente, por la acción del calor; el radio y el bario pueden ser también obtenidos mediante la descomposición de sus nitruros por el calor.

3.° Por desalojamiento; este, que es el método más general, puede

conseguirse de muy diversos modos, en la mayoría de los cuales se utiliza con ventaja el *poder reductor de diversos metaloides y metales*. Así, por ejemplo, el *hidrógeno*, a la temperatura del rojo, desaloja a la mayoría de los metales de sus combinaciones con el oxígeno, del cual se apodera para formar agua. El *carbón*, calentado con un óxido, se apodera igualmente de su oxígeno para formar óxido o anhídrido carbónicos, dejando libre el metal, este procedimiento, de gran extensión en la industria, se aplica para obtener en gran escala el sodio, potasio, cinc, cadmio, estaño, plomo, hierro, cobre, níquel, etc. El *sodio* y el *magnesio*, a la temperatura del rojo, desalojan, igualmente, a otros metales, de sus cloruros o de sus óxidos; así se obtienen el propio magnesio (mediante la acción del sodio sobre su cloruro) y el titanio, rubidio y cesio. El *aluminio*, en polvo fino y a alta temperatura, reduce también a ciertos óxidos: este método, ideado por *Goldschmidt* en 1898 y conocido con el nombre de *aluminio-termia*, se practica del modo siguiente: mezclánse ambos cuerpos reaccionantes íntimamente en las proporciones que el cálculo aconseja y se adiciona además una pequeña cantidad de bióxido de bario; a esta mezcla se denomina *termita*. Una pequeña cantidad de la termita se introduce en un crisol refractario y sobre ella se coloca lo que suele llamarse *cereza inflamable*, que no es otra cosa que una esferita hecha con polvo de magnesio-bióxido de bario y un aglutinante, que aprisionan una de las extremidades de una pequeña cinta de magnesio, que se coloca allí a modo de mecha. Se prende fuego a ésta y la combustión se transmite rápidamente a la termita, que acaba por convertirse en una masa flúida incandescente, a la que hay que seguir agregando aquella mezcla en pequeñas porciones; al terminar el fenómeno, que es de una gran visualidad, y durante el que la temperatura se eleva a unos 3000°, se obtiene, después de fría la masa, un producto cristalino constituído por óxido alumínico cristalizado (corindon artificial) y aparte el metal cuyo óxido había sido sometido a la operación en estado de libertad y también cristalizado en muchos casos.

493. 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 éstas aplicaciones corresponde a los tratados de Química industrial, por más que al hacer el de cada metal en particular, se indicarán algunas de ellas.

ALEACIONES

494. Constitución de las aleaciones.—Ya se ha dicho (**69**) que se da el nombre de *aleaciones* a los cuerpos resultantes de la unión de dos o más metales, y que si uno de éstos es el mercurio, se llaman *amalgamas*.

Aunque se forman con cantidades variables de unos mismos metales, por lo cual opinaron algunos que son mezclas y no combinaciones, como al unirse sus componentes tienen lugar los fenómenos que caracterizan a las combinaciones químicas, es decir, desarrollo de calor (el mercurio, al unirse con el potasio; desarrolla 34,2 calorías) y de electricidad y aun algunas veces de luz, y como las aleaciones pueden cristalizar teniendo sus cristales forma y composición constantes, se ha llegado a admitir que son *compuestos definidos, disueltos en el exceso del metal que entra en ellas en mayor proporción.*

El estudio químico-físico de las aleaciones (fusibilidad, conductividad eléctrica, etc.), y su examen micrográfico (metalografía) han conducido a la conclusión de que existen diferentes tipos de aleaciones.

Unas son realmente compuestos definidos o combinaciones que pueden representarse por una fórmula determinada como la amalgama de potasio, cuyos cristales, obtenidos en determinadas condiciones, responden a la fórmula $Hg_{12}K$, la de oro $HgAu_2$ y otras varias.

Otras están formadas por *mezclas* de los metales que las forman, pero cuya mezcla posee un punto de fusión invariable y menor que el que tendría cualquier otra mezcla de los mismos metales en otras proporciones, (denominado punto o temperatura de *eutexia*) como si constituyera un compuesto definido y son las llamadas *eutécticas* (*fácilmente fusibles*).

Otras son mezclas también de metales en proporciones variables, en las que aquéllos no pueden ser fácilmente separados por medios mecánicos pero que no poseen punto eutéctico alguno: son las constituídas por metales isomorfos y se las denomina *mezclas isomorfas* o *disoluciones sólidas*, por constituir medios de una gran homogeneidad.

Hay otras, en fin, que están formadas por la reunión de algunas de las anteriores entre sí o con alguno de los metales simples que las constituyen, actuando entonces aquéllas, sobre todo si se trata de las primeras, como otro metal simple cualquiera.

495. Propiedades físicas.—Son casi todas sólidas a la temperatura ordinaria; alguna hay líquida, como la de potasio y sodio; cristalizan generalmente en el sistema cúbico, tienen brillo metálico y su color es agrisado, a no ser que exista en ellas, en cantidad suficiente, uno de los metales que tienen colores característicos, como el cobre, que da aleaciones amarillas, a veces rojizas; el oro, que las forma amarillas, etc,; su densidad difiere de la que correspondería a la mezcla de los metales que las forman, lo que indica que unas veces al unirse aquéllos hay contrac-

ción y otras aumento de volumen; se disuelven en los metales fundidos y al enfriarse cristalizan; su dureza, tenacidad, ductilidad y maleabilidad, son diferentes de las que corresponden a los metales que las constituyen, siendo por regla general menores que las de éstos; algunas hacen excepción; es también diferente su fragilidad; el cobre y el estaño, que no son frágiles, forman, cuando se les une en determinadas proporciones, una aleación tan frágil que se la puede pulverizar.

Acción del calor.—Sometidas a la acción del calor las aleaciones que contienen algún metal volátil, éste se volatiliza y la aleación se descompone; esto es lo que sucede con las del cinc, y sobre todo con las amalgamas.

Son siempre más fusibles que el metal menos fusible de los que las forman, y algunas lo son más que todos los metales que contienen; la de Wood funde entre 66° y 71° y la de Arcet es fusible a 94°,5. Ya se ha dicho que la de potasio y sodio es líquida a la temperatura ordinaria.

Licuación.—Calentadas algunas aleaciones a temperaturas inferiores a su punto de fusión experimentan el fenómeno de la *licuación*, debido a su modo de solidificarse: las primeras partes que se solidifican suelen ser de un metal puro y las últimas de una aleación eutéctica de composición diferente a la primitiva y de un punto de fusión inferior. Separando la porción licuada, queda una materia menos fusible, con numerosas oquedades y aberturas. Por medio de un termómetro pueden apreciarse bien los cambios de temperatura en el fenómeno de la licuación.

También sucede que al fundirse las aleaciones constituídas por metales cuyas densidades son muy diferentes, la parte inferior es más rica en el metal más denso, y la superior en el menos denso. Todos estos hechos hay que tenerlos muy presentes al fabricar los objetos construídos con aleaciones metálicas.

Análisis micrográfico de las aleaciones.—Guillelmín dió a conocer (1892) un procedimiento para analizar por medio del microscopio las aleaciones industriales, que permite estudiar éstas bajo el doble punto de vista de su composición y de la naturaleza del trabajo a que hayan sido sometidas; procedimiento que es una generalización del ideado por Osmond y Werth para determinar la estructura del acero fundido. Está fundado en atacar la superficie pulimentada de la aleación, por ácido nítrico diluído y frío o por ácido sulfúrico a 1/10, bajo la influencia de una corriente eléctrica débil (2 volts y 1/10 de ampere) y examinar después al microscopio la superficie metálica, que aparece constituída por surcos más o menos profundos, separados por partes salientes que el ácido no ha atacado; las imágenes que se obtienen varían según la naturaleza de la aleación, pero son siempre invariables para una aleación determinada.

496. Propiedades químicas.—Son análogas a las de los metales que las constituyen; algunas veces, sin embargo, difieren bastante. Por regla general, las aleaciones son menos oxidables que los metales que las forman, como sucede con las de aluminio y hierro, que es tan inoxidable como el aluminio; pero si de la oxidación de los metales pueden resultar dos óxidos, uno ácido 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 serlo cuando están aleados con otros que tienen la propiedad de dejarse atacar fácilmente por aquéllos, como sucede con el platino unido a la plata. Ciertas aleaciones, como la de Cook (antimoniuro de cinc, Sb_2Zn_3), poseen la propiedad de descomponer el agua a la temperatura de la ebullición de ésta, propiedad de que carecen los metales que las forman.

497. Preparación.—Se preparan las aleaciones:

1.° Directamente, fundiendo los metales que las han de formar, tomando las precauciones convenientes, como, por ejemplo, la de no agregar los que sean volátiles hasta que 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 exceso de mercurio a la temperatura ordinaria, o poco superior a ésta; comprimiendo dentro de una gamuza la masa, se separa el exceso de mercurio. Se pueden obtener también las aleaciones sometiendo a presiones grandes (7.500 atmósferas) la mezcla de los metales reducidos a polvo fino (M. W. Spring).

2.° Indirectamente, por vía *electrolítica*, que consiste en electrolizar juntas varias sales de los metales que se deseen unir, o indirectamente por procedimiento químico, que consiste en hacer reaccionar un metal o su amalgama con una sal del otro metal que se desea hacer intervenir en la aleación; este procedimiento se utiliza sobre todo en la obtención de amalgamas.

498. Aplicaciones.—Los metales se emplean más en forma de aleaciones que en estado de libertad, porque éstas tienen propiedades de que carecen aquéllos; así, por ejemplo, la plata y el oro puros son blandos y se les da dureza uniéndoles al cobre, sin que pierdan las propiedades que les hacen tan estimables para ciertos usos; algunas adquieren por el temple una sonoridad de que carecen los metales que las forman, etc. En el cuadro siguiente se consignan las aleaciones más importantes por sus usos o por sus propiedades.

Composición de las aleaciones más empleadas.

Aleación para la moneda oro	Oro	90
	Cobre	10
Moneda de plata de 5 pesetas	Plata	90
	Cobre	10
Moneda de plata menor de 5 pesetas	Plata	83,5
	Cobre	16,5
Moneda de bronce (calderilla)	Cobre	93
	Estaño	4
	Cinc	1
Joyería y vajilla de oro	Oro	75 a 92
	Cobre	25 a 8
Vajillas y medallas de plata	Plata	95
	Cobre	5
Joyería de plata	Plata	80
	Cobre	20
Bronce de cañones	Cobre	90,9
	Estaño	9,1
Bronce de timbales	Cobre	80
	Estaño	20
Bonce de campanas	Cobre	78
	Estaño	22
Bronce para los espejos de telescopios	Cobre	67
	Estaño	33
Bronce de aluminio	Cobre	90 a 95
	Aluminio	10 a 5
Similor o crisocalco	Cobre	90
	Cinc	10
Latón	Cobre	67
	Cinc	33
Metal blanco (plata alemana)	Cobre	50
	Cinc	25
	Níquel	25
Metal inglés	Estaño	100
	Antimonio	8
	Cobre	4
	Bismuto	1
Vajillas y espitas de estaño	Estaño	92
	Plomo	8
Medidas para líquidos	Estaño	82
	Plomo	18
Soldadura de plomeros	Estaño	66
	Plomo	33
Soldadura de aluminio	Estaño	82
	Aluminio	18
Caracteres de imprenta	Plomo	80
	Antimonio	20
Aleación de los dentistas	Platino	95
	Cobre	5
Platino iridiado del *metro tipo*	Platino	90
	Iridio	10

ALEACIONES FUSIBLES

Aleación de Wood, fusible de 66° a 71°	Bismuto	7 a 8
	Plomo	4
	Estaño	2
	Cadmio	1 a 2
Aleación de Arcet, fusible a 94°,5	Bismuto	8
	Plomo	5
	Estaño	5
Aleación fusible a 186°	Estaño	62,82
	Plomo	37,18
— fusible a 193°	Estaño	73,82
	Plomo	26,18
— fusible a 24,°	Plomo	64,1
	Estaño	35,1

OXIDOS E HIDROXIDOS METALICOS

499. Definición y fórmulas generales.—Se da el nombre de *óxidos metálicos* a los *cuerpos resultantes de la combinación del oxígeno con los metales*, y el de *hidróxidos metálicos* a la *combinación de los óxidos con el agua*, o, lo que es lo mismo, a los *compuestos ternarios formados por un metal, oxígeno e hidrógeno.*

Las moléculas de unos y otros pueden referirse a la del agua; basta sustituir en ésta todo el hidrógeno, o sólo una parte de él, por un metal para que resulte el óxido o el hidrato metálico, respectivamente. Corresponden, por lo tanto, al tipo agua sencillo o condensado. Ciertos peróxidos no pueden referirse a este tipo: a algunos de éstos se les compara al agua oxigenada o peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Los hidroxilos puede suponérseles formados por la unión de los

metales con tantas moléculas de hidroxilo $(HO)'$ cuantas sean las *valorías* del metal; así los hidróxidos de los metales monovalentes contienen un hidroxilo, como el *hidróxido potásico* $[K'(OH)']$; los de los *bivalentes*, dos hidroxilos, como el *hidróxido cálcico* $[Ca''(OH)_2]$; los de los *trivalentes*, tres, como el *hidróxido áurico* $[Au'''(OH)'_3]$, y así sucesivamente.

Algunos hidróxidos contienen cantidades de oxígeno mayores que las que exigen sus hidroxilos; en este caso se les supone formados por la unión de un radical metálico oxigenado, con el número de hidroxilos necesarios para saturar las valorías de aquél, como el *hidróxido antimonioso* $[SbO_2H = (SbO)'(OH)']$.

El hidroxilo desempeña, por lo tanto, en estos cuerpos un papel tan interesante como se ha visto que desempeña en los ácidos, si bien en estos no se iontiza más que el hidrógeno, y en los hidróxidos solubles *se iontiza precisamente todo el grupo hidroxilo.*

500. Estado en la naturaleza.—Muchos óxidos e hidróxidos metálicos existen libres en la naturaleza: el *hierro oligisto* o hematites roja (óxido férrico), el *óxido magnético* de hierro, la *pirolusita* (bióxido de manganeso), la *braunita* (sexquióxido de manganeso), el *corindon* y el *rubí* (óxido de aluminio) y otra porción de minerales pueden servir de ejemplo de óxidos metálicos naturales; la *hematites parda* (hidróxido férrico), la *manganita* (hidróxido mangánico), la *brucita* hidróxido de magnesio) etc., son hidróxidos metálicos naturales; otros se hallan en combinación, formando óxidos dobles y sales. En el reino orgánico se encuentran algunos, y pueden citarse el férrico, el mangánico, el cúprico (en la sangre del *Limulus cyclops)*, etc.

501. Propiedades físicas. — Sólidos a la temperatura ordinaria y sin brillo metálico por lo general, unos son amorfos y otros 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 o blancos; los de las secciones siguientes son, por regla general, coloreados, carecen de olor, excepto el tetra-óxido de osmio, que le tiene penetrante; los solubles tienen sabor más o menos cáustico, los insolubles son insípidos; son más densos que el agua y menos que los metales respectivos; por lo tanto, los de litio, potasio y sodio son más densos que estos metales; también es más densa la cal que el calcio.

Por regla general son insolubles en agua, excepto los alcalinos, que son muy 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 dialisis, de ciertos hidróxidos metálicos, como el férrico, el alumínico, etcétera, considerados como insolubles en agua. Los hidróxidos alcalinos se disuelven en el alcohol.

502. Acción del calor.—Hasta que han podido ser sometidos a las elevadas temperaturas de los hornos eléctricos se consideraban como fijos la mayor parte de los óxidos metálicos, y se citaban como volátiles alguno que otro, tales como los tetraóxidos de osmio y de rutenio, el anhidrido molíbdico, etc.; pero a dichas temperaturas se funden y volatilizan hasta los considerados como más refractarios, tales como la cal y la magnesia, cuya fusión y volatilización es operación fácil en dichos hornos. Otro tanto puede decirse respecto a su disociación por el calor, pues se ha realizado la de muchos óxidos que hasta ahora no se había conseguido descomponer, sometiéndoles a las mayores temperaturas de que puede disponerse. Mientras se consigue descomponer algunos completamente, como el óxido mercúrico, carácter que era otro de los fundamentos de la clasificación de los metales por Thenard (pág. 348), otros pierden sólo parte de su oxígeno, reduciéndose a los más fijos a la temperatura a que se opera, como los bióxidos de manganeso y de bario.

503. Acción de la luz y de la electricidad.—Ciertos óxidos, como el mercúrico y el minio, se ennegrecen cuando están durante mucho tiempo a la acción directa de la luz, porque experimentan una reducción. Se descomponen por la electricidad.

504. Propiedades químicas.—Son de carácter químico muy diferente, y en esto está fundada su división en:

Oxidos básicos, que son los que tienen los caracteres asignados a las bases o sea que son *capaces de combinarse con un ácido para dar origen a sales:* se han subdividido, según el metal que les forma, en *bases alcalinas*, como la potasa; *alcalino térreas*, como la barita; *térreas*, como la magnesia; *metálicas*, como el óxido cúprico.

Oxidos ácidos, que son anhidridos o ácidos de radical metálico, *capaces de combinarse con las bases para formar sales*, como el anhidrido crómico, el plúmbico, el ácido permangánico, etc.

Oxidos salinos, los que se les puede considerar formados por la unión de un óxido *ácido* y otro *básico* del mismo metal, como el óxido ferroso-férrico ($Fe_3O_4 = Fe_2O_3 + FeO$), el minio o plumbato de plomo ($PbO_2 + 2PbO) = Pb_3O_4$ o bien $Pb^{IV}\ O_4Pb''_2 =$

$$= Pb < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > Pb < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > Pb$$

Oxidos indiferentes, llamados así porque con los ácidos enérgicos funcionan como óxidos básicos y con las bases poderosas se comportan como óxidos ácidos, como el óxido de aluminio (*alúmina*), que forma sales con el ácido sulfúrico, con el nítrico, etc., y además aluminatos con la potasa, la sosa; etc.

Oxidos singulares, los que no son básicos, porque les sobra oxígeno, ni anhidridos de ácidos, porque les falta oxígeno. Tratados por los ácidos pierden oxígeno para convertirse en óxidos básicos; por las bases, en presencia del aire o de cuerpos oxidantes, toman oxígeno para pasar a anhídridos o a ácidos, si a la par actúa el

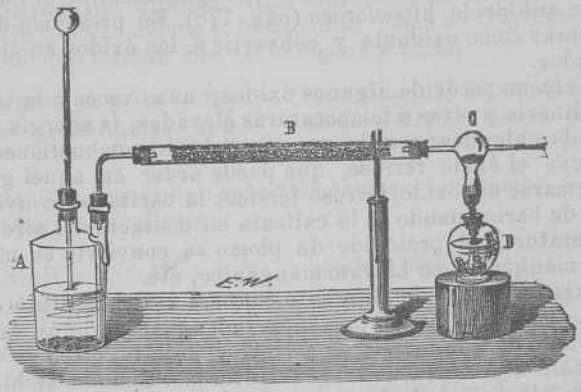


Fig. 111.—Reducción de los óxidos metálicos por el hidrógeno.

agua. Tal sucede con el bióxido de manganeso, que con ácido sulfúrico pierde uno de oxígeno (pág. 137), y con la sosa cáustica, se combina en presencia del aire.

Algunos óxidos son venenos muy enérgicos; otros pueden introducirse sin peligro alguno en la economía animal.

Acción de los metaloides sobre los óxidos.—Varía mucho, según que dichos cuerpos actúen solamente sobre el metal o sobre el oxígeno, o que lo hagan sobre ambos a la vez.

El *hidrógeno* reduce algunos a temperaturas poco elevadas, formándose agua y quedando el metal libre.

Colocando el óxido que se trata de reducir (cúprico, férrico, etc.), en la esfera C de un tubo de vidrio poco fusible (fig. 110), cuya temperatura se eleva por medio de una lámpara D, y haciendo llegar gas hidrógeno, que se haya desecado previamente, haciéndole pasar por un frasco lavador con ácido sulfúrico o por un tubo B con cloruro cálcico

y mejor por ambos, se ve salir vapor de agua, quedando en el tubo el metal reducido por el hidrógeno (cobre, hierro, etc.)

Hay óxidos que por la acción del hidrógeno pierden sólo parte de su oxígeno, reduciéndose a otros menos oxigenados, como sucede con los bióxidos de manganeso y de bario; otros no se alteran, como la potasa, la cal, la alúmina, etc.

Los *halógenos* transforman a los hidróxidos alcalinos y alcalino-térreos en cloruros, bromuros o yoduros, y en hipocloritos, hipobromitos o hipoyoditos, o cloratos, bromatos y yodatos, según las condiciones en que actúan. El cloro actúa sobre algunos óxidos a temperatura elevada, formando cloruro metálico, y el oxígeno se desprende ($CaO + 2Cl = Cl_2Ca + O$), o puede unirse al cloro, formándose anhídrido hipocloroso (pág. 178). En presencia del agua puede obrar como oxidante y convertir a los óxidos en otros más oxigenados.

El *oxígeno* peroxida algunos óxidos, unas veces a la temperatura ordinaria y otras a temperaturas elevadas; la energía con que actúa sobre algunos es tal, que se producen combustiones, como sucede con el óxido ferroso, que puede arder en aquel gas para transformarse en óxido ferroso férrico; la barita se convierte en bióxido de bario cuando se la calienta en contacto del aire a cierta temperatura, el protóxido de plomo se convierte en minio, el hidrato manganoso en hidrato mangánico, etc.

El *azufre* actúa de diferente manera a temperatura elevada que á la ordinaria, y en presencia del agua; algunos óxidos se transforman en una mezcla de sulfuro y sulfato, otros en sulfuro o en metal, desprendiéndose gas sulfuroso. Cuando se hierve un hidróxido alcalino o alcalino-térreo con azufre, se forman polisulfuro e hiposulfito del metal. Hay óxidos que no se alteran por la acción del azufre. El selenio y telurio actúan de una manera análoga.

De los *metaloides tridínamos*, la única acción que merece mencionarse es la del fósforo, que a temperaturas elevadas transforma algunos óxidos en fosfato y fosfuro; hervido con los hidróxidos de los metales alcalinos o alcalino-térreos, produce un hipofosfito con desprendimiento de fosfamina, y con los óxidos de los metales de las últimas secciones, como el óxido mercúrico, forma fosfuro y ácido fosfórico.

El *carbono* se apodera del oxígeno de los óxidos a temperaturas elevadas, dejando el metal libre o formándose carburo metálico; el único óxido que resiste a su acción, aun a la temperatura de los hornos eléctricos, es la magnesia. En la reducción de los óxidos por el carbón, se desprende anhídrido carbónico u óxido de carbono, según la naturaleza de aquéllos y la temperatura a que se opera.

La alúmina que no es reducida por el carbón más que en vapor a la temperatura del arco voltaico, es descompuesta al rojo por la acción combinada del *cloro* y el *carbón*.

Acción de los metales.—Depende de las cantidades de calor que desprenden al combinarse con el oxígeno. Según esto, los óxidos serán reducidos por todos aquellos metales que al combinarse con aquel elemento, desarrollan más calor que el que se produjo al formarse el óxido; por esta razón los metales alcalinos pueden reducir a casi todos.

El aluminio puede reducir los óxidos de Fe, Cr, Mn, etc., según se ha indicado al tratar de la aluminio-termia (pág. 350).

Acción de los ácidos.—Los hidrácidos no se combinan integralmente con los óxidos e hidróxidos, como se creyó en algún tiempo, sino que forman una sal halógena y agua:

$$M'_2O + 2ClH = 2ClM' + H_2O$$

óxido. ác. clorhídrico. cloruro. agua.

$$M'OH + ClH = ClM' + H_2O$$

hidrato. ác. clorhídrico. cloruro. agua.

Los oxácidos reaccionan sobre los óxidos e hidróxidos, formándose la sal correspondiente:

$$M'_2O + 2NO_3H = 2NO_3M' + H_2O$$

óxido. ác. nítrico. nitrato. agua.

$$M'OH + NO_3H + NO_3M' + H_2O$$

hidrato. ác. nítrico. nitrato. agua.

Acción del agua.—El agua transforma a los óxidos en hidróxidos metálicos; esta acción se efectúa en muchos casos con gran desarrollo de calor, como sucede con la barita (BaO) que rociándola con unas gotas de agua se pone incandescente, por el calor que se desprende (17,6 calorías) al formarse el hidrato o hidróxido bárico ($BaO + H_2O = BaO_2H_2$).

505. Preparación. — Se preparan los óxidos e hidróxidos metálicos por diversos procedimientos, de los que unos son sintéticos y otros analíticos, como puede verse a continuación:

Combinando directamente el metal con el oxígeno puro o el del aire, a temperaturas más o menos elevadas: $Cu + O = CuO$.

Oxidando otros óxidos menos oxigenados: $BaO + O = BaO_2$.

Por la calcinación de algunas sales, como los nitratos, carbonatos, etc.

$$(NO_3)_2Cu'' = CuO + O + 2NO_2$$

nitrato de cobre. óxido cúprico. peróxido de nitrógeno.

$$CO_3Ca'' = CaO + CO_2$$

carbonato de calcio. óxido de calcio. anhíd. carbónico.

Los hidróxidos insolubles se preparan precipitando las disoluciones salinas por un hidróxido soluble:

$$Cl_3Fe + 3K(OH)' = 3ClK + Fe(OH)'_3$$

cloruro férrico. hidróxido potásico. cloruro potásico. hidróxido férrico.

Por la acción de un hidróxido sobre algunas sales cuyo ácido forme con aquél un compuesto insoluble:

$$CO_3K_2 + Ca(OH)'_2 = CO_3Ca + 2K(OH)'$$

carbonato potásico. hidróxido cálcico. carbonato cálcico. hidróxido potásico.

Se ha conseguido reproducir artificialmente algunos óxidos cristalizados por distintos procedimientos. Disolviendo el sexquióxido amorfo de aluminio en anhídrido bórico fundido y haciendo volatilizar éste lentamente a temperatura muy elevada, como la de los hornos donde se cuece la porcelana, queda la alúmina cristalizada en romboedros, iguales a los cristales naturales de corindon. El sexquióxido de cromo puede cristalizarse lo mismo, valiéndose como disolvente del cloruro de sodio fundido (**13**).

Haciendo actuar el vapor de agua sobre algunos fluoruros metálicos los ácidos fluorhídrico o clorhídrico en corriente muy lenta sobre algunos óxidos amorfos o los vapores de algunos fluoruros metálicos sobre anhídrido bórico, se han conseguido obtener algunos óxidos cristalizados artificialmente. A la temperatura del horno eléctrico se ha conseguido cristalizar muchos óxidos, ya condensando sus vapores, ya por enfriamiento de la masa fundida. Tal sucede con la cal, la magnesia, la alúmina, etc.

506. 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 gran número de ellos como primeras materias.

SALES

507. Definiciones.—Antiguamente se daba el nombre de sal a todo cuerpo susceptible de cristalizar, como el ácido bórico (**411**), el tartárico, el azúcar, etc., Van Helmont (1620) comenzó ya a fijar las ideas acerca de este grupo de cuerpos, pero el que estableció el verdadero concepto químico de las sales fué Rouelle, maestro de Lavoisier (1744), cuyas ideas fueron aceptadas por éste y desde aquella época se definieron las sales diciendo que *son la combinación de un ácido con una base.* Los trabajos de H. Davy (1815) y de Dulong (1816) acerca de la constitución de las sales halógenas, demostraron que aquella definición era, sino inexacta, incompleta, y desde entonces se comenzó a fijar la atención sobre el papel que desempeña el hidrógeno de los ácidos y, por lo tanto, cómo se derivan de éstos las sales, sustituyén-

dole por los metales, a cuyo concepto responde la definición que se da de aquéllas (79) diciendo, que *son cuerpos que resultan de la sustitución de todo o parte del hidrógeno* BÁSICO *de los ácidos por los radicales metálicos simples o compuestos.*

Al tratar de la nomenclatura (73) se dijo también que según la teoría de los iones recibían el nombre de sales *todos aquellos compuestos* iontizables *que al disolverse en el agua no originan inmediatamente hidrógeno ni oxhidrilo-ión, ó bien si llegan a producirlos es por que en unión del hidrógeno ión dan lugar a otro u otros cationes (sales ácidas) y en unión dél oxhidrilo-ión, otro u tros aniones (sales básicas).* En sitio oportuno se indicó también las clases de sales que existen y las fórmulas que las pueden representar.

508. 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 éstas unas están formadas por ácidos orgánicos y bases inorgánicas, como el tartrato potásico y el oxalato cálcico; otras por ácidos inorgánicos y bases orgánicas, como el sulfato de morfina, y otras, en fin, cuyos ácidos y bases son orgánicos, como el quinato de quinina.

509. Propiedades físicas.—Son casi todas sólidas, unas amorfas y otras cristalizadas: en el último caso pueden contener una o varias moléculas de agua llamada *de cristalización* y una cantidad indeterminada de agua llamada de *interposición;* presentan coloraciones diversas que pueden ser debidas al ácido que las forma, como los *cromatos,* o al metal o metales que contienen, y por lo tanto pueden servir para caracterizar a éstos; así, por ejemplo, las sales de cobre son *azules* o *verdes;* las de cromo, *verde de yerba;* las manganosas, de *color rosa;* las ferrosas, *verde azulado;* las de cobalto, *azules* o *rosadas,* etc.; una misma sal puede presentar diferente 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; las de cobalto que anhidras son azules e hidratadas rosa pálido. Son inodoras, hace excepción el carbonato amónico que tiene olor amoniacal bien perceptible.

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 níquel, 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 vidrio. Los cristales de

algunas sales, como la sal amoníaco (cloruro amónico) tienen cierta elasticidad.

510. Solubilidad.—Son unas solubles y otras insolubles en agua; algunas se disuelven en alcohol y en otros disolventes neutros. Las hay tan ávidas de agua, que dejándolas en contacto del aire absorben su humedad disolviéndose en ella, por lo cual reciben el nombre de sales *delicuescentes*, como el carbonato y el acetato potásicos, los cloruros cálcico y magnésico, etc.; otras abandonan cuando se las deja al aire parte del agua que contienen, transformándose en polvo y se las llama *eflorescentes*, como el sulfato, el carbonato y el borato sódicos.

La *eflorescencia* de las sales es un fenómeno de disociación (**26**); una sal se efloresce cuando la tensión del vapor de agua que de ella puede desprenderse a la temperatura del ambiente es superior a la del vapor acuoso de la atmósfera; por el contrario, una sal eflorescente puede absorber el vapor de agua del aire si la fuerza elástica de éste es mayor que la del que puede desprenderse de la sal en las mismas condiciones. Según esto, todas las sales que contengan agua se eflorescerán colocándolas 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 más en caliente que a la temperatura ordinaria, como el nitrato potásico (*nitro*); algunas, como la sal común, tienen coeficientes de solubilidad poco diferentes a todas temperaturas y las hay más solubles a la ordinaria que a la de ebullición, como el sulfato y el citrato cálcicos.

Ciertas sales, como el *sulfato bárico, cloruro argéntico,* etc., son consideradas como *prácticamente* insolubles, siendo esta insolubilidad, que está muy lejos de ser absoluta, de una importancia muy grande en el campo del *análisis química,* por ser la base de la formación de los precipitados.

Determinación de la solubilidad de las sales.—La solubilidad de las sales en el agua o en otro disolvente, se puede determinar por *medios físicos* y por *medios químicos;* si se trata de una sal que no sufra alteración de ningún género por el hecho de su disolución y que, además, pueda quedar *anhidra* a una temperatura fácil de mantener constante durante algún tiempo, puede tomarse una cantidad conocida de su disolución saturada a una cierta temperatura; se la evapora y mantiene después durante el tiempo preciso a la temperatura conveniente para que pierda toda el agua, con las precauciones necesarias, en cápsula pesada de antemano; lo que ésta aumenta de peso, será el de la sal que había disuelta, y la diferencia entre la cantidad de diso-

lución que se tomó y el peso de la sal, será el del agua o el del disolvente que aquélla contenía; con estos datos es fácil referir su coeficiente de solubilidad a una cantidad cualquiera: 100, por ejemplo.

Llamando P al peso de la disolución y P′ al de la sal, se tendrá que P — P′ será el del agua, y estab eciendo la proporción siguiente:

P — P′ : P′ :: 100 : x y hallando el valor de x, se tendrá la cantidad de sal disuelta en 100 de agua.

Cuando se trata de sales muy poco solubles, es preciso recurrir a otros procedimientos, que aquí no se pueden detallar, para determinar su solubilidad; así no es raro utilizar con este fin la medida de la *conductividad eléctrica* de sus disoluciones.

A veces no se pueden efectuar las evaporaciones sin que se produzcan pérdidas, a pesar de cuantas precauciones se tomen, y además hay sales que se descomponen al evaporar sus disoluciones; en estos casos se emplean *procedimientos químicos*, que consisten en precipitar algunos de los componentes de la sal de una cantidad conocida de su disolución, por medio de reactivos que le hagan formar parte de un compuesto insoluble; pesando el precipitado se podrá saber la cantidad de dicho componente y por ésta 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 éste el del cloruro magnésico que había en la disolución tomada.

CURVAS O LÍNEAS DE SOLUBILIDAD. (*Gay-Lussac*).—Para representar *gráficamente* la solubilidad de una sal o de cualquier cuerpo, en agua u otro disolvente, se emplea el procedimiento que indica la (fig. 111), en la que están representadas las curvas o líneas de solubilidad de algunas sales. Para trazarlas se dividen los lados de un ángulo recto (*coordenadas*) en partes iguales, representando las del vertical (*eje de ordenadas*) las cantidades de sal disueltas en 100 partes de agua y las del horizontal (*eje de abscisas*) grados de temperatura. Determinadas experimentalmente, como se ha dicho, las cantidades de una sal que se disuelven en 100 partes de agua a diversas temperaturas, no hay más que levantar perpendiculares a los lados respectivos del ángulo en los puntos que correspondan a dichas partes y grados de temperatura, cuyas perpendiculares se cortarán en un punto; uniendo estos diversos puntos por medio de líneas, éstas serán las curvas de solubilidad. Las sales, cuya solubilidad no aumenta sensiblemente con la temperatura, como sucede con el *cloruro sódico*, están representadas por líneas sensiblemente horizontales; aquellas cuya solubilidad va aumentando hasta una temperatura determinada y luego decrece, como sucede con el *sulfato sódico*, cuya solubilidad va en aumento hasta los 33° y luego disminuye, su línea es quebrada; por último, aquellas cuya solubilidad aumenta en razón directa de la temperatura, como el *nitrato potásico*, la curva es una línea sensiblemente recta, y para trazarla, sin dar al eje de ordenadas toda la extensión que exigiría, se la divide en trozos, como puede verse en la figura, en la que la curva de dicha sal aparece dividida en los trozos AB, BC y CD.

Las curvas anteriores, son actualmente sustituídas por las que se

construyen adoptando el criterio de Etard; difieren éstas de las de Gay-Lussac, en que las ordenadas representan, *no la cantidad de sal disuelta en 100 partes del disolvente*, sino *la cantidad de sal anhidra contenida en 100 g. de disolución saturada.* Se puede asi estudiar la solubilidad de una sal en un intervalo de temperatura que puede extenderse hasta el *punto de fusión de la sal anhidra.*

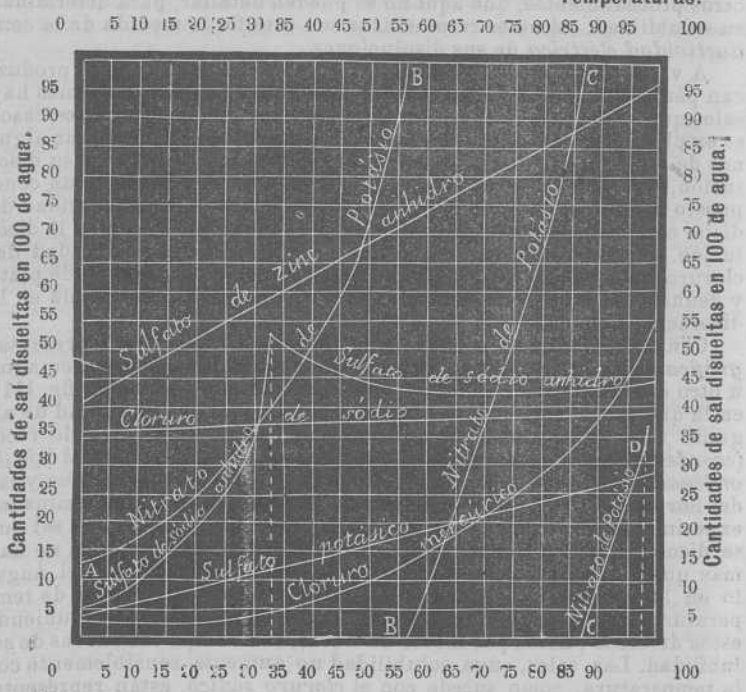


Fig. 111.—Curvas de solubilidad de algunas sales. (*Gay-Lussac.*)

Obtiénense de este modo líneas de solubilidad, casi siempre *rectas*, más o menos inclinadas con respecto a la horizontal. En algunos casos resultan líneas quebradas, de las que cada lado corresponde por su diferente inclinación a solubilidades distintas, de *compuestos diferentes* formados por la *combinación* de la sal anhidra con el disolvente.

Saturación y sobresaturación.—Si una disolución salina contiene toda la cantidad de sal que puede disolver a la tempera-

tura a que se encuentra sometida, se dice que está *saturada* (12); disminuyendo la temperatura se depositará, por regla general, una parte de la que estaba disuelta; a veces no sucede así, y la disolución permanece inalterable; se dice entonces que está *sobresaturada.*

De los trabajos efectuados 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 u otras de igual constitución molecular de la que hay en la disolución; un aire previamente tamizado 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.

Con el sulfato sódico ($SO_4Na_2,10H_2O$) se demuestra perfectamente el fenómeno de la *sobresaturación;* si en un tubo que se haya estirado en su mitad, en la lámpara de esmaltar, se coloca una disolución saturada en caliente de dicha sal, se la hace hervir hasta que salga vapor acuoso por extremo abierto del tubo y se le cierra entonces, aunque después se enfríe 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 a partir de la superficie del líquido, observándose elevación notable de temperatura. Se puede variar este experimento de diferentes maneras: una de ellas es hirviendo la disolución de la sal en un matracito de cuello estrecho, tapándole con un trozo de papel húmedo o con un buen tapón o vertiendo una capa de aceite cuando aún está saliendo vapor por su boca y dejandole enfriar; aquélla permanece inalterable, pero en cuanto se le destapa y se introduce en el seno del líquido un agitador de vidrio que tenga adherido en su extremo un cristalito de sulfato sódico ($SO_4Na_2,10H_2O$), se ve comenzar la cristalización a partir de dicho cristalito y propagarse a toda la masa. Puede disponerse el matraz o un tubo de ensayo de modo que contenga dos capas de líquido formadas por disoluciones sobresaturadas de dos sales, como el hiposulfito sódico y el acetato sódico; echando un cristalito de hiposulfito sódico, atraviesa la disolución de acetato sódico sin alterarla en cuanto llega a la de hiposulfito la hace cristalizar.

En la disolución saturada de una sal se puede disolver otra, y si el ácido y el metal de esta son diferentes que los de aquélla, se disolverá en mayor cantidad que en el agua. Más adelante se hallará la explicación de este hecho.

Mezclas frigoríficas.—Cuando las sales se disuelven en agua, se producen a veces descensos muy notables de temperatura en los que está fundado el uso que de ellas se hace como mez-

clas frigoríficas, de las que a continuación se exponen algunos ejemplos:

Cuerpos que se mezclan	Partes	Enfriamiento	Cuerpos que se mezclan	Partes	Enfriamiento
Cloruro sódico (*sal común*)	1	−18°	Nitrato amónico	1	−16°
Hielo machacado (a 0°)	1		Agua	1	
Cloruro sódico	2				
Cloruro amónico (*sal amoniaco*)	1	−24°	Sulfato sódico cristalizado	4	−18°
Hielo	5		Acido clorhídrico disuelto	3	
Cloruro sódico	5				
Nitrato amónico	5	−31°			
Hielo	12				
Cloruro cálcico cristalizado	3	−45°	Fosfato sódico cristalizado	9	−29°
Hielo machacado (a 0°)	1		Acido nítrico	4	

Por el contrario, algunas sales ocasionan desarrollo de calor al disolverse, debido a que se combinan con una o más moléculas de agua, produciéndose trabajos químicos a la par que físicos, cuyos resultados se explican bien por los principios de la termoquímica (**37**).

Puntos de congelación y de ebullición de las disoluciones salinas.—Ya se ha dicho (páginas 60 y 61), que hay diferencia entre las temperaturas de congelación y de ebullición de un disolvente y las de sus disoluciones, existiendo una relación entre dichas diferencias y las cantidades del cuerpo contenido en la disolución, hecho del que se han deducido consecuencias teóricas de gran valor.

Se utiliza también en la práctica cuando se quieren preparar líquidos cuyos puntos de congelación y de ebullición sean más bajos o más elevados que los que corresponden a los disolventes, valiéndose de disoluciones salinas de concentración determinada.

En la página siguiente, se expone una lista de los puntos de ebullición de algunas disoluciones salinas y de las cantidades de sal que es necesario disolver en 100 de agua para obtenerles.

Es preciso tener en cuenta que la crioscopia y ebulloscopia (páginas 60 y 61) no pueden aplicarse siempre a la determinación de los pesos moleculares de las sales o cuerpos que sean electrolitos; sabemos, en efecto (pág. 40), que éstos tienen en sus disoluciones un cierto número de moléculas disociadas en iones, y, por lo tanto, según la ley de Raoult, se producirán descensos en sus correspondientes puntos de ebullición y congelación, que no corresponderán al número de moléculas que habría en la disolución si ninguna estuviera disociada; sólo en el caso de las disoluciones diluídas, en que la iontizacion es total, se obtendrán pesos moleculares por los métodos aludidos, que serán

exactamente el doble de lo que debieran ser; bastará, por lo tanto, en estos casos dividir por dos los resultados obtenidos.

Nombre de las sales.	Puntos de ebullición.	Cantidad de sal por 100 de agua.
Clorato potásico	104°,2	61,5
Cloruro de bario	104°,4	60,1
Carbonato sódico	104°,6	48,5
Cloruro de potasio	108°,3	49,4
Cloruro de sodio	108°,4	41,2
Cloruro amónico	114°,2	88,9
Nitrato potásico	115°,9	335,1
Cloruro de estroncio	117°,8	117,5
Nitrato sódico	121°,0	224,8
Carbonato potásico	135°,0	205,0
Nitrato cálcico	151°,0	362,0
Cloruro cálcico	179°,5	325,0

Cryohidratos.—Se da este nombre a las disoluciones salinas que se congelan *completamente* sometidas a un descenso de temperatura determinado. Se obtienen sometiendo las disoluciones de la sal a descensos de temperatura que producen una congelación parcial, depositándose cristales que son de hielo o de la sal, según los casos; separados éstos y sometido el líquido a nuevas congelaciones, se llega a obtener una disolución que se congela totalmente a una determinada temperatura, y que es la que constituye el cryohidrato de la sal, o sean disoluciones de composición definida, indescomponibles por los descensos de temperatura y que constituyen un estado definido de equilibrio entre el cuerpo disuelto y el disolvente.

511. Acción del calor sobre las sales.—Sometidas a la acción del calor comienzan perdiendo el agua interpuesta entre sus moléculas; después algunas se disuelven en su agua de cristalización, cuyo fenómeno recibe el nombre de *fusión acuosa;* evaporada aquélla, vuelven al estado sólido, y si continúa la acción del calor, la sal anhidra puede volver al estado líquido, experimentando la llamada *fusión ígnea*, durante la cual aún pueden perder otro género de agua denominada de *constitución*: Las sales anhidras no pueden experimentar más que esta última fusión.

Hay sales que se volatilizan a temperaturas poco elevadas, pasando del estado sólido al gaseoso; sus vapores se condensan cuando la temperatura desciende, produciéndose la *sublimación* de aquéllas, que a veces es necesario favorecerla con una corriente de un gas o de un vapor inerte.

También algunas sales pueden experimentar por el calor *transformaciones isoméricas.*

Cuando se echan en el fuego ciertas sales cristalizadas se oyen

chasquidos, porque los cristales se rompen y saltan en fragmentos; esta *decrepitación* de las sales se explica por la evaporación del agua interpuesta en los cristales, cuyo vapor adquiere la tensión suficiente para vencer la resistencia que a su expansión le opone la cohesión de las moléculas de la sal; también se ha explicado este fenómeno por la desigual dilatación de las capas del cristal.

El calor descompone a muchas sales anhidras, produciendo alguno de los siguientes fenómenos:

1.° Descomposición en óxido metálico y anhídrido:

$$CO_3Ca = CaO + CO_2$$

2.° En óxido y productos de descomposición del anhídrido:

$$(NO_3)_2Pb = PbO + 2NO_2 + O$$

2.° En óxido descompuesto y anhídrido sin descomponer:

$$CO_3Ag_2 = Ag_2 + O + CO_2$$

4.° En óxido y anhídrido, ambos descompuestos:

$$(NO_3)_2Hg_2 = Hg_2 + O + 2NO_2 + O$$

5.° Originando otras sales:

$$2ClO_3K = ClO_4K + ClK + O_2$$

Cuando se echan sobre carbones encendidos sales que en su descomposición por el calor dejan libre oxígeno, éste activa la combustión y se dice que aquéllas *deflagran*.

Se conocen algunas que no se alteran por la acción del calor; generalmente, las bases fijas dan estabilidad a los ácidos, y los ácidos fijos a las bases.

512. Acción de la luz.—Hay sales que son transparentes, otras translúcidas y otras opacas. La luz obra químicamente sobre algunas, reduciéndolas más o 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 a la acción de dicho agente.

513. 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 (**25**). De una manera general puede decirse que en la electrolisis de las sales disueltas el metal o catión se dirige al cátodo, y el resto, o sea el anión o residuo halogénico (**71**), al

ánodo; pero además de esta acción principal se producen otras secundarias, cuyo sentido varía según la naturaleza del metal y del residuo halogénico que forman el electrolito.

Si el metal es de los que descomponen el agua a la temperatura ordinaria, se verifica esta descomposición formándose el hidrato correspondiente, con desprendimiento de hidrógeno; a su vez el residuo halogénico puede atacar al metal que forma el electrodo positivo, dando origen a diversas reacciones, y si no le ataca, se desprende si es gaseoso, o actúa sobre el agua regenerando el ácido y separándose gas oxígeno, si procede de una oxisal.

Además de estas reacciones secundarias pueden tener lugar otras, si además de estar la sal en disolución hay en el líquido algo de ácido o base libres, cosa que puede ocurrir con las sales *hidrolizables* (**517**).

Suponiendo que la sal sometida a la electrolisis sea el sulfato sódico y que los electrodos sean inatacables, se observan las dos fases siguientes:

1.° Reacción principal: $\overset{--}{SO_4}\ ,\ \overset{++}{Na_2} = Na_2 + SO_4$ (no iones).
sulfato sódico iontizado. cátodo. ánodo.

2.° Reacciones secundarias:

$$Na_2 + 2H_2O = 2\left(\overset{+}{Na}\ ,\ \overset{-}{OH}\right) + H_2 \text{ (cátodo).}$$
hidróxido de sodio iontizado.

$$SO_4 + H_2O = \overset{--}{SO_4}\ ,\ \overset{++}{H_2} + O \text{ (ánodo).}$$
ác. sulfúrico iontizado.

De suerte que, en último término, *si el líquido que rodea ambos electrodos no puede mezclarse en seguida,* se tendrá en *el polo negativo la base* y en *el positivo el ácido* de la sal; pero si, como es lo corriente, no hay obstáculo que se oponga a que las porciones de líquido que rodean los electrodos se difundan formando un todo homogéneo, tendrá lugar una tercera reacción de saturación recíproca del ácido y la base antes producidos:

$$2\left(\overset{+}{Na}\ ,\ \overset{-}{OH}\right) + \overset{--}{SO_4}\ ,\ \overset{++}{H_2} = 2H_2O + \overset{--}{SO_4}\ ,\ \overset{++}{Na_2}$$

quedando, finalmente, lo mismo que al principio, sulfato sódico iontizado y repitiéndose los fenómenos explicados mientras exista disolvente.

Si el experimento se verifica colocando en un tubo en U (fig. 112) la disolución, teñida de azul con tintura de violetas o de malvas, en la que estén sumergidas dos láminas de platino que comuniquen con los reóforos de una pila, se observa que en el extremo donde termina el negativo líquido toma color verde (carácter de las bases), y en el opuesto color rojo (caracter 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 (pág. 66).

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.

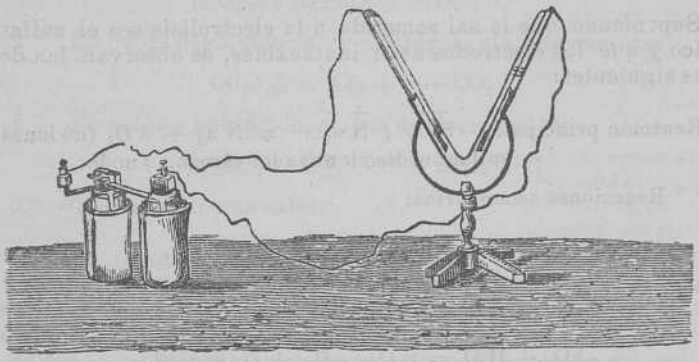


Fig. 112.—Descomposición de las sales por la electricidad.

Cuando se verifica la electrolisis de sales, cuyo metal no descompone el agua a la temperatura ordinaria, como, por ejemplo, el sulfato cúprico, aquél se deposita en el cátodo sobre la substancia en que éste termina, que si es un molde formado de gutapercha, de estearina etcétera, 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 forma tanto más delgada cuanto menos concentrada sea la disolución salina y más débil la corriente eléctrica. En esto se funda la galvanoplastia y el dorado, el plateado, el niquelado, etc., galvánicos cuyos detalles corresponden a las obras de Química aplicada.

514. Propiedades químicas.—Las sales tienen caracteres *genéricos* dependientes del ácido que las forma y otros *específicos* que dependen del radical metálico; los primeros se han ex-

puesto al estudiar cada ácido en particular; los segundos se expondrán al estudiar los metales.

Unas son *neutras,* otras *ácidas* y otras *básicas;* estos caracteres 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 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 a lo cual devuelven el color azul a la tintura de tornasol enrojecida.

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 o básica con la tintura de tornasol, según que estén formadas por un ácido enérgico y una base débil, o viceversa, por una base poderosa y un ácido débil *(hidrolisis);* por eso se modificó dicho concepto y se consideró como sal neutra a 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* a las que resultan de la sustitución de todo el hidrógeno *básico* de los ácidos por los radicales metálicos; como *ácidas,* las que proceden de la sustitución de parte de dicho hidrógeno básico y las queda aún algo del carácter o función de ácido, y como *básicas,* las que resultan de la sustitución *parcial* de los hidróxilos de una base que posea más de uno de estos radicales, por residuos halogénicos de ácidos, cuya dinamicidad sea equivalente.

Hay sales que absorben tan rápidamente ciertos cuerpos comburentes, que dan origen a verdaderas combustiones; este fenómeno se observa más principalmente en las orgánicas, aunque también puede tener lugar en alguna inorgánica. En cambio las hay que ceden con facilidad su oxígeno, u otro elemento electro negativo, funcionando como cuerpos oxidantes.

Muchas son venenosas, produciendo con más o menos rapidez sus efectos tóxicos; otras son completamente inofensivas y se las introduce en nuestro organismo en cantidades bastante considerables, sin que ocasionen ninguna alteración nociva.

515. Acción de los cuerpos simples sobre las sales.—De una manera general puede decirse que los cuerpos simples ejercerán sobre ellas acciones que estarán en conformidad con su carácter químico respectivo, es decir, que los oxidantes ocasionarán oxidaciones y los reductores reducciones.

Se expondrán estas acciones en particular comenzando por las de los metaloides y después las de los metales.

Acción de los metaloides.—El *hidrógeno* reduce algunas sales combinándose con parte de su oxígeno o del halógeno, en las haloideas; sometidas las sales férricas, las mangánicas, etc., a la acción de dicho gas, sobre todo en estado naciente, pasan a ferrosas, manganosas, etc. En algunos casos reemplaza a los radicales metálicos dejando a éstos en libertad; puede favorecerse esta manera de actuar por medio de la presión.

Los *cuerpos halógenos* funcionan como oxidantes cuando actúan en presencia del agua y esto explica por qué transforman a las sales ferrosas, manganosas, mercuriosas, etc., en férricas, mangánicas, mercúricas; en alguna ocasión se unen con el radical metálico de la sal para formar un compuesto insoluble.

El *oxígeno* peroxida a ciertas sales, siendo absorbido por ellas a veces con gran rapidez, fenómeno que suele manifestarse por cambios en sus coloraciones, como sucede con las ferrosas, manganosas y cuprosas, al pasar a férricas, mangánicas y cúpricas, cuyo color es diferente que el de aquéllas.

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 a reacciones más o menos complicadas, de las que suele resultar un sulfato metálico o un hiposulfito. El selenio y el telurio reaccionan de una manera análoga.

Los demás metaloides no originan reacciones que merezcan ocuparse de ellas en particular; únicamente el fósforo precipita a ciertos metales de sus disoluciones salinas (**277**), y el carbono ejerce también su acción reductora a temperaturas elevadas, acción que se utiliza en ciertas metalurgias y en la preparación de algunos óxidos metálicos, como se verá más adelante.

Acción de los metales.—Los metales electro-positivos reemplazan a los más electro negativos que ellos, en sus disoluciones salinas, hecho que sirvió a Richter (1792) para formular la ley que lleva su nombre; desgraciadamente, es bastante limitada, pues presenta numerosas excepciones, 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 disueltos.

Estas acciones de sustitución que, desde luego, se verifican de acuerdo, con los principios de la termo-química pueden ser explicadas fácilmente en la forma expuesta en otro lugar (pág. 43).

Los metales que se depositan al introducir otro en su disolución salina, suelen formar cristales algo voluminosos, que se asemejan a las hojas de ciertos vegetales, por lo que estas cristalizaciones reciben el nombre de *árboles metálicos*, y se los distingue

con el del personaje mitológico a quien se dedicó el metal que cristaliza: así, por ejemplo, se llama *árbol de Saturno* al que forma el plomo sobre una lámina de cinc que se introduce en la disolución de una sal plúmbica, como el acetato; *árbol de Júpiter*, al que en iguales condiciones forma el estaño; *árbol de Diana*, a la amalgama cristalizada que forma la plata cuando se introduce mercurio en la disolución poco concentrada de una de sus sales.

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.

516. Acción de los cuerpos compuestos sobre las sales.—Lo mismo que los cuerpos simples, actúan sobre ellas según 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 gas amoníaco, reduciéndolas en algunos casos, dando origen a reacciones más o menos complejas en otros; algunas de estas acciones se expondrán más adelante, puesto que los gases sulfhídrico, selenhídrico y telurhídrico funcionan como ácidos, siquiera sean poco enérgicos. La del agua y la de los ácidos, bases y sales deben tratarse en particular.

517. Acción del agua sobre las sales.— El agua, aparte la propiedad de iontizar las sales solubles, tiene sobre muchas otras una acción descomponente muy importante, que ha recibido el nombre de *hidrólisis*.

Esta acción se explica fácilmente en la teoría de los iones y reconoce por origen el hecho comprobado de que el agua pura es algo conductora de la corriente eléctrica, aunque muy poco, lo cual equivale a decir que este líquido estará ligerísimamente iontizado, según la ecuación: $H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$.

Las sales que sufren la descomposición aludida pueden clasificarse en tres grupos:

1.° Sales de ácido débil y base enérgica.
2.° Sales de ácido fuerte y base débil.
3.° Sales de ácido y base débiles.

Conviene recordar (pág. 42) que los ácidos y bases fuertes son muy fácilmente iontizables, y en cambio apenas se disocian en iones los ácidos y bases débiles.

Por efecto de esta hidrólisis, las disoluciones de las sales *químicamente neutras* del primer grupo son *alcalinas* al tornasol;

las disoluciones de las sales análogas del segundo grupo, son *ácidas*, y las de las del tercero, son unas veces *ácidas* y otras *alcalinas* (**514**).

En efecto, al disolverse una sal en el agua, sus moléculas sufren más o menos completamente la iontización; pero los iones producidos no se encontrarán solos en la disolución, puesto que allí se hallarán también aunque en escaso número, los procedentes de la iontización del agua misma, según antes se ha indicado. Como consecuencia, el anión de la sal y el hidrógeno-ión en el agua existente por una parte, y por otra el catión de la sal con el hidroxilo-ión del agua constituirán en realidad un ácido y una base en disolución.

Ahora bien; si dichos ácidos y base son iontizables en el mismo grado (sales de ácido y base fuertes), habrá en el líquido el mismo número de iones-hidrógeno, característicos de la acidez, que de iones-oxhidrilo, indicadores de la alcalinidad; la disolución será, por consiguiente, neutra al tornasol y no habrá hidrólisis alguna.

Si el ácido en cuestión fuera menos iontizable que la base (grupo 1.°), una parte al menos de los iones hidrógeno del agua desaparecerían como tales iones, por combinarse con los aniones de la sal para formar moléculas de ácido no iontizadas; habrá, pues, un exceso de iones-hidroxilo en el líquido con respecto a los iones-hidrógeno, y la disolución será, por tanto, *alcalina*.

Si fuera la base formada, más débil que el ácido (grupo 2.°), sería lo inverso lo que sucediera: una parte de los iones-hidroxilo desaparecerían para formar con el catión de la sal moléculas de base no iontizadas; quedaría un exceso de iones-hidrógeno, y el líquido sería *ácido*.

Pertenecen al grupo 1.° las sales de *metal alcalino*, formadas por los ácidos cianhídrico, carbónico, bórico, sulfhídrico, etc.

Corresponden al grupo 2.° las sales neutras férricas, crómicas, cúpricas, alumínicas y magnésicas; si la disolución de una de estas sales se evapora hasta sequedad, parte del ácido se marcha, si es fácilmente volátil, quedando como residuo un óxido o una sal básica, insolubles en el agua, pero que una cantidad de ácido igual a la que se perdió permite disolver de nuevo.

Las sales del grupo 3.°, formadas por los ácidos citados en el 1.° o por ácidos orgánicos, y las bases del 2.°, son *ácidas* o *alcalinas*, según el grado de disociación relativo del ácido y la base: puede citarse como ejemplo el acetato férrico.

El fenómeno de la *hidrólisis* no siempre da lugar a una descomposición franca de la sal en ácido y base; sobre todo, en el caso de las sales de metales polivalentes pueden originarse sales básicas frecuentemente insolubles; tal sucede, por ejemplo, con las sales de bismuto y antimonio, que al ponerse en contacto con el agua originan un abundante precipitado blanco, dando lugar al fenóme-

no durante mucho tiempo conocido con el nombre de *fraccionamiento:*

$$Sb\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + H_2O = 2ClH + Sb\begin{cases}O\\Cl\end{cases}\ (insoluble)$$

tricloruro de antimonio. oxicloruro de antimonio.

Estas reacciones son reversibles, y con frecuencia más complejas que lo que representa la anterior ecuación.

Agua de cristalización.—Al cristalizar las sales disueltas en agua pueden unirse a una o más moléculas de este cuerpo, constituyendo lo que se llama *agua de cristalización;* este número de moléculas es constante para cada sal a una misma temperatura, pero varía con ésta, influyendo notablemente en la forma de los cristales y en alguna de sus propiedades físicas. Las sales que cristalizan sin agua reciben el nombre de *anhidras*, lo mismo que aquellas a que se les separa por la acción del calor el agua con que han cristalizado, sin que cambien por eso sus caracteres químicos; éstas, cuando se las pone otra vez en contacto del agua vuelven a unirse con ella, produciendo a veces notables aumentos de temperatura. Al cristalizar las sales queda interpuesta entre su masa algo de agua (*agua de interposición*), que no debe confundirse con la de cristalización.

Agua de constitución.—Hay algunas sales que reaccionan con el agua, uniéndose con los elementos de una o más moléculas de ésta, para transformarse en otras diferentes, como, por ejemplo, el pirofosfato sódico, que calentado en agua pasa a orthofosfato:

$$\underset{\text{pirofosfato sódico.}}{P_2O_7Na_4} + H_2O = \underset{\text{orthofosfato sódico.}}{2PO_4HNa_2}$$

Inversamente, algunas sales calentadas suficientemente pierden una o más moléculas de agua, transformándose en otras distintas. Este agua, que al unirse con las sales o al separarse de ellas las convierte en otras diferentes, ha recibido el nombre de *agua de constitución.*

También se incluye en este concepto el agua que forma parte de ciertos iones complejos, en los que se halla unida a un átomo mediante las valencias secundarias de éste y las del oxígeno; así se explica la existencia en ciertos compuestos de moléculas de agua que no pueden separarse de ellos sin alterarlos, como, por ejemplo, las sales de cobalto, cromo, hierro, etc., que responden a la constitución $[M(H_2O)_6]$, R'_3, mH_2O, en donde M es un átomo de metal trivalente, R es un átomo de un metal monovalente y las seis moléculas de H_2O situadas dentro del corchete son moléculas *coordinadas* por valencias secundarias, *constitutivas* del compuesto, mientras que no sucede igual con las *m* moléculas que se hallan fuera y que pueden ser absorbidas en un desecador, por ser agua *de cristalización.*

518. Acción de los ácidos.—Esta acción, como las siguientes de las bases y las sales, no son sino aplicación algo detallada de las *leyes de Berthelet* ya formuladas en otro lugar (**35**). Si el ácido que actúa sobre la sal es el mismo que el de ésta, puede ocurrir que no la altere o que se limite a disolverla, cual si fuera un disolvente neutro, o que se combine con ella, transformándola en una sal ácida; pero si es diferente, podrá suceder que la base de la sal se reparta entre los dos ácidos, llegando a un sistema de equilibrio entre éstos y las dos sales formadas, o podrá originar una reacción completa; en este caso su acción será una de las que expresan las tres leyes siguientes:

1.ª *Una sal es descompuesta por un ácido más fijo que el suyo, desprendiéndose éste o su anhidrido.* En esta ley está fundada la preparación de los ácidos y anhidridos gaseosos y volátiles, como indican los ejemplos siguientes:

$$\underset{\text{nitrato potásico.}}{NO_3K} + \underset{\text{ác. sulfúrico.}}{SO_4H_2} = \underset{\text{sulfato ácido de potasio.}}{SO_4HK} + \underset{\text{ác. nítrico (}\textit{volátil}\text{).}}{NO_3H}$$

$$\underset{\text{carbonato cálcico.}}{CO_3Ca''} + \underset{\text{ácido nítrico.}}{2NO_3H} = \underset{\text{nitrato cálcico.}}{(NO_3)_2Ca''} + H_2O + \underset{\substack{\textit{gas}\text{ anhidrido}\\ \text{carbónico.}}}{CO_2}$$

El ácido silícico desaloja al rojo a otros más enérgicos que él, pero que a dicha temperatura se volatilizan.

2.ª *Una sal es descompuesta por un ácido cuyo anion pueda formar con el metal de aquélla otra sal insoluble en las condiciones en que se opera.* Ejemplo:

$$\underset{\text{nitrato argéntico.}}{NO_3Ag} + \underset{\text{ác. clorhídrico.}}{ClH,aq} = \underset{\text{ác. nítrico.}}{NO_3H} + aq + \underset{\substack{\text{cloruro argéntico}\\ (\textit{insoluble}).}}{ClAg.}$$

A esta acción puede referirse la de los ácidos sulfhídrico, selenhídrico y telurhídrico, que dan, con las sales de algunos metales, sulfuros, seleniuros o telururos metálicos insolubles.

3.ª *Una sal es descompuesta por un ácido cuando el ácido de aquélla es insoluble o poco soluble.* En esta ley está fundada la preparación de los ácidos insolubles o poco solubles. Ejemplos:

$$\underset{\text{borato monosódico.}}{BO_3H_2Na} + \underset{\text{ac. clorhídrico.}}{ClH,aq} = \underset{\text{cloruro sódico.}}{ClNa} + aq + \underset{\substack{\text{ácido bórico}\\ (\textit{poco soluble}).}}{BO_3H_3}$$

El ácido silícico es desalojado de los silicatos solubles por otros ácidos, aunque sean tan poco enérgicos como el carbónico, por la poca solubilidad de aquél.

519. Acción de las bases.—Cuando la base que se pone en contacto con una sal tiene el mismo radical metálico que ésta, o no ejerce ninguna acción o se combina con ella originando una sal básica; si es distinto o se reparte el ácido con las dos bases, llegando a un

equilibrio, o su acción será una de las que expresan las leyes siguientes:

1.ª *Una sal es descompuesta por las bases fijas cuando de aquélla se puede separar una base volátil.* En esta ley está fundada la preparación de las bases inorgánicas y orgánicas volátiles. Ejemplo:

$$2ClNH_4 + CaO_2H_2 = Cl_2Ca + 2H_2O + 2NH_3$$

cloruro amónico. hidrato cálcico. cloruro cálcico. amoníaco (*volátil*).

2.ª *Una sal soluble es descompuesta por las basee solubles cuando de aquélla se puede separar una base insoluble o poco soluble.* En esta ley se funda la preparación de los óxidos e hidróxidos insolubles (**505**). Ejemplo:

$$SO_4Cu'' + 2KOH = SO_4K_2 + CuO_2H_2$$

sulfato cúprico. hidrato potásico. sulfato potásico. hidrato cúprico (*insoluble*).

3.ª *Una sal soluble es descompuesta por las bases que pueden formar con su ácido otra sal insoluble o poco soluble.* Ejemplo:

$$CO_3K_2 + CaO_2H_2 + aq = 2KOH + aq + CO_3Ca$$

carbonato potásico (*soluble*). hidrato cálcico. hidrato potásico. carbonato cálcico (*insoluble*).

Cuando se hace hervir la disolución de una sal cuya base es insoluble, con una base también insoluble, se forma en algunos casos una nueva sal soluble, precipitándose la base de la sal primitiva. Hirviendo una disolución de nitrato de cobre, que es azul, con óxido de plata, se forma nitrato de plata, cuya disolución es incolora, y se precipita óxido cúprico.

520. Acción de las sales sobre las sales.—Las leyes que regulan esta acción, cuando de ella pueden resultar algún compuesto insoluble o volátil. son las siguientes:

1.ª *Cuando de la acción mutua de dos sales puede resultar otra insoluble o menos soluble que aquéllas, en las condiciones en que se opera, se forma dicha sal.* Ejemplo:

$$SO_4Na_2 + (NO_3)_2Ba = 2NO_3Na + SO_4Ba$$

sulfato sódico (*soluble*). nitrato bárico (*soluble*). nitrato sódico (*soluble*). sulfato bárico (*insoluble*).

2.ª *Cuando de la acción mutua de dos sales puede resultar otra más volátil que aquéllas, en las condiciones en que se opera, se forma la sal más volatil.* Ejemplo:

$$SO_4Hg + 2ClNa = SO_4Na_2 + Cl_2Hg$$

sulfato mercúrico. cloruro sódico. sulfato sódico. cloruro mercúrico (*volátil*).

521. Excepciones a las leyes de Berthollet.—Las leyes anteriores están fundadas en la correlación que existe entre la solubilidad y la volatilidad de algunos de los cuerpos que intervienen en las reacciones y la verificación completa de éstas, habiendo creído aquel

químico que bastaba la influencia de dichas propiedades para determinar las reacciones y poder prever lo que no permitía prever el conocimiento aislado de la afinidad relativa de los cuerpos que intervienen en ellas. La experiencia ha demostrado que en algunos casos los resultados están en contradicción con lo que expresan aquellas leyes, y que la influencia de la insolubilidad o de la volatilidad no se realiza sino en el caso de que las reacciones sean exotérmicas, y, por lo tanto, estas acciones están sujetas a los principios de la termoquímica; del mismo modo, hay ciertas reacciones, cuya explicación estriba en la ley de masa (Guldberg y Wage) (**34**) y en las propiedades de los iones (**41**) no siendo suficientes las leyes de Berthollet para explicarlas.

Así por ejemplo: el *ácido nítrico* descompone completamente el *carbonato cálcico*, separando todo el anhidrido carbónico, aunque la reacción se efectúe en el seno de la cantidad de agua necesaria para que todo aquel gas quede disuelto, y por lo tanto, no puede atribuirse la reacción a su volatilidad y sí, en cambio, a ser el CO_3H_2 un ácido poco disociado que se forma en presencia de la gran cantidad de hidrogeniones del nítrico, mientras quedan en disolución iones Ca y NO_3 (página 80)

El ácido sulfhídrico, débil y gaseoso desaloja al sulfúrico, más enérgico y fijo de su combinación con el cobre y otros metales para formar sulfuros. (Acción de masa y producto de solubilidad), (página 40).

El *cloruro amónico* es descompuesto completamente por la *cal*, aunque todo el amoníaco que se produzca en la reacción, quede disuelto en la cantidad necesaria de agua.

El *cianuro mercúrico* en disolución, tratado por la potasa, no da precipitado de óxido mercúrico insoluble; por el contrario, el cianuro potásico es descompuesto por el óxido mercúrico, formándose cianuro mercúrico, y separándose potasa, ambos solubles.

El *oxalato potásico*, tratado por *cloruro mercúrico*, no produce oxalato mercúrico insoluble; por el contrario, el cloruro potásico disuelve al oxalato mercúrico.

En todas estas excepciones los cuerpos que intervienen en las reacciones dan lugar a la formación de sistemas de cuerpos que desprenden más calor que el que se produjo en la formación de los que reaccionan o constituyen sistemas más estables desde el punto de vista iónico o de la masa de los cuerpos reaccionantes.

522. Otras acciones entre las sales.—También hay acción entre las disoluciones de dos sales, aunque no resulte otra menos soluble o insoluble, como lo demuestran los cambios de coloración, las determinaciones calorimétricas y el hecho de poder disolver nueva cantidad de la sal que satura a una disolución, después de adicionar a ésta, otra sal diferente.

Si a una disolución poco concentrada y apenas coloreada de *sulfato férrico*, se la adiciona otra de *acetato sódico*, que es incolora, el líqui-

do toma color rojo intenso, propio del *acetato férrico*, demostrándose además la formación de esta sal, porque da precipitado negro con el sulfhídrico, lo que no hace el sulfato férrico. Se admite que en la disolución existen las cuatro sales siguientes:

Sulfato férrico. *Sulfato sódico.*
Acetato sódico. *Acetato férrico.*

Actualmente, siempre que en una disolución existen iones procedentes de más de un compuesto iontizable, sin que puedan originarse cuerpos insolubles se admite, en primer lugar, *la existencia simultánea* de todos y cada uno de los iones en cuestión, sin que se pueda prejuzgar asociación alguna determinada, si bien siendo posibles todas las moléculas no disociadas que con ellos se puedan formar en más o menos concentración según los casos, y según un *reparto* de bases entre los diversos aniones y viceversa, que se hallan regulados por la naturaleza de unos y otros y las concentraciones relativas de los iones en presencia.

523. Preparación de las sales.—Al tratar de los fluoruros, cloruros, sulfuros, etc., se dieron a conocer los procedimientos generales para prepararlos; dichos procedimientos se verán aplicados al estudiar las sales en particular.

ESTUDIO PARTICULAR DE LOS METALES Y SUS PRINCIPALES COMBINACIONES INORGÁNICAS

524. Se hará siguiendo la clasificación de los metales fundada en su dinamicidad (pág. 91); pues si bien no está exenta de defectos, como todas las que hoy se conocen, tiene algunas ventajas que facilitan el estudio de estos cuerpos.

Dentro de cada familia o grupo se expondrán los metales comprendidos en ellos, comenzando, como en los metaloides, por los de menor peso atómico y terminando por los que le tienen mayor, para utilizar alguna de las ventajas de la clasificación periódica de Mendeleeff (página 86).

PRIMERA FAMILIA

525. Metales monovalentes.—Los comprendidos en esta familia son el *litio*, *sodio*, *potasio*, *rubidio*, *cesio*, *talio* y *plata*, a los que hay que agregar el radical *amonio*, cuyos derivados tienen muchas analogías con los del potasio y sodio.

Se caracterizan porque sus átomos tienen un poder de combinación igual a uno y no se combinan, hecha excepción del talio, más que con un átomo de cloro, de bromo, o de yodo, etc.

El *talio* forma dos clases de compuestos, unos en los que funciona como monovalente, análogos a los de los metales alcalinos, y otros en los que funciona con dinamicidad mayor, que le hacen análogo a otros metales, a los que se parece más que a los alcalinos por algunas de sus propiedades físicas; por eso se le incluye en grupo aparte.

La *plata* se parece por su dinamicidad y por otros caracteres a los metales alcalinos, pero tiene algunos, tanto físicos como químicos, que la aproximan al cobre y sus análogos, por lo cual algunos la estudian con éstos; debe por tanto formar también grupo aparte dentro de la familia de los monovalentes.

526. Primer grupo.—Metales alcalinos.—Han recibido esta denominación, porque sus hidróxidos (*álcalis*) tienen los caracteres de las bases enérgicas; así es que vuelven verde el color azul de ciertas tinturas vegetales y restablecen el color azul de las de tornasol enrojecida por los ácidos.

Está formado este grupo por el *litio*, *sodio*, *potasio*, *rubidio* y *cesio* añadiendo el *amonio*, y se halla caracterizado por la solubilidad de sus hidróxidos, que son cáusticos (en lo que se les asemeja el hidróxido talioso), y de la mayor parte de sus combinaciones, como por ejemplo, los fosfatos y carbonatos que los de los demás metales son insolubles; el fosfato trilítico y el carbonato son poco solubles, no siendo éste el único carácter que diferencia al litio de estos metales, pues tiene 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 éstos suelen contener más cantidad de agua, son eflorescentes y tienen distinta solubilidad que los de potasio, que por regla general son delicuescentes.

— LITIO.— Li = 6,94 (7).

527. Historia.—Davy y Brandes aislaron este metal en cantidad muy pequeña por una fuerte corriente eléctrica, de un álcali descubierto en 1817 por Arfwedson y denominado por Berzelius *litina*, para indicar que se le había hallado en un mineral, mientras que a la potasa y la sosa, únicos álcalis conocidos hasta entonces, se los había encontrado en el reino vegetal. Puede decirse que hasta 1855 no ha sido bien conocido el litio, merced al procedimiento empleado para aislarle por Bunsen y Mathienssen.

528. Estado en la naturaleza.—No existe libre; su óxido forma parte de bastantes minerales, como la *lepidolita*, la *petalita*, la *ombligonita*, etc., aunque en cantidad pequeña; algunas aguas minerales llevan en disolución compuestos de litio, que también han sido demostrados en algunas piedras meteóricas; por medio del análisis espectral se ha visto que las cenizas de muchos vegetales, el tabaco entre ellos, contienen litio.

529. Propiedades.—Tiene color blanco de plata, es el menos denso de todos los metales (0,59), flota en el agua y sobre la nafta y el

petróleo; se le puede estirar en hilos y extender en láminas delgadas; es más duro que el potasio y el sodio, se funde a 180° y se volatiliza con dificultad al rojo. Es menos electro-positivo que el sodio y el potasio; se oxida más difícilmente que ellos en contacto del aire húmedo y arde con llama muy intensa; a la temperatura de 500° puede absorber 17 veces su volumen de hidrógeno; se combina directamente con los halógenos a la temperatura ordinaria, y con el azufre, el nitrógeno (NLi_3), el fósforo y el carbono (C_2Li_2) a temperatura elevada; forma aleaciones con el oro y con algunos otros metales pesados, como la plata y el platino, a los que ataca y agujerea; descompone el agua a la temperatura ordinaria, pero sin fundirse ni inflamarse el hidrógeno; es atacado por los ácidos sulfúrico y nítrico con gran rapidez; flota en ellos, se funde y arde.

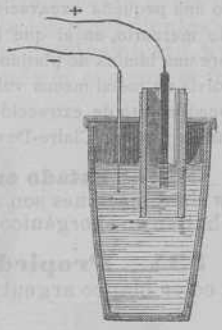


Fig. 113.
Obtención del litio.

530. Obtención.—Se obtiene sometiendo a la electrolisis el cloruro lítico fundido en un crisol (fig. 113), sirviendo de reóforo positivo una barrita de carbón de retortas, rodeada de un tubo de porcelana, y de negativo un alambre de hierro.

531. Compuestos más importantes que forma el litio. Se conoce un hidruro de *litio*, LiH, polvo blanco muy estable, en el que el anión es el H y el catión Li; con los cuerpos halógenos forma un *fluoruro* (FLi), poco soluble en agua, un *cloruro* (ClLi), un *bromuro* (BrLi) y un *yoduro* (ILi), de los que el más importante es el cloruro, porque sirve para la extracción del metal; es delicuescente.

Con los anfígenos forma un *óxido* Li_2O y el *hidróxido* correspondiente o *litina* (LiOH), que es el compuesto más importante de este metal; se la extrae de ciertos minerales, como la lepidolita y la petalita. Forma también varios sulfuros y muchas sales, como el *sulfato* (SO_4Li_2), el *nitrato* (NO_3Li), el *fosfato trilítico* (PO_4Li_3) y el *carbonato* (CO_3Li_2), que de algún tiempo a esta parte se usa bastante en Medicina contra el artritismo. Estos compuestos se preparan, por regla general, como los correspondientes de sodio y potasio.

532. Caracteres de las sales de litio.—Son incoloras, de sabor salado algo quemante, muy solubles en agua y algunas delicuescentes, hacen excepción el fluoruro, el fosfato y el carbonato, que son poco solubles, carácter que las aproxima a las sales magnésicas. Con los reactivos dan los caracteres siguientes:

Acido clorhídrico, sulfhídrico y sulfuros solubles: no dan precipitado.

Carbonatos solubles: cuando están concentrados dan precipitado blanco de carbonato de litio.

Fosfatos solubles: precipitado blanco de fosfato trilítico.

Llama del alcohol: coloración roja purpúrea.

Espectroscopio: raya roja carmín intensa. (V. lám.ª final del libro).

— SODIO.—Na. = 23,0

533. Historia.—Descubierto por Davy en 1807, al mismo tiempo que el potasio, descomponiendo por la corriente eléctrica la sosa cáustica, para lo cual hizo una pequeña excavación en un trozo de aquélla (fig. 114), dentro de la que puso mercurio, en el que introducía el polo negativo de la pila; colocado todo sobre una lámina de platino que unía con el polo positivo, observó que el mercurio disolvía un metal menos volátil que él, cuya propiedad utilizó para separarles. Este procedimiento de extracción fué modificado después por Gay-Lussac y Thenard, Brunner y Sainte Claire-Deville.

534. 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.

535. Propiedades.—Cristaliza en octaedros cuadráticos, de color blanco argentino que se empaña muy pronto, a no ser que se le conserve en tubos herméticamente cerrados llenos de gas hidrógeno; su densidad de 0,985; blando como la cera a la temperatura ordinaria, pero —20° aumenta su dureza, se funde a 37°,6 y a 742° hierve. Es menos electro-positivo que el potasio y es también menor su afinidad para los cuerpos electro-negativos, como el oxígeno; es muy reductor y corroe las substancias y tejidos orgánicos, por lo cual debe evitarse ponerle en contacto con éstos.

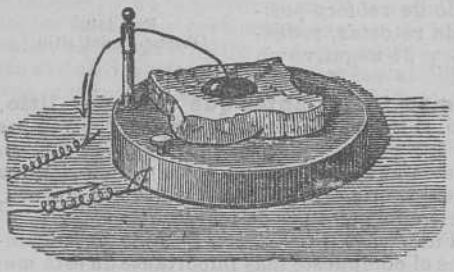


Fig. 114.—Descubrimiento del sodio.

Se combina con el hidrógeno, con desarrollo de 13 calorías, cuando se le mantiene fundido a 300° en atmósferas de este gas, formándose *hidruro de sodio* (H_2Na_4). A más alta temperatura se forma un segundo *hidruro* blanco NaH.

El sodio se puede fundir en atmósferas de cloro seco sin combinarse con él; otro tanto sucede con el bromo y el yodo. El oxígeno y el aire bien secos no alteran al sodio, que puede fundirse en presencia de ellos sin arder; pero los vapores de sodio arden espontáneamente en el aire con llama amarilla muy intensa; en el aire húmedo va perdiendo poco a poco el brillo argentino, tomando color azulado cada vez más obscuro, terminando por cubrirse de

una capa de hidróxido o de carbonato sódico. Sustituye al hidrógeno de los hidrácidos y oxácidos y forma las sales correspondientes; descompone el agua a la temperatura ordinaria, formando hidróxido sódico e hidrógeno, que se desprende sin arder, a no ser que se haya añadido al agua una substancia como la goma o el azúcar, que, haciéndola más espesa, dificulte los movimientos del glóbulo metálico. Forma con el mercurio una amalgama Hg_8Na y se combina con el amoníaco líquido formando el compuesto (Sodamonio) NH_3Na.

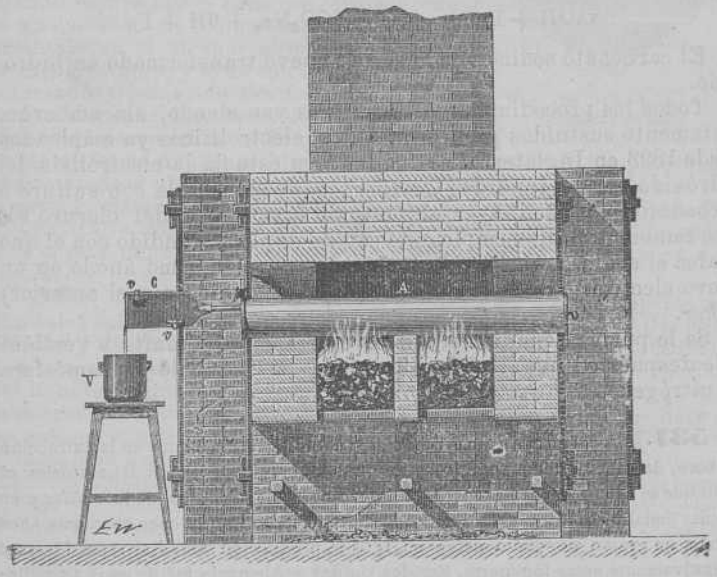


Fig. 115.—Extracción industrial del sodio.

536. Obtención.—Se obtiene reduciendo el carbonato sódico o el peróxido de sodio (método de laboratorio) por el carbón, añadiendo a la mezcla de estos cuerpos un poco de creta para hacerla menos fusible:

$$\underset{\text{carbonato sódico.}}{CO_3Na_2} + 2C = 3CO + \underset{\text{sodio.}}{3Na}$$

la operación se practica en el mismo aparato que se describirá al tratar del potasio.

En la extracción industrial del sodio se emplea un cilindro largo A

(figura 115), de hierro, de 1,20 metros de largo por 0,14 de diámetro, rodeado de un lodo refractario; una de sus bases comunica por un tubo de hierro, con el recipiente C aplastado, cuyas mitades están sujetas por los tornillos de presión *v v*; el sodio líquido desciende del recipiente a un vaso V; donde se le recoge.

Se ha preparado también el sodio en estado de pureza (método de Castner) reduciendo a 800° el hidróxido sódico por el carburo de hierro FeC_2 que se obtiene calcinando el óxido férrico con un exceso de resina de pino, mezclado luego con carbón

$$6NaOH + FeC_2 = 2Na + 2CO_3Na_2 + 6H + Fe$$

El carbonato sódico puede ser de nuevo transformado en hidróxido.

Todos los procedimientos anteriores van siendo, sin embargo, lentamente sustuídos por los métodos electrolíticos ya empleados desde 1893 en Inglaterra: se utiliza con este fin la electrolisis del hidróxido sódico fundido *(Castner)* o de su mezcla con sulfuro o carbonato que disminuyen el punto de fusión, y la del cloruro sódico también fundido empleando cátodo de plomo fundido con el que se alea el sodio, actuando después esta aleación como ánodo en un nuevo electrolito de sosa fundida (más económico que el anterior) *Acker*.

Se le purifica fundiéndole dentro de aceite de nafta y vertiéndole después en una rielera. También destilándole en atmósfera de nitrógeno.

537. Aplicaciones.—Se emplea como agente reductor en la extracción del boro, del silicio, del magnesio, y en otras operaciones de los laboratorios; el sodio que se extrae se utiliza para la fabricación de cianuros, de la *oxilita* y en algunas metalurgias. Hoy cuesta un kilogramo de sodio lo que hace cincuenta años costaba un gramo de dicho metal; en 1905 la producción mundial repartida casi equitativamente entre Inglaterra, Estados Unidos y Alemania fué de unos 3,5 millones de quintales a unas 2 pesetas kilogramo.

CLORURO SODICO.—ClNa.

538. Estado en la naturaleza.—La *sal común* es muy abundante en la naturaleza; se encuentra en el reino mineral en estado sólido, constituyendo en muchas localidades extensos criaderos de *sal gema* o *sal de mina*, debiendo mencionarse en nuestro país las minas de Cardona (Barcelona), Minglanilla (Cuenca), Valtierra (Navarra) y otras muchas, y en el extranjero las de Wieliczka, Stassfut, Norwich, etcétera; existe en disolución en el agua del mar *(sal marina)* y de muchos manantiales salados, abundantes también en nuestro país. To-

dos los vegetales, y particularmente los que viven a las orillas del mar y de los manantiales salados, contienen cloruro sódico, así como los líquidos y tejidos animales.

539. Propiedades.—Cristaliza en cubos que se agrupan formando tolvas (fig. 116), es decir, pirámides cuadrangulares huecas; algunas veces cristaliza en octaedros; es incoloro, de sabor salado característico, su densidad 2,16, se disuelve en el agua próximamente lo mismo a todas temperaturas (35 % a la ordinaria y 40 % a 100°); cuando se mezcla con agua congelada produce un descenso de temperatura de —15°; es insoluble en el alcohol absoluto, el acuoso le disuelve algo, y arde con llama amarilla; colocando cristales de cloruro sódico sobre carbones encendidos, decrepitan al perder el agua de interposición; al rojo se funde, y al enfriarse forma una masa blanca cristalina; hierve a la temperatura a que se funde el platino. Aunque es sal anhidra, puede combinarse con el agua y cristalizar con dos moléculas de esta, enfriando su disolución a —10° ($ClNa,2H_2O$); en el aire muy húmedo se delicuesce algo, sobre todo si está impurificada por sal magnésica. Es un cuerpo muy diatermano.

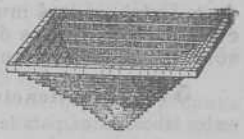


Fig. 116.—Cristalización de la sal común.

540. Extracción.—Se extrae del agua del mar (1) o de los manantiales salados, o explotando los criaderos de sal gema. Del agua del mar y de los manantiales salados se la separa, sometiendo aquélla a la evaporación espontánea; se favorece ésta aumentando la superficie del líquido, lo que se consigue, bien colocando el agua en estanques de poco fondo, hechos sobre terrenos poco permeables, como se hace en las *salinas* situadas en las orillas del mar, en los países cálidos o templados, bien haciéndola descender varias veces por una especie de muros altos o bastimentos (fig. 117), hechos con haces de ramas de espino debajo de cobertizos abiertos a todos los vientos, en dirección perpendicular a los que más suelen dominar en el país; así es como se acelera la evaporación de las aguas saladas en aquellos puntos donde el terreno es muy accidentado o poco impermeable; la evaporación de los líquidos en este caso se termina en calderas.

---

(1) Cada 1.000 partes de agua del mar Mediterráneo, contienen:

Agua	958,40
Cloruro sódico	27,20
— potásico	0,10
— magnésico	6,10
Sulfato de magnesio	7,60
— de calcio	0,20
Carbonato cálcico y magnésico	0,20
— potásico	0,20
Yoduros, bromuros y sales amónicas	indicios.
	1000,00

En los paises frios, por el contrario, se hace congelar el agua del mar, separando el hielo casi sin sal y repitiendo la operación hasta obtener una disolución saturada, que luego se evapora a fuego directo en anchas calderas.

Cuando la sal gema es bastante pura, no hay más que extraerla de los criaderos, haciéndose esta explotación a cielo descubierto, si la capa de sal está poco profunda, como sucede en Cardona, o por medio de galerías, si está muy profunda, como en las minas de Wieliczka, cuya profundidad es de 300 metros. Si no es bastante pura hay que disolverla, dejar sedimentar las impurezas y evaporar las disoluciones.

511. Aplicaciones.—El cloruro sódico tiene numerosas aplicaciones; en los laboratorios, para la preparación del ácido clorhídrico, como fundente algunas veces, y como reactivo: en la economía doméstica, para sazonar casi todos los alimentos; en la industria, para la fabricación del ácido clorhídrico, del sulfato só-

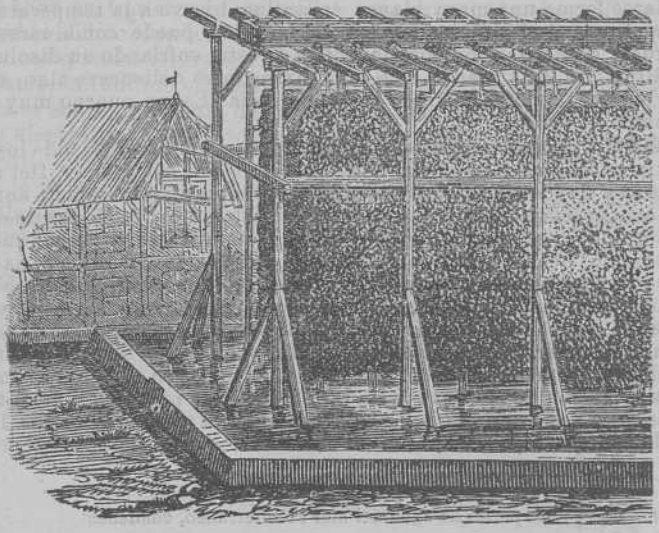


Fig. 117.—Extracción de la sal comun del agua del mar.

dico 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. La producción mundial de sal en 1910 fué de diez y ocho millones de toneladas, de las que 900.000 corresponden a España. Del consumo de sal por habitante, puede deducirse el grado de desarrollo industrial de un país, puesto que las naciones más civilizadas han abolido o atenuado el monopolio del Estado sobre este producto de primera necesidad; en este aspecto, las naciones se colocan en este orden: Inglate-

rra, Bélgica, Estados Unidos, Francia, Alemania, Suiza, Rusia, Austria, Italia, España, China.

El *fluoruro, bromuro, yoduro* y *cianuro* sódicos son análogos a los compuestos correspondientes del potasio, y se preparan como estos.

542. Oxidos de sodio.—Se conoce un *protóxido* (Na_2O), que se prepara reduciendo el peróxido por el vapor de sodio, un *bióxido* o *peróxido* (Na_2O_2) que se obtiene calentando el sodio en atmósferas de oxígeno seco, un *trióxido* Na_2O_3 y un *subóxido* Na_8O.

El más importante de todos es el *bióxido de sodio*, que se prepara industrialmente calentando el sodio a 300° en cajas de aluminio de gran superficie y poca altura, por las que circula una corriente de aire seco y desprovisto de anhídrido carbónico. Es un polvo blanco-amarillento muy soluble en el agua, con desarrollo de calor y abundante desprendimiento de oxígeno, a no ser que se haga la reacción a muy baja temperatura, en cuyo caso se produce agua oxigenada; (**183**) es, pues, un oxidante enérgico, y hoy se utiliza mucho como tal, como descolorante como fuente de oxígeno en los laboratorios (oxilita) (1) (pág. 138) y para purificar el aire confinado.

HIDROXIDO SODICO.—NaOH.

543. Propiedades.—La *sosa cáustica*, cuando está fundida, se presenta en masas blancas, opacas, de textura fibrosa; su densidad, 2; es muy soluble en agua (con desarrollo de 9,8 calorías) y delicuescente; pero como absorbe al mismo tiempo el ácido carbónico del aire, se cubre muy pronto de una capa pulverulenta de carbonato sódico, que es eflorescente. Sus disoluciones en agua reciben el nombre de *lejías de sosa;* es soluble en alcohol, se funde por debajo del rojo y se descompone a temperatura más elevada. Es base muy enérgica, pero menos que la potasa cáustica, a la que reemplaza en muchas aplicaciones.

544. Preparación.—Se prepara tratando el carbonato o sulfato sódico por el hidróxido cálcico o bárico.

$$CO_3Na_2 + Ca''(HO)'_2 + aq = CO_3Ca'' + 2Na(OH)' + aq.$$

Para ello se hace hervir en caldera de hierro una disolución en cinco partes de agua, de una de carbonato sódico cristalizado, con lechada de cal formada por una parte de ésta y tres de agua, hasta que filtran-

(1) El producto que en el comercio se expende con el nombre de *oxilita*, es una mezcla de peróxidos de sodio y potasio, con una pequeña cantidad de sal de cobre.

do un poco del líquido y tratándole por un ácido, no dé efervescencia; es necesario renovar el agua de la disolución a medida que se va evaporando, porque la reacción es reversible, y si se deja concentrar mucho, el hidrato sódico reaccionará sobre el carbonato cálcico, regenerando el carbonato sódico y la cal; se dejan sedimentar el carbonato de calcio, mas la cal excedente, tapando bien la caldera para que no tenga acceso al aire; se decanta después el líquido que tiene en disolución el hidrato sódico y se le evapora en caldera de hierro bien limpia, hasta que la sosa quede sólida, se la funde, y la masa fundida se vierte sobre una piedra de jaspe o en moldes cilíndricos de hierro (rielera), para que se solidifique, guardándola después en frascos bien cerrados; el hidrato así preparado no es puro y recibe el nombre de *sosa a la cal*.

Para purificarle se le disuelve en alcohol, se deja la disolución en reposo para que sedimenten los cuerpos insolubles, se decanta el líquido, se le destila para separar la mayor parte del alcohol, y se termina la evaporación en cápsula de plata, porque ataca a todos los demás metales, incluso el platino, fundiendo el hidróxido sódico en la misma y vertiéndola sobre la piedra de jaspe o en la rielera para que se solidique, constituyendo la *sosa al alcohol*.

Hoy se obtienen enormes cantidades de sosa cáustica por los mismos procedimientos electrolíticos que se indicaron al tratar de la obtención del cloro (pág. 112), toda vez que ambos productos se obtienen a la vez. Para ello se somete a la electrolisis bien una disolución de cloruro sódico, bien el mismo cloruro sódico fundido; en el primer caso, que es el más frecuente, es de la mayor importancia que el cloro que en el ánodo se desprende no reaccione sobre el hidróxido sódico, que va quedando en disolución porque no produce sino hipoclorito, clorato y hasta perclorato sódicos; a este fin, o se separan ambos electrodos (que suelen ser el ánodo de óxido ferroso-férrico fundido y el cátodo de hierro) por un *diafragma* poroso, que suele ser de amianto comprimido y recubierto de cemento *portland*, o bien se emplea un cátodo de mercurio que se apodere del sodio. Si se utiliza esta última forma, la amalgama producida se separa rápidamente del líquido y se hace actuar sobre agua pura, obteniéndose así inmediatamente la sosa en disolución. En el caso de someter a la electrolisis el cloruro sódico fundido, es preciso emplear un cátodo de plomo, que, aleado con sodio, se hace actuar después sobre el agua en vapor.

545. Aplicaciones.—Se emplea en los laboratorios como reactivo, y en la industria para preparar el jabón duro, por lo cual se conoce a la preparada industrialmente con el nombre de *sosa de jaboneros;* en las fábricas de papel, en las de hilados de algodón, en la preparación de la alizarina, resorcina, naftol, etc.; en la mercerización del algodón, para purificar el petróleo, etc., etc.

Inglaterra y Alemania son los dos países más productores de sosa cáustica; la última producía en 1901 70.000 toneladas anuales. Inglaterra en 1911 exportó 81.000 toneladas.

516. Sulfuros y sulfhidrato de sodio.—Se conocen el *monosulfuro* (SNa_2), el *sulfhidrato* (SHNa) y varios *polisulfuros*, como el *bisulfuro* (S_2Na_2), el *trisulfuro* (S_3Na_2), el *tetrasulfuro* (S_4Na_2) y el *pentasulfuro* (S_5Na_2).

El *monosulfuro* existe disuelto en las aguas minerales llamadas *sulfurado-sódicas*; cristaliza en octaedros con 9 moléculas de agua, o en prismas con tres moléculas; es incoloro, muy soluble en agua y algo en alcohol y delicuescente. Se prepara por vía húmeda, tratando una lejía de sosa por corriente de gas sulfhídrico, para transformarla en sulfhidrato, y añadiendo después otra cantidad igual de legía para convertir aquél en monosulfuro:

1.ª $NaOH, aq + SH_2 = H_2O + NaSH, aq.$

2.ª $NaSH, aq + NaOH = H_2O + SNa_2, aq.$

En grande se prepara por vía seca, reduciendo el sulfato sódico por carbón en presencia de cloruro sódico en un crisol:

$$SO_4NaH + 2C + ClNa = 2CO_2 + ClH + SNa_2.$$

Se emplea en los laboratorios como reactivo, y en Farmacia para preparar baños sulfurosos artificiales.

---

517. Hipoclorito sódico.—ClONa.—Existe en el *líquido de Labarraque*, que tiene el olor característico del ácido hipocloroso y se emplea alguna vez como reactivo en Química. Se prepara dirigiendo corriente de cloro sobre una disolución poco concentrada y *fría* de hidróxido o de carbonato sódico, y también por doble descomposición entre el hipoclorito de calcio y el carbónato sódico. Según Philips, evaporando rápidamente en el vacío esta disolución, cristaliza el hipoclorito en cristales aciculares.

Las soluciones de esta sal son muy empleadas hoy en la industria para el blanqueo de las fibras vegetales, y de aquí la gran importancia industrial de su preparación; ésta se hace hoy casi exclusivamente por el método electrolítico que se indicó al tratar de los hipocloritos en general; éste es el mismo indicado para la *sosa cáustica* o sea la electrolisis de una disolución diluída y *fría* de cloruro sódico, *pero sin diafragma* entre los electrodos, para que reaccionen los productos resultantes de la acción de la corriente eléctrica; las reacciones que se producen son las siguientes:

$$\overset{-}{Cl}, \overset{+}{Na} = Cl + Na; \quad Na + H_2O = \overset{+}{Na}\,\overset{-}{OH} + H_2$$

$$\overset{+}{Na}, \overset{-}{OH} + Cl = \underset{\text{hipoclorito sódico ionizado.}}{\overset{+}{Na}, ClO} + H$$

También se emplean mucho actualmente las disoluciones de hipoclorito sódico en Medicina, como antiséptico, puesto en boga por el Dr. Carrel.

548. Sulfito neutro de sodio (*sulfito bisódico*) SO_3Na_2.—Cristaliza en prismas oblicuos, incoloros unas veces anhidros y otras con 7 moléculas de agua (SO_3Na_2, $7H_2O$); es soluble en agua, y el calor le descompone, transformándole en sulfato y sulfuro; su reacción es ligeramente básica; en contacto del aire se oxida y pasa a sulfato; es muy reductor, pero bastan indicios de ciertas substancias (catalizadores negativos), *manita* en este caso, para impedir la alteración. Se prepara tratando por anhídrido sulfuroso la mitad de una disolución de hidróxido o de carbonato sódico, hasta que huela mucho a gas sulfuroso y adicionando entonces la otra mitad de aquélla.

Se emplea con el nombre de *anticloro* para separar las últimas porciones de gas cloro de las materias blanqueadas por éste y para conservar los cadáveres en las salas de disección.

549. Sulfito ácido de sodio (*sulfito monosódico, bisulfito de sosa*).—SO_3HNa. — Cristaliza en prismas unas veces anhidro y otras con agua de cristalización; es incoloro, huele a gas sulfuroso, tiene sabor desagradable, soluble en agua y descomponible por el calor; es más reductor que el anterior y su reacción algo ácida; el oxígeno del aire le transforma en sulfato. De una disolución concentrada de esta sal y caliente, se separa por enfriamiento una masa cristalina de *metabisulfito sódico*, o mejor dicho, *pirosulfito sódico* $S_2O_5Na_2$. Se prepara dirigiendo una corriente de gas sulfuroso a una disolución de hidróxido, de borato de sodio o de sulfito neutro, hasta que huela mucho a dicho gas y centrifugando los cristales que se desecan en el vacío.

550. Sulfato neutro de sodio (*sulfato bisódico*).—SO_4Na_2. Esta sal se halla en gran cantidad en la naturaleza; en el reino mineral se la encuentra anhidra (*thenardita*) e hidratada (sal de Glauber), ya libre, ya formando sulfatos dobles (*glauberita*, sulfato sódico-cálcico), abundando dicha sal en muchas localidades de nuestro país; en disolución, en el agua del mar y de muchos manantiales salados, y en algunas charcas y lagunas, muy abundantes también en España; 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.

La sal anhidra se presenta en octaedros ortho-rómbicos; cuando cristaliza por cima de 7° lo hace en prismas clino-rómbicos voluminosos y transparentes (*sal de Glauber*), que contienen 10 moléculas de agua; por debajo de 7° lo hace en prismas ortho-rómbicos, que sólo contienen 7 moléculas de aquélla; es incolora, de sabor salado y amargo desagradable; muy soluble en agua, siendo su mayor coeficiente de solubilidad a + 35°; a partir de esta temperatura va disminuyendo la solubilidad de la sal (véase fig. 111); puede dar disoluciones sobresaturadas; es insoluble en alcohol absoluto; los cristales de la sal hidratada se eflorescen en el aire, y mezclados con ácido clorhídrico producen gran descenso de temperatura.

Se prepara tratando el cloruro de sodio por ácido sulfúrico; se desprende ácido clorhídrico y queda sulfato ácido de sodio, que a temperatura más elevada reacciona sobre otro tanto cloruro sódico y se transforma en sulfato neutro. La industria practica la preparación de esta sal en hornos de diversas formas, cuya descripción y detalles corresponden a los tratados de Química industrial. Queda como producto secundario en la fabricación de los ácidos clorhídrico y nítrico.

Se extrae también el sulfato sódico de las aguas que le llevan en disolución como son en Stassfurt, las aguas madres de la obtención de la *carnalita*, sometiéndolas a descensos de temperatura y haciéndolas cristalizar en las noches frías de invierno.

Tiene muchos usos: en Medicina como purgante, en la fabricación del carbonato sódico por el procedimiento de Leblanc, y en la del vidrio ordinario; en las tintorerías para los colores del alquitrán; en las fábricas de celulosa y para preparar mezclas frigoríficas.

551. Sulfato ácido de sodio (*sulfato monosódico, bisulfato sódico*).—SO_4HNa.—Cristaliza en prismas cuadrangulares con una molécula de agua, incoloros, de sabor ácido, solubles en aquélla, y el alcohol precipita de esta disolución sulfato neutro, quedando disuelto ácido sulfúrico; el calor le descompone, transformándole en *pirosulfato sódico*, con separación de agua ($2SO_4HNa - H_2O + S_2O_7Na_2$); a mayor temperatura pierde anhidrido sulfúrico y se transforma en sulfato neutro. Se prepara tratando el cloruro sódico por ácido sulfúrico; queda como residuo de la preparación del ácido clorhídrico. Se emplea como fundente ácido y sustituyendo al SO_4H_2 en las tintorerías por ser su acción ácida más regulable que la de aquel; es un residuo, a veces abrumador comercialmente hablando, de la fabricación de ácido nítrico.

552. Sulfosulfato sódico (*hiposulfito sódico*).—$S_2O_3Na_2$. Descubierto por Vauquelin (1802) en los residuos de la fabricación de la sosa. Cristaliza en prismas romboidales bastante voluminosos, con cinco moléculas de agua ($S_2O_3Na_2,5H_2O$): es incoloro, de sabor algo amargo y fresco, muy soluble en agua e insoluble en alcohol; a 45° experimenta la fusión acuosa; a 215° pierde el agua de cristalización, y a 220° se descompone en sulfato y pentasulfuro sódicos:

$$4S_2O_3Na_2,5H_2O = 20H_2O + 3SO_4Na_2 + S_5Na_2.$$

En contacto del aire, su disolución deja depositar azufre y se transforma en sulfito y sulfato; es un cuerpo muy reductor. Con los ácidos se descompone separándose azufre y desprendiendo SO_2.

Se prepara hirviendo una disolución de sulfito sódico con flor de azufre, se filtra el líquido y se concentra para que cristalice el hiposulfito de calcio y el sulfato sódico porque resulta en grandes cantidades el primero de estos cuerpos, por la oxidación al aire de los residuos de la fabricación de la sosa por el método Leblanc.

Se emplea en los laboratorios como reductor y como reactivo de gran valor en química analítica para medir el yodo por su reacción con él (**113**); en la industria como anticloro, y en la fotografía por la propiedad que tiene de disolver el cloruro, el bromuro y el yoduro de plata; también en tintorería, en la fabricación de colores y como mordiente.

553. Nitrato sódico *(nitro cúbico o del Perú o de Chile).*—NO_3Na. Es abundante en la naturaleza, formando bancos de mucha extensión en Perú y Chile (1). Cristaliza *en romboedros* anhidros, isomorfos con los de carbonato cálcico, incoloros, de sabor fresco y picante; en el aire húmedo es delicuescente, muy soluble en agua, más en la caliente y al disolverse produce gran descenso de temperatura; se funde a 310°,5 sin descomponerse; al rojo se descompone primero en nitrito y oxígeno y queda reducido, por último, a óxido sódico.

Se purifica el nitrato natural disolviéndole en agua, haciéndole cristalizar de estas disoluciones y lavando los cristales con disolución saturuda de nitrato puro, que disuelve las sales extrañas. Las aguas madres contienen yodato sódico que se utiliza para la extracción del yodo.

Se emplea para preparar el ácido nítrico y el nitrato potásico, al que reemplaza en muchas de sus aplicaciones; forma parte de algunos abonos artificiales; esta última es sobre todo su principal aplicación, pues mezclado con superfosfato y sales potásicas ha llegado en algunas regiones hasta triplicar las cosechas; la exportación de Chile que en 1890 era de un millón de toneladas, llegó a dos millones en 1909 y a tres millones en 1916.

554. Fosfato de sodio.—Se conocen el orthofosfato *monosódico* (PO_4H_2Na), el *bisódico* (PO_4HNa_2) y el *trisódico* (PO_4Na_3). 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.

El *orthofosfato bisódico* (PO_4HNa_2) existe en la orina y otros líquidos animales y en el extracto acuoso de todos los tejidos. Cristaliza en prismas romboidales oblicuos, transparentes, incoloros, solubles en agua, de cuya disolución cristaliza con 12 moléculas de ésta (PO_4HNa_2, $12H_2O$) de las que pierde cinco a la temperatura ordinaria, eflorescéndose, se disuelve algo en alcohol; a 100° pierde toda el agua y a 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 cristaliza concentrando aquélla:

$$PO_4HCa'' + CO_3Na_2 = CO_3Ca'' + PO_4HNa_2.$$

---

(1) Estos yacimientos deben su origen al nitrógeno de las materias orgánicas oxidadas en presencia del carbonato cálcico, bajo la influencia de los fermentos de la nitrificación. El nitrato cálcico producido, reacciona después con el cloruro sódico y origina el nitrato sódico.

Se emplea como reactivo en Química; en Medicina como purgante y en la industria de los esmaltes, en el estañado y en la tintura de la seda.

555. Arseniato sódico.—AsO_4HNa_2.—Se presenta en cristales voluminosos, que contienen 12 moléculas de agua y son muy eflorescentes, perdiendo cinco moléculas de dicha agua por cima de 20°; es soluble, más en caliente que en frío. Se prepara tratando el carbonato sódico por el ácido arsénico.

Es bastante usado en Medicina y en el estampado de las telas.

556. Borato sódico (*biborato sódico, tetraborato sódico, bórax, borraj, atincar*).—$B_4O_7Na_2$.—Existe en disolución en el agua de algunos lagos de Asia y de América del Sur. Cristaliza en grandes prismas exagonales que contienen 10 moléculas de agua ($B_4O_7Na_2$, $10H_2O$) cuando los cristales se depositan por debajo de + 56°, pero cuando lo hacen por cima de aquella temperatura, no retienen más que cinco moléculas ($B_4O_7Na_2$, $5H_2O$) y son octaédricos; es incoloro, más soluble en agua caliente que en la fría; por el calor experimenta la fusión acuosa, aumentando antes bastante de volumen; a mayor temperatura pierde el agua de cristalización y queda el bórax anhidro, que al rojo se funde en un líquido transparente y al solidificarse se transforma en una masa amorfa, incolora, vítrea 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 a aquel y hace perder la transparencia al octaédrico y al fundido; disuelve, cuando está fundido, algunos óxidos metálicos, tiñéndose de varios colores.

Se obtenía antes concentrando las aguas que le llevan en disolución y purificándole por repetidas cristalizaciones. Hoy se prepara neutralizando el ácido bórico de Toscana (pág. 297) con carbonato de sodio, y también utilizando el borato sódico cálcico (*boro-natro-calcita*) que es bastante abundante en la naturaleza.

Se emplea como reactivo por la vía seca; en Medicina como antiséptico y en las artes como fundente, para facilitar las *soldaduras fuertes* entre metales porque disuelve los óxidos manteniendo limpias las superficies; para hacer incombustibles los tejidos, y para el planchado con brillo.

557. Perborato sódico.—BO_3Na, $4H_2O$.—Se emplea esta sal desde 1905 para preparar agua oxigenada muy pura; su disolución acuosa se comporta ya como H_2O_2 y a 40° ya desprende oxígeno; de aquí sus grandísimas aplicaciones y consumo como eficaz antiséptico. Se prepara tratando el ácido bórico puesto en suspensión en agua por bióxido de sodio y ácido sulfúrico o mejor carbónico (los gases de las chimeneas desprovistos de polvo se usan con este fin) a temperatura que no exceda de 20°; los cristales se lavan con alcohol. Se ha obtenido también por electrolisis de una disolución enfriada de Bórax y carbonato sódico. Su uso actualmente está muy extendido como desinfectante y para el blanqueo, por poderse usar aun en disoluciones calientes pues es

estable hasta cerca de 60°. En grandes cristales se conserva bien.

558. Carbonato neutro de sodio. *(carbonato bisódico, sosa, sal de sosa).*—CO_3Na_2.—Se encuentra en la naturaleza en algunas rocas y por lo tanto en algunos manantiales (Vichy, Karlsbad, etc.) y también en América y Egipto; cristaliza en prismas clinorómbicos (*cristales de sosa*), que contienen 10 moléculas de agua (CO_3Na_2, $10H_2O$); son incoloros, de sabor a lejía, muy solubles en agua, teniendo su mayor coeficiente de solubilidad a 38°, insolubles en 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 agua con desarrollo de calor, porque se combina con ésta; es muy eflorescente, perdiendo en el aire, a la temperatura ordinaria, 9 molèculas de agua; tiene reacción básica.

Se extrae por simple cristalización en los lagos de California; la del lago Magadé en el Uganda (Kiü) forma un yacimiento de 200 millones de toneladas, que explota una sociedad inglesa para venderlo en China y Japón.

En los laboratorios se le prepara sometiendo a la acción del calor el carbonato monosódico 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* (tales como las *salsolas kali, soda* y *vermiculata*, la *salicornia fructicosa*, etc.) 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 susbtancias extrañas que le acompañan, 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). Sometiendo a un lavado metódico las barrillas, se disuelve el carbonato sódico, quedando insolubles gran parte de las substancias que las impurifican; las lejías así obtenidas se evaporan y dejan como residuo un carbonato sódico más puro. 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 forman sulfuro y oxisulfuro de calcio, insoluble, carbonato sódico y se desprende óxido de carbono. $SO_4Na_2 + 2C = SNa_2 + 2CO_2$, y $SO_4Na_2 + 4C = SNa_2 + 4CO$; $SNa_2 + CO_3Ca = SCa + CO_3Na_2$. Los detalles de esta fabricación, que es de grandísima importancia, pueden verse en los tratados de Química industrial.

Hoy se prepara también esta sal y aun puede decirse que desterrando casi al método Leblanc, por el procedimiento llamado *del amoníaco*, conocido desde antiguo y llevado a la industria por *Solvay*, nombre

con el que también se le conoce; está fundado en la doble descomposición entre el cloruro sódico y el carbonato ácido o bicarbonato de amonio en disolución acuosa concentrada; se forma cloruro amónico muy soluble y bicarbonato sódico menos soluble.

$$\underset{\text{cloruro sódico.}}{ClNa} + \underset{\text{carbonato ácido de amonio.}}{CO_3H(NH_4)} = \underset{\text{cloruro amónico.}}{ClNH_4} + \underset{\text{carbonato ácido de sodio.}}{CO_3HNa}$$

Para efectuar esta reacción se saturan de gas amoníaco disoluciones concentradas de cloruro sódico y después se hace pasar por ellas corriente de gas anhídrido carbónico, que forma primero bicarbonato amónico y después bicarbonato sódico, que se deposita, quedando en disolución cloruro amónico que, tratado por cal, da el amoníaco necesario para otras operaciones. El bicarbonato sódico, sometido a la acción del calor, se transforma en carbonato neutro, perdiendo agua y anhídrido carbónico, que se utiliza para transformar el amoníaco en bicarbonato amónico:

$$2CO_3HNa = H_2O + CO_2 + CO_3Na_2.$$

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 una de las primeras materias cual es el sulfato sódico; pero tiene el inconveniente de no producir ácido clorhídrico que en aquel resulta al obtener dicho sulfato, partiendo del cloruro.

En Norte-América y Dinamarca se prepara actualmente mucha sosa, partiendo de la *criolita*, allí muy abundante, este mineral fluoruro doble de Al y Na, se calcina con cal: $2(F_3Al,3FNa) + 6CaO = 6F_2Ca$ (insoluble que se aprovecha en la fabricación de vidrio y porcelana); $+ 2AlO_3Na_3$ (aluminato sódico soluble; este último, con CO, da CO_3Na_2 e hidróxido de aluminio, que se emplea en la industria de este metal:

$$2AlO_3Na_3 + 3H_2O + 3CO_2 = 3CO_3Na_2 + 2Al(OH)_3.$$

También se ha utilizado la sosa electrolítica (pág. 388) haciendo pasar por ella una corriente de CO_2 pero parece que resulta menos económico que el método Solvay.

Sirve el carbonato sódico en los laboratorios, para preparar la sosa y como reactivo; la industria consume grandes cantidades de este carbonato en la fabricación de la sosa cáustica, en la del vidrio, en las fábricas de papel y fibras textiles, etc., por lo cual tiene gran importancia industrial. Debiendo su valor la sosa comercial a la cantidad de sosa pura que contienen, se determina ésta por un procedimiento breve y sencillo, conocido con el nombre de *alcalimetría*. (Véase la cuarta parte de esta obra).

El consumo mundial de sosa, que era en 1882 de 700.000 toneladas al año, llega hoy a 3,5 millones, de los que los $^2/_3$ son debidos a la empresa Solvay en las distintas naciones.

559. Carbonato ácido de sodio *(carbonato monosódico, bi-*

carbonato de sosa).—CO_3HNa.—Existe en disolución en algunas aguas minerales, como las de Vichy, las de Spá, las de Carlsbad, las de Mondariz (Pontevedra), etc. Cristaliza en prismas rectangulares, incoloros, de sabor salado, ligeramente alcalino, poco soluble en agua fría y algo más en la caliente, su disolución comienza a descomponerse a unos 60°, e hirviéndola durante largo rato se transforma en sexquicarbonato; también se descompone por el calor la sal sólida, que generalmente se presenta en un polvo amorfo blanco o en terrones más o menos voluminosos: su reacción es básica.

Se prepara tratando el carbonato neutro en disolución a 50° por anhídrido carbónico, para lo cual se utilizan en la industria los manantiales de este gas que existen en la naturaleza, o el que se produce en ciertas acciones, como la fermentación del zumo de la uva. Es uno de los productos de la fabricación de la sosa, por el procedimiento del amoníaco (Solvay, pág. 395).

Se emplea en el lavado de la seda y lana fina, para la preparación del carbonato neutro, de las aguas gaseosas, como la de Seltz en pequeña cantidad, y bastante en Medicina.

560. Silicatos de sodio. — Se conoce el *metasilicato* (SiO_3Na_2), del que se obtienen distintas variedades, que constituyen el producto industrial llamado *vidrio soluble* por la sosa. Se preparan disolviendo sílice hidratada en lejía de sosa o fundiendo la sílice anhidra con sosa, carbonato sódico, nitrato, etc.

Se emplea para la *silicatización* de las piedras, cubriéndolas de un barniz impermeable; para hacer resistentes al fuego los objetos combustibles; como reactivo para el vidrio y porcelana y para adulterar el jabón.

561. Caracteres de las sales de sodio.—Cristalizan generalmente en el sistema cúbico; son incoloras, excepto las formadas por ácidos coloreados; su sabor es salado, y ligeramente amargo el de algunas; se disuelven en agua, menos el antimoniato sódico; son eflorescentes y menos nocivas que las correspondientes de potasio. Sus principales reactivos son los siguientes:

Acidos clorhídrico y sulfhídrico } no dan precipitado.
Sulfuros y carbonatos solubles }

Piroantimoniato bipotásico: precipitado blanco de piroantimoniato sódico.

Llama del alcohol: coloración amarilla.

Espectroscopio: raya amarilla característica. (Véase lámina A).

POTASIO — K = 39,10 (89).

562. Historia.—Descubierto por Davy en 1807 descomponiendo la potasa por la corriente eléctrica; un año después perfeccionaron este procedimiento Berzelius y Pontin; Gay-Lussac y Thenard idearon al poco tiempo el medio de extraerle, reduciendo la potasa por el hierro al rojo blanco, y Brunner, en 1825, utilizó con igual objeto 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.

563. 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; es, sin embargo, menos abundante en la naturaleza que el sodio.

564. Propiedades físicas y químicas.—Cristaliza en cubos o en octaedros; de color blanco argentino y brillante, es blando, se le puede aplastar entre los dedos y cortarle con um cuchillo; a 0° es quebradizo; su densidad 0,865 a 15°, se funde a 58°,5, se volatiliza antes del rojo, dando vapores verdes.

Después del cesio y del rubidio es el cuerpo más electropositivo; arde con intensidad en atmósferas de gases o vapores comburentes; es nocivo por la gran afinidad que tiene para el oxígeno y para otros elementos de los que constituyen los tejidos orgánicos, a los que cauteriza rápidamente.

No se combina con el hidrógeno a la temperatura ordinaria; a la de 300° absorbe 126 veces su volumen de aquél y forma *hidruro de potasio*, H_2K_4, cristalizado, de color blanco argentino y brillante como una amalgama de plata; una acción más prolongada origina el segundo hidruro KH blanco y cristalizado; el primero de estos hidruros, calentado en el vacío o en atmósfera de hidrógeno, se funde sin descomponerse, a 200° comienza a disociarse y a 450° se descompone por completo; se inflama espontáneamente en contacto del aire.

El potasio arde en atmósferas de fluor, de cloro, de bromo, de yodo y de gas cianógeno; si se proyecta un fragmento de este metal sobre bromo líquido, se produce una explosión; en estas acciones se forman las sales haloideas correspondientes.

En el oxígeno o en el aire, completamente secos a la temperatura ordinaria, apenas se altera; a temperatura elevada arde, transformándose en peróxido de potasio; si aquéllos están húmedos, se oxida inmediatamente, tomando color violáceo y formándose después una costra blanquecina sobre la superficie del metal, debida al hidróxido o al carbonato potásico que se ha producido; para preservarle de la oxidación se le conserva dentro de hidrocarburos líquidos, como la nafta o la bencina, o en tubos cerrados a la lámpara, llenos de hidrógeno, en los que se conserva su color argentino y brillante. También se combina directamente con el azufre, en cuyo vapor arde, con el selenio y el telurio y con algunos de los demás metaloides, formando los compuestos binarios respectivos.

Se combina con el amoníaco líquido y forma el compuesto de-

nominado *potasiamonio* KNH_2, análogo al del sodio. Forma con el mercurio una amalgama cristalizable de la fórmula $Hg_{12}K$ con desprendimiento de 34,6 c.

Sustituye al hidrógeno de los ácidos y arde en los gases clorhídrico y sulfhídrico; con todos los compuestos oxigenados actúa como reductor, por la gran afinidad que tiene para el oxígeno. Descompone el agua a la temperatura ordinaria, formando hidróxido potásico e hidrógeno que se desprende: $K_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2$.

Se demuestra esta propiedad echando un pequeño fragmento de potasio sobre agua contenida en una campana de cristal (fig. 118); inmediatamente el metal toma la forma de una esfera brillante que se mueve rápidamente sobre la superficie del agua, por el desprendimiento de gas hidrógeno, que se inflama por el mucho calor que se desarrolla (47,8 calorías), y arde con llama violada, porque le acompaña algo de vapor de potasio; el glóbulo metálico va disminuyendo de volumen la llama se apaga de pronto, y entonces se oye un chasquido, proyectándose fragmentos de potasa cáustica que pueden herir al que presencie el experimento; por esta razón conviene que la vasija donde se practique aquél sea bastante profunda y que no contenga agua más que hasta su mitad o tercera parte, como indica la figura.

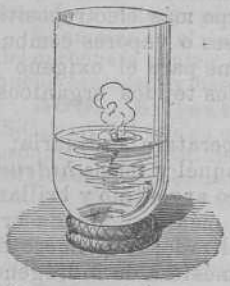


Fig. 118.—Descomposición del agua por el potasio.

El potasio forma con el sodio una aleación líquida a la temperatura ordinaria, que se prepara fundiendo juntos los dos metales.

565. Obtención.—Se le obtiene reduciendo el carbonato potásico por el carbón a la temperatura del rojo intenso; se produce, como en la obtención del sodio, óxido de carbono, y el potasio queda libre.

Se prepara la mezcla quemando crémor tártaro (tartrato ácido de potasio) para que se convierta en carbonato potásico y carbón, a 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 A (figura 119), a una de cuyas bases se atornilla un tubo corto de hierro B, en el que enchufa un recipiente, también de hierro, C, 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 o petróleo,

para después separar el potasio adherido a sus paredes, que es impuro, porque le acompaña un compuesto negro que forma con el óxido de carbono.

Actualmente se prepara industrialmente por procedimientos electrolíticos semejantes a los indicados para el sodio. También destilando una mezcla de fluoruro o fluosilicato potásicos con aluminio, lo que no necesita temperatura muy elevada.

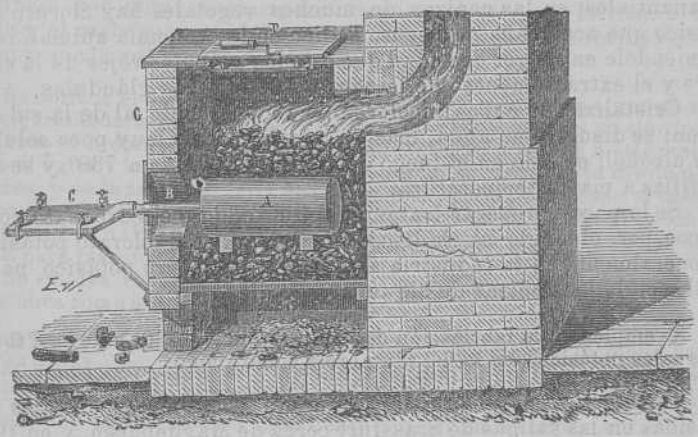


Fig. 119.—Obtención del potasio.

Se purifica colocándole en una muñeca de lienzo, fundiéndole dentro de nafta, y comprimiéndole para que pase a través de aquél, separándole así de las impurezas; por último, se le destila en retorta de hierro y sus vapores se reciben en un recipiente que contenga nafta.

566. Aplicaciones.—Tiene muy pocas, porque en todos aquellos casos en que se le emplearía como reductor enérgico, le reemplaza el sodio, cuyo precio es menor; se emplea en Química para el análisis de algunos gases.

567. Hidruros de potasio.—Se conocen los dos hidruros H_2K_4 y HK cuyos caracteres y obtención quedan ya antes reseñados (**564**).

568. Fluoruro potásico.—FK.—Cristaliza en cubos, que cuando se depositan a temperatura baja contienen dos moléculas de agua; muy soluble en ésta y hasta delicuescente; el calor le funde. Con el ácido fluorhídrico forma un fluorhidrato, y con los fluoruros de boro y de silicio, fluoruros dobles; el fluorhidrato se descompone por el calor, desprendiendo ácido fluorhídrico; ataca al vidrio lentamente. Se prepara el fluoruro de potasio tratando el carbonato potásico por un pequeño exceso de ácido fluorhídrico; se evapora la disolución en

cápsula de platino, y se calcina el residuo para desalojar el exceso de ácido.

569. Cloruro potásico.—ClK.—Constituye el mineral llamado *sylvina;* en Stassfurt existen formaciones de sulfato y de cloruro potásicos y de cloruro doble de potasio y de magnesio *(carnalita);* se halla disuelto en el agua del mar y en la de algunos manantiales; en las cenizas de muchos vegetales hay cloruro potásico que acompaña al cloruro sódico en la economía animal, conteniéndole en mayor cantidad que éste los glóbulos rojos de la sangre y el extracto acuoso de la carne y de algunas glándulas.

Cristaliza en cubos incoloros, sabor parecido al de la sal común; se disuelve en agua, más en la caliente; es muy poco soluble en alcohol; echado en el fuego decrepita, se funde a 738° y se volatiliza a mayor temperatura.

Se le puede preparar tratando el hidróxido o el carbonato potásicos por el ácido clorhídrico, o calcinando el clorato potásico. Generalmente en la industria se purifica el cloruro potásico natural o el de las cenizas de algunos vegetales.

Se emplea en la fabricación del nitrato, del clorato y de casi todas las sales potásicas, en la del alumbre y como abono.

Abonos potásicos.—Existen grandes yacimientos de sales potásicas en las salinas de Stassfurt cerca de Magdeburgo, y en 1912 han sido también hallados en España cerca del banco de sal gema, de Cardona; su origen se explica porque las aguas arrastran al mar sales, que no son fijadas por las plantas, tomadas del suelo y de las rocas; por evaporación de las aguas de antiguos mares quedan depósitos de sales superpuestos por orden de su solubilidad. Los estratos más profundos son de cloruro sódico, que llega a ocupar espesores de mil metros; sobre éstos vienen los de *carnalita,* que por lo general ha sido protegida de las lluvias por un nuevo estrato térreo o pétreo; pero donde así no ha sucedido, el agua disolvió preferentemente el cloruro magnésico y dejó sin disolver el potásico en forma de *silvina;* las aguas cargadas de cloruro magnésico pasando por estratos yesosos originó las *cainitas* (sulfatos y cloruros magnésicos y potásicos). Como ciertos vegetales, tales que la remolacha, patatas, vid, olivo, tabaco y frutales fijan la potasa del suelo, el empleo de estas sales como abono ha adquirido enorme importancia; el consumo mundial de sales de Stassfurt en 1913 fué de más de un millón de toneladas. Durante la guerra europea los Estados Unidos pusieron en explotación para sustituir a aquéllas, las sales de los lagos de Nebraska; Italia puso igualmente en explotación nuevos yacimientos de Etiopía.

570. Bromuro potásico. — BrK.—Acompaña algunas veces, aunque en cantidades muy pequeñas, al cloruro. Cristaliza en cubos incoloros, de sabor salado, decrepita y se funde a 703° sin descomponerse; muy soluble en agua y algo en alcohol.

Se prepara tratando el hidróxido potásico por el bromo y calcinando la mezcla de bromuro y bromato potásicos que resulta; también por doble descomposición entre el bromuro ferroso o de cinc y el carbonato potásico; se precipita carbonato ferroso o de cinc y queda en disolución el bromuro potásico.

Se obtiene el bromuro potásico de las aguas madres de algunas salinas, tratándolas por cloro para transformar los bromuros en cloruros, dejando el bromo libre; se las agita con éter, que disuelve a éste mejor que el agua y le separa del resto del líquido; se decanta la disolución etérea, y se la trata por lejía de potasa hasta que pierda todo el color, porque se forman bromuro y bromato potásicos: $6\,Br + 6KOH = 5BrK + BrO_3K + 3\,H_2O$. Se destila para recoger el éter y el residuo se calcina para transformar el bromato en bromuro.

Se emplea en Medicina, siendo un agente terapéutico importante, que obra como sedante sobre el sistema nervioso.

571. Yoduro potásico. —IK. — Existe en pequeña cantidad en el agua del mar y de algunos manantiales salados. Cristaliza en cubos, es incoloro, de sabor salado ligeramente acre, muy soluble en agua, más en la caliente y algo en 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 hidróxido potásico por el yodo, y calcinando la mezcla de yoduro y yodato que resulta o precipitando una disolución de yoduro ferroso o de cinc por el carbonato de potasio.

Muy usado en Química como reactivo y para obtener el yodo; en Medicina por ser un medicamento muy importante; se usa también en fotografía.

572. Cianuro potásico.—CyK.—Cristaliza en cubos o en octaedros regulares anhidros, siendo isomorfo con el cloruro de potasio; es incoloro, sabor cáustico y olor a almendras amargas, muy soluble en agua y delicuescente, insoluble en el alcohol absoluto, pero soluble en el acuoso, sobre todo en caliente; se funde al rojo y se volatiliza al rojo blanco. Es reductor enérgico *y muy venenoso;* los cuerpos oxidantes le transforman en cianato y el azufre en sulfocianato; los ácidos le atacan desprendiendo ácido cianhídrico; su disolución acuosa se altera fácilmente en contacto del aire, desprendiendo olor a almendras amargas;

cuando se la hace hervir, se transforma en formiatos potásico y amónico; esta disolución disuelve a 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 o tratando el hidróxido o el carbonato potásicos por ácido cianhídrico. Se hacía esta preparación calcinando al rojo obscuro en crisol o en retorta de barro el ferrocianuro potásico desecado; se forman carburo de hierro y cianuro potásico, desprendiéndose nitrógeno; 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, que se puede fundir después dándole la forma de tabletas o de cilindros pequeños; este método se reemplazó por la fusión del ferrocianuro potásico con sodio que da una mezcla de los dos cianuros:

$$\underset{\text{ferrocianuro potásico.}}{(CN)_6FeK_4} + 2Na = \underset{\text{cianuro potásico.}}{4CNK} + \underset{\text{cianuro sódico.}}{CN\,Na} + Fe$$

En Newcastle se preparan grandes cantidades de cianuro potásico, haciendo pasar una corriente de nitrógeno sobre carbón de madera, impregnado de lejía de potasa y calentado al rojo; se forma cianuro potásico y se desprenden agua y óxido de carbono:

$$3C + 2KOH + 2N = 2CNK + H_2O + CO$$

Existen también multitud de métodos sintéticos fundados en la acción del amoníaco sobre sodiamida $Na\,NH_2$, calciocianamida, carburo de calcio y nitrógeno, etc., con lo que se origina un cianuro fácilmente transformable.

Se emplea en los laboratorios como reactivo, en Medicina y en algunas artes, sobre todo en el plateado y dorado galvánicos.

573. Sulfocianato *(sulfocianuro)* **potásico.**—CySK.—Cristaliza en prismas largos y estriados, parecidos a los del nitro; es incoloro, de sabor salado y algo picante; muy soluble en agua y en alcohol, y delicuescente; el calor le obscureee, pero por enfriamiento vuelve a quedar incoloro. Se prepara calcinando una mezcla de ferrocianuro potásico y 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, sumamente sensible, principalmente para las sales férricas y cobaltosas.

574. Oxidos de potasio.—Se conocen cuatro: un *protóxido* (K_2O) sólido, de color gris, fusible, volátil y muy ávido de agua, a la que absorbe produciéndose elevación considerable de temperatura, y

transformándose en *hidróxido potásico* ($K_2O + H_2O = 2KOH$); se prepara tratando el peróxido por el potasio. Forma además un peróxido de la fórmula K_2O_2, que se produce cuando se tiene el metal fundido por mucho tiempo en presencia del oxígeno; su color es amarillo oscuro y con el agua da hidróxido potásico, agua oxigenada y oxígeno libre.

HIDROXIDO POTÁSICO.—KOH.

575. Historia y sinonimia.—Fué considerado como cuerpo simple hasta 1807, en que Davy le descompuso por la pila, descubriendo el potasio (**562**). Ya Lavoisier creyó que era 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 *potasa cáustica*, *álcali vegetal*, *piedra de cauterio*, etc.

576. Propiedades.—Es sólido, blanco, de sabor a lejía y cáustico; muy soluble en agua, con la que forma lejías, en alcohol, y delicuescente; el calor le funde, y es algo volátil a temperaturas muy elevadas; se descompone parcialmente al rojo blanco.

Es base muy enérgica que neutraliza a todos los ácidos para formar las sales potásicas; ataca y corroe a las materias orgánicas, disolviendo algunos tejidos vegetales y animales; es, por tanto, un veneno muy activo, cuyos antídotos serán las substancias ácidas. Los halógenos actúan sobre este cuerpo, produciendo cloruro, bromuro o yoduro, y además clorato, bromato o yodato; si actúan sobre disoluciones diluídas se produce una sal menos oxigenada; en el aire húmedo absorbe rápidamente el agua y el anhídrido carbónico para formar carbonato potásico muy delicuescente. Reacciona con el agua, desarrollándose 12,5 calorías cuando se ponen ambos cuerpos en contacto; puede combinarse con dos moléculas de aquélla para formar un compuesto cristalizado ($KOH,2H_2O$).

577. Preparación.—Se prepara hirviendo en caldera de hierro una disolución de una parte de carbonato potásico en 10 de agua, con lechada de cal. La operación se practica como se dijo al exponer la preparación de la sosa cáustica (**511**), obteniéndose primero la *potasa a la cal*, que se purifica como la sosa a la cal, y se obtiene la *potasa al alcohol*.

También se prepara pura, tratando el sulfato potásico puro, por barita pura en cantidad justa, y por electrolisis del cloruro potásico, operando como se dijo para la sosa.

578. Aplicaciones.—Es un reactivo muy usado en Química, tanto en estado sólido como en disolución acuosa o alcohólica; en Medicina se usa como cauterio y en la industria para fabricar los jabones blandos y finos.

579. Sulfuros y sulfhidrato de potasio.—Se conocen cinco sulfuros de potasio, a saber: el *monosulfuro* (SK_2), el *bisulfuro* (S_2K_2), el *trisulfuro* (S_3K_2), el *tetrasulfuro* (S_4K_2) y el *pentasulfuro* (S_5K_2) que corresponden a los de sodio, y son poco importantes, hecha excepción del primero. Forma además un *sulfhidrato* (KSH) correspondiente al hidrato (KOH).

El *monosulfuro de potasio* (SK_2) cristaliza en prismas, de sabor hepático, delicuescentes, muy soluble en agua, y su disolución es incolora y cáustica; se combina con el azufre para formar polisulfuros potásicos amarillos o rojos; el aire le altera porque absorbe la humedad y el anhídrido carbónico, transformándose en carbonato, polisulfuro e hiposulfito potásicos; el ácido sulfhídrico le convierte en sulfhidrato. Se prepara por vía seca, calcinando el sulfato neutro de potasio con carbón: $SO_4K_2 + 4C = 4CO + SK_2$.

La operación se practica colocando en retorta de barro una mezcla bien íntima de sulfato potásico en polvo y negro de humo; a la boca de aquélla se adapta un tubo doblado en ángulo recto, cuya porción vertical tenga una longitud de más de 760 milímetros, y cuyo extremo se sumerge en mercurio: calentando al rojo hasta que no se desprenden gases, se produce la reacción antes mencionada; se deja enfriar lentamente la retorta ascendiendo el mercurio en el tubo por el vacío que queda; destapándola, arrojando al aire el polvo que contiene, éste arde (*piróforo de Gay-Lussac*).

Por vía húmeda, como el monosulfuro sódico (**546**). También puede obtenerse por doble descomposición entre el sulfuro de bario y sulfato potásico.

Se emplea alguna vez en los laboratorios como reactivo.

Los *polisulfuros de potasio* se preparan fundiendo mezclas de azufre y de carbonato potásico; se desprende anhídrido carbónico y por enfriamiento queda una masa de color pardo (*hígado de azufre*), formada por un polisulfuro de potasio con mezcla de sulfato, hiposulfito y carbonato potásicos, soluble en el doble de su peso de agua con desprendimiento de olor a sulfhídrico y que se utiliza para preparar baños sulfurosos artificiales (50 a 100 gramos por baño) en el tratamiento de las enfermedades de la piel.

580. Hipoclorito potásico (*agua de Javel.*)—Se le prepara en disolución acuosa, única forma en la que se conoce esta sal, tratando una de hipoclorito cálcico por otra de carbonato potásico; se forman hipoclorito potásico y carbonato cálcico, que se precipita. Como el hipoclorito cálcico contiene cloruro, resulta mezclado con bastante cloruro potásico.

Pueden repetirse aquí los procedimientos electrolíticos indicados al tratar del hipoclorito sódico (**547**).

Se emplea como agente de descoloración y desinfección.

581. Clorato potásico.—ClO_3K.—Descubierto por Berthollet en 1786 (*sal de Berthollet*) y determinada su composición por Gay-Lussac (1814). Cristaliza en láminas romboidales transparentes, parecidas a escamas; incoloro; de sabor parecido al del nitro; poco soluble en agua fría y más en la caliente; fusible a 359°, y a mayor temperatura

se descompone, primero en cloruro y perclorato potásicos y oxígeno, (**145**), 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 o por el calor cuando está mezclado con substancias ávidas de oxígeno.

Se prepara en los laboratorios por la acción del cloro sobre una disolución concentrada y caliente de hidróxido potásico; se forman cloruro y clorato potásicos, y por ser éste menos soluble que el cloruro, cristaliza antes.

En la industria, para evitar el empleo de la potasa o 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 hidróxido cálcico, que con el cloruro potásico pasa a clorato potásico y cloruro de calcio: $6Cl + 3Ca_2O_2H_2 + ClK = 3Cl_2Ca + ClO_3K + 3H_2O$; en este método se pierde todo el cloro que queda como cloruro.

El clorato potásico se produce en las electrolisis de las disoluciones de cloruro potásico calentadas a 80° (**576**); el potasio origina potasa, que el cloro a su vez transforma en clorato potásico; son necesarios en este caso los diatragmas para impedir al H que se desprende en el cátodo, reduzca al clorato formado en la región anódica. Por este procedimiento se prepara actualmente la mayor parte del clorato potásico que se consume en la industria.

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 en pastillas; se emplea en la fabricación de ciertas pólvoras de guerra y otras usadas en los fuegos artificiales (una parte de clorato, tres de azufre y una de carbón de madera producen una pólvora negra; sustituyendo el carbón por ferrocianuro potásico se obtiene una pólvora blanca); forma parte de la pasta de algunas cerillas fosfóricas, y es la base de la que constituye las llamadas *cerillas sin fósforo*.

— **582. Perclorato potásico.**—ClO_4K.—Cristaliza en prismas transparentes, incoloros, muy poco solubles en agua fría 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; se trata la masa por agua fría, cuando ya no se desprende más oxígeno, para disolver el cloruro.

— **583. Sulfato neutro de potasio** (*sulfato bipotásico, sal policresta de Glasser*).—SO_4K_2.—Existe en Stassfurt acompañando al cloruro; en las inmediaciones del Vesubio, sobre la lava de este volcán; disuelto en el agua del mar y de algunos manantiales salados; en la ceniza de las plantas marítimas y en la de muchas 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, transparentes, de aspecto vítreo, muy duros y de sabor salado algo amargo; es poco soluble en agua; se funde al rojo sin descomponerse.

Se le obtiene como residuo de la preparación industrial de ácido

nítrico por el ácido sulfúrico y el nitrato potásico; se prepara saturando el sulfato ácido de potasio por 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; también se usa como abono potásico.

584. Sulfato ácido de potasio *(sulfato monopotásico bisulfato potásico)*.—SO_4HK.—Se le ha encontrado en la gruta de Solfo, cerca de Nápoles; cristaliza en agujas o en octaedros romboidales; incoloro, de sabor ácido, mucho más soluble en agua que el anterior; se funde a 197°, y a mayor temperatura se descompone, desprendiéndose agua y transformándose en pirosulfato: $S_2O_7K_2$; éste se descompone a temperatura más elevada, produciendo anhidrido sulfúrico 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. Se le puede preparar también calentando el sulfato neutro con ácido sulfúrico.

Se emplea en análisis química como reactivo para la vía seca, en las fábricas de cremor tártaro, y para limpiar las vasijas de platino, fundiéndole en ellas.

585. Persulfato potásico.—$S_2O_8K_2$.—Se obtiene en el ánodo, al electrolizar una disolución concentrada del anterior; es soluble en agua y muy oxidante; a 100° se descompone dando oxígeno y formando pirosulfato potásico.

586. Nitrito potásico.—NO_2K.—Es una sal cristalina, incolora, muy delicuescente y soluble en alcohol; se prepara fundiendo en crisol de hierro el nitrato potásico, añadiendo después el doble de su peso de plomo y removiendo la masa constantemente con una espátula de hierro; se trata por alcohol, se filtra y se pasa por el líquido, primero gas carbónico y luego gas sulfhídrico, para precipitar todo el plomo; se evapora después hasta la sequedad.

Se emplea alguna vez como reactivo en análisis química.

587. Nitrato potásico *(nitro, salitre)*.—NO_3K.—Abunda formando eflorescencias en los terrenos salitrosos *(salitrales)*, que existen en varias comarcas de España, de Hungría, de Egipto, de Bengala, etcétera; se le 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 en romboedros, y siempre anhidro; es incoloro; produce sobre la lengua sensación de frescura y algo picante; muy soluble en agua caliente y menos en la fría; insoluble en alcohol absoluto; fusible a 352°, y a mayor temperatura se descompone, primero en nitrito y oxígeno, y después en una mezcla de óxido y de peróxido de potasio, nitrógeno y oxígeno; por eso deflagra cuando se le echa sobre el fuego, puesto que activa la combustión; es muy oxidante, y mezclado con substancias combustibles, como el azufre, el carbón, etc., las quema, ya por un choque con detonación, ya calen-

tando la mezcla; otras veces produce oxidaciones a la temperatura ordinaria, ó poco superior a ésta, añadiéndole ácido sulfúrico, que deja en libertad el nítrico.

En los países donde existen nitrerías naturales se extrae el nitro sometiendo las tierras que le contienen a la acción del agua caliente, para separar las substancias insolubles: concentradas las disoluciones, cristaliza el nitro impuro (*nitro bruto*), que contiene hasta un 5 por 100 de materias extrañas, constituídas más principalmente por cloruro sódico y substancias terrosas.

En los países donde no existen nitrerías naturales, se las hace artificiales, mezclando materiales animales, cenizas de maderas y substancias calizas, como yesones y escombros, con los que se construyen tapias o paredones en dirección perpendicular a la de los vientos más dominantes en el país; se riegan estos materiales frecuentemente con orines y aguas inmundas, y transcurrido algún tiempo se forman en ellos, en la parte más expuesta a la acción del viento, eflorescencias de nitro, que se separa y trata como se ha dicho para las tierras salitrosas; éstas son originadas por la acción de las bacterias nitrificantes que con la cal originan nitrato cálcico y éste con el carbonato potásico de las cenizas, reacciona dando carbonato cálcico y nitrato potásico.

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 vegetales para transformar los nitratos cálcico y magnésico que contienen en nitrato potásico. Con el objeto de no necesitar el empleo de cenizas, cuyo precio es bastante elevado, se tratan primero por cal los líquidos procedentes del tratamiento de los yesones para transformar las sales magnésicas en cálcicas, después por sulfato sódico para precipitar 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 a todas temperaturas.

Hoy día procede una gran parte del nitro de una doble descomposición entre el nitrato sódico natural procedente del Perú y el cloruro potásico; hirviendo y concentrando reunidas disoluciones de dichas sales, se deposita cloruro sódico, menos soluble, y queda en disolución el nitrato potásico.

La purificación del nitro bruto se efectúa disolviéndole en agua hirviendo (100 de nitro en 20 de agua), quedando como insolubles una gran parte de las substancias que lo impurifican, que se depositan en el 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 todas las substancias que enturbian aquélla, que se separan formando 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; se las coloca 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 más cantidad de esta sal, pero sí a los cloruros (pág. 365), purificándose de esta manera el nitrato potásico hasta que no llega a tener más que unas 2 milésimas de sales extrañas; después se le deseca en secadores calentados con el calor de los mismos hornos.

Esta sal tiene numerosas aplicaciones; para la preparación del ácido nítrico, del carbonato potásico puro, para conservar las carnes, como abono rápido y para oxidar muchas substancias; también se emplea en Medicina; pero la más importante de sus aplicaciones es para la fabricación de la *pólvora*.

Pólvora.—Esta substancia, cuyo descubrimiento se atribuye, sin bastante fundamento, al monje benedictino Bertoldo Schwartz (1354), está formada por una mezcla de *nitrato potásico*, *azufre* y *carbón*, en proporciones diversas según la aplicación que se le haya de dar. La gran fuerza expansiva que desarrolla la pólvora al quemarse, es debida a la gran cantidad de gases que se producen en su combustión y a la temperatura tan elevada a que se hallan sometidos estos gases por el calor de dicha combustión; en efecto, la pólvora se quema a unos 300° y da una masa gaseosa que ocupa unas 300 veces el volumen de aquélla, pero como la temperatura se eleva a más de 1100°, dicho volumen se quintuplica por lo menos y ocupa, por lo tanto, unas 1500 veces más 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 dilatación.

La reacción que expresa los cambios químicos que tienen lugar al quemarse la pólvora ordinaria, es la siguiente:

$$\underset{\text{nitro.}}{2NO_3K} + \underset{\text{azufre.}}{S} + \underset{\text{carbón.}}{2C} = \underset{\substack{\text{sulfuro}\\\text{potásico.}}}{SK_2} + \underset{\text{nitrógeno.}}{2N} + \underset{\substack{\text{anhidrido}\\\text{carbónico.}}}{3CO_2}$$

El azufre, además de aumentar la inflamabilidad de la pólvora, contribuye a 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 gas que se produce en su combustión, da a la pólvora gran fuerza de proyección.

Composición de las pólvoras.—Las cantidades de nitro, azufre y carbón que se emplean para fabricar las pólvoras, varían algo de las que expresa la reacción anterior (que puede considerarse como la *composición teórica de la pólvora*), según que se haya de aplicar a las armas de fuego para la guerra (*pólvora de guerra*), o para la caza (*pólvora de caza*), o a los barrenos de las minas (*pólvora de minas*), como puede verse a continuación:

La composición de las pólvoras de guerra varía también algo en las distintas naciones, y según 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 (**159**), porque la flor de azufre contiene siempre ácido 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 arraclán, de chopo, de sauce, de tilo, etc.; deben obtenerse sometiendo las maderas de dichos vegetales a una carbonización lenta en cilindros de hierro fundido, cuya temperatura se eleva por medio del vapor de agua, calentado a 300° (Violette).

Componentes	Composición teórica de la pólvora	Pólvora de guerra (*española*).	Pólvora de caza.	Pólvora de minas
Nitro.....	74,83	75,00	76,90	62,00
Azufre.....	11,84	12,50	9, 0	20,00
Carbón	13,30	12,50	13,50	18,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

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 pilones de hierro con mango de madera; se la da después la forma de galletas que se desecan, y se las reduce a granos sobre cribas, en las que hay un disco de madera animado de un movimiento de rotación. Por último, la pólvora granulada se la deseca al sol en verano y en aire caliente en invierno.

Ensayos 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 la disolución y pesando el residuo, se tendrá la cantidad de nitro; la mezcla de azufre y carbón que habrá quedado, se la deseca y trata por sulfuro de carbono, que disolverá todo el azufre; evaporando el disolvente, quedará aquél libre, y se pesa; por último se deseca y pesa el carbón que queda como residuo. Las cantidades de nitro, azufre y carbón se refieren a 100 partes, como se ha visto en los ejemplos anteriores.

588. Carbonato neutro de potasio (*carbonato bipotásico, potasa*).—CO_3K_2.—Existe disuelto en el agua de algunos manantiales, en pequeña cantidad: en mayor cantidad, en la ceniza de muchos vegetales (procedentes 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.

Cristaliza difícilmente en octaedros romboidales que contienen dos moléculas de agua ($CO_3K_2,2H_2O$), blanco, de sabor acre algo cáustico, muy soluble en 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 descomponé, su reacción es básica: a temperatura elevada, el

vápor de agua puede desalojar a todo o parte de su anhidrido carbónico, transformándole en hidróxido potásico; el anhídrido carbónico le convierte en carbonato ácido de potasio. Forma con el carbonato sódico un carbonato doble sodo potásico (CO_3NaK), que cristaliza en prismas voluminosos; la mezcla de estos dos carbonatos se usa mucho como fundente en análisis química.

Se prepara quemando el tartrato ácido de potasio *(crémor tártaro);* resulta una mezcla de carbonato neutro de potasio y de carbón, llamada *flujo negro*, que tratada por agua para disolver el carbonato, filtrando para separar el carbón y evaporando la disolución en cápsula de plata, queda la sal pura. Mezclando el crémor con un poco de nitrato potásico, se quema también el carbón y resulta una substancia llamada *flujo blanco*, que está formada por carbonato potásico, y alguna vez contiene algo de cianuro y de nitrito potásico.

En la industria se prepara este carbonato incinerando las maderas y otras partes vegetales; lexiviando las cenizas y evaporando hasta sequedad las lejías que contienen disuelto el carbonato potásico y otras sales, resulta el *salino*, que es el carbonato muy impuro; se le calcina al rojo en hornos de reverbero para destruir todas las substancias 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 ésta disolviéndola en su peso de agua fría, con lo cual no se disuelve más que el carbonato potásico, porque el cloruro y el sulfato son insolubles en las disoluciones concentradas de dicho carbonato. Decantando la disolución y evaporada a sequedad, deja como residuo la potasa del comercio, que contiene un poco de carbonato sódico.

Se obtiene también el carbonato potásico utilizando los residuos de la extracción del azúcar de las remolachas, que dan un salino que contiene un 32 por 100 de dicho carbonato.

El método hoy más usado en Alemania es el de *Engel-Precht*, que consiste en hacer pasar una corriente de CO_2 por una mezcla de ClK y CO_3Mg, con lo que se obtiene un carbonato doble, $(CO_3)_2HKMg$, que calcinado permite separar del residuo, mediante lavados sucesivos, el carbonato potásico; la magnesia excedente se aprovecha de nuevo de un modo análogo.

Las aguas procedentes de lavar en frío las lanas, evaporadas a sequedad, calcinando el residuo y tratando éste por agua, dan un carbonato potásico bastante puro; cada 1.000 kilogramos de lana sucia que se somete al lavado, suelen 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. Las potasas se ensayan por el procedimiento alcalimétrico.

589. Carbonato ácido de potasio (*carbonato monopotásico*,

bicarbonato potásico).—CO_3HK.—Cristaliza en prismas oblicuos incoloros, de sabor menos cáustico que el anterior y menos solubles en agua; no es delicuescente; a temperatura superior a 65° se descompone, desprendiendo anhidrido carbónico y agua y transformándose en carbonato neutro; da reacción básica. Se prepara haciendo pasar corriente de anhidrido carbónico por las disoluciones acuosas de carbonato neutro.

590. Percarbonato potásico.—$C_2O_6K_2$.—Sometiendo a la electrolisis a —15° una disolución concentrada de CO_3K_2 se separa en el ánodo un polvo azulado delicuescente que es esta sal; a 200° se empieza a descomponer en CO_3K_2, CO_2 y O; con los ácidos y los álcalis da agua oxigenada. Se emplea como descolorante y oxidante.

591. Silicato tetrapotásico (*vidrio soluble*).—SiO_4K_4. Es amorfo, incoloro, vítreo, muy duro, soluble en agua y fusible; da reacción básica; en el aire seco no se altera, pero el aire húmedo le delicuesce; absorbe el anhidrido carbónico y deja depositar sílice transcurrido algún tiempo. Se prepara fundiendo en crisol una mezcla de pedernal, hidrato o carbonato potásico y carbón en polvo; después de fría la masa se la pulveriza y trata por agua hirviendo para disolver todo el silicato y separarle de las materias insolubles, y se concentra la disolución. También se obtiene disolviendo en potasa algunas variedades de sílice.

Se emplea para silicatizar las maderas, ciertos tejidos y piedras, a las que cubre de un barniz brillante, impermeable y que evita que los objetos combustibles se quemen con llama. Haciendo una mezcla de cola y silicato potásico y adicionando diversas materias colorantes, se obtienen pinturas sobre piedras, maderas, etc., de gran duración.

592. Caracteres específicos de las sales de potasio.—Son casi todas ellas incoloras, delicuescentes y cristalizan por regla general en la forma prismática. Sus principales reactivos son los siguientes:

Acidos clorhídrico, sulfhídrico, sulfuros solubles y carbonatos alcalinos: no dan precipitado.

Acido perclórico: precipitado blanco de perclorato potásico poco soluble.

— **tartárico** (en exceso) o mejor *tartrato ácido de sodio*: precipitado cristalino de tartrato ácido de potasio.

Acido hidrofluosilícico: precipitado gelatinoso de hidrofluosilicato potásico.

— **pícrico:** precipitado amarillo de picrato potásico.

Cloruro platínico: precipitado amarillo de cloro platinato potásico.

Nitrito cobáltico-sódico: precipitado amarillo de cobaltinitrito potásico.

Llama del alcohol: color violado purpúreo que no se percibe en presencia de sales sódicas, pero que puede verse mirando la llama a través de un vidrio azul.

Espectroscopio: dos rayas, una roja y otra violada (véase lámina A.)

RUBIDIO. — Rb = 85,45. **CESIO.** — Cs = 132,81.

593. Historia.—Descubiertos por Bunsen y Kirchhoff (1860 y 1861), por medio del espectroscopio. El *rubidio* en la *lepidolita* de Sajonia, habiéndosele dado este nombre (de *ruber* ó *rubidus*, rojo) por las rayas rojas que produce en el espectro. El *cesio*, en los residuos de evaporar 44.000 litros del agua mineral de Durkheim; su nombre procede de *cæsius* (azul del cielo) por las rayas azules que le caracterizan.

594. Estado en la naturaleza.—Los compuestos de estos dos metales se encuentra en muchas especies minerales, como la lepidolita y la carnalita, asociados a los de potasio, sodio y litio, siendo notable bajo este punto de vista el mineral llamado *pollucita* de la isla de Elba, que contiene 25 5 % de cesio; se halla en los residuos de la evaporación de muchos litros de casi todas las aguas minerales. Los doctores Bonet y Sáenz Díez y otros químicos españoles, hallaron el cesio y el rubidio en algunas aguas minerales de España, analizadas por ellos. Grandeau descubrió en el salino de la melaza que deja el azúcar de remolacha, cerca de un 2 % de cloruro de rubidio, y se halla también este metal en las cenizas de algunos vegetales, como el tabaco, el té, etc.

595. Propiedades. — El *rubidio* es sólido, blanco argentino muy brillante, blando, dúctil y maleable; su densidad 1,52, se funde a 38°,5, dando un líquido parecido al mercurio; al rojo volatiliza y su vapor es azul verdoso; se oxida en contacto del aire más rápidamente que el potasio, tomando color gris azulado, y descompone el agua con mucha intensidad.

El *cesio* es también de color blanco de plata, muy blando a la temperatura ordinaria y dúctil; su densidad es 1,88; se funde entre 26° y 27°; parece que es el metal más electro-positivo que se conoce; descompone rápidamente el agua a la temperatura ordinaria, inflamándose el hidrógeno que se desprende.

596. Obtención.—El *rubidio* se extrae colocando dentro de un tubo de hierro una mezcla de hidróxido y magnesio o aluminio; se hace pasar una corriente de hidrógeno seco, se calienta al rojo, y el vapor del metal se condensa en un recipiente; también por electrolisis de su cloruro fundido; hay que conservarle dentro de nafta.

El *cesio* se ha aislado por los mismos procedimientos que el rubidio.

597. Compuestos más importantes del rubidio y cesio.—Las sales de estos metales son más insolubles que sus análogas de potasio; se conocen los *cloruros* (ClRb y ClCs) y algunos cloruros dobles, como el de platino y rubidio y el de platino y cesio; se han preparado también las demás sales halógenas, que son muy análogas a las correspondientes de potasio; existen además los compuestos $RbClBr_2$, $RbBr_3$ $CsBr_3$, CsI_5 en que estos metales actúan como polivalentes; la sal $RbCl_4I$ sólida amarilla, que resulta tratando por Cl el yoduro de rubidio es poco soluble en agua, sus disoluciones son muy oxidantes y disuelven al *oro* y al *platino*.

Los *hidróxidos* (RbOH y CsOH) son bases muy enérgicas, que tienen mucha analogía con el hidróxido potásico; saturan a los ácidos formando 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*, uno *neutro* y otro *ácido*, los *nitratos* y los *carbonatos;* de estos últimos el de cesio es soluble en alcohol absoluto, y no lo es el de rubidio.

598. Caracteres de las sales de rubidio y de las de cesio. – Unas y otras son incoloras; sus principales reactivos son los siguientes:

Acidos clorhídrico y sulfhídrico, sulfuros y carbonatos solubles: no dan precipitado.
Acido tartárico: precipitados cristalinos, más soluble en agua el de cesio que el de rubidio, y ambos más que el de potasio.
Cloruro platínico: precipitados amarillos, menos solubles que el cloro platinato-potásico.
Llama del alcohol: coloración purpúrea.
Espectroscopio: el rubidio da dos rayas rojas y el cesio dos azules (véase lámina A).§

RADICAL AMONIO Y SUS COMPUESTOS.--$(NH_4)'$ o $Am' = 18$.

599. Hipótesis del amonio.—Existe un grupo de sales bastante numeroso y muy importante, formadas por la acción de los ácidos sobre el amoníaco anhidro o hidratado; dichas sales, llamadas por esta razón *amoniacales*, son isomorfas con las correspondientes del potasio y del sodio, y tienen con éstas grandes analogías. Deseando explicar éstas y hacer desaparecer la excepción que a la ley del isomorfismo hacen los compuestos amoniacales, puesto que su composición es diferente que la de sus isomorfos, los potásicos y sódicos, se ideó la *hipótesis del amonio*. Según ésta, en las sales formadas por el amoníaco existe un radical $(NH_4)'$ formado por dicho cuerpo mas un átomo de hidrógeno ($NH_3 + H = NH_4$); dicho radical hipotético se supone funciona en los compuestos amoniacales, como el potasio y el sodio en los suyos, y por analogía con éstos, ha recibido el nombre de *amonio;* por lo tanto, admitiendo que las sales amoniacales, o mejor, *amónicas*, contienen este radical metálico compuesto, monovalente puesto que indudablemente contiene ese *catión* compuesto, se explican perfectamente el isomorfismo y las demás analogías que entre ellas y las potásicas y sódicas existen, como lo expresan los ejemplos siguientes:

K'	Na'	$(NH_4)'$	
potasio.	sodio.	amonio.	
ClK	$ClNa$	$Cl(NH_4)$	$= ClH + NH_3$
cloruro potásico.	cloruro sódico.	cloruro amónico.	
KHO	$NaOH$	$(NH_4)OH$	$= NH_3 + H_2O$
hidróxido potásico.	hidróxido sódico.	hidróxido amónico.	

NO_3K	NO_3Na	$NO_3(NH_4)$	$= NO_3H + NH_3$
nitrato potásico.	nitrato sódico.	nitrato amónico.	
SO_4K_2	SO_4Na_2	$SO_4(NH_4)_2$	$= SO_4H_2 + 2NH_3$
sulfato potásico. neutro.	sulfato sódico. neutro.	sulfato amónico. neutro.	
SO_4HK	SO_4HNa	$SO_4H(NH_4)$	$= SO_4H_2 + NH_3$ etc.
sulfato ácido de potasio.	sulfato ácido de sodio.	sulfato ácido de amonio.	

Esta teoría no fué admitida por todos los químicos, y se la hicieron objeciones, algunas de bastante valor. El deseo de contestar a ellas haciendo indiscutible la existencia de dicho radical, impulsó a practicar experimentos para aislarle, que hasta ahora han sido infructuosos, aunque no del todo, puesto que se ha conseguido preparar su amalgama.

600. Amalgama de amonio.—Guiado por la analogía, Berzelius sometió a la electrolisis la sal amoníaco humedecida para hacerla mejor conductora de la corriente eléctrica, haciendo en un fragmento de ésta una pequeña oquedad, en la que echó mercurio, dentro del cual introducía el reóforo negativo de una pila, poniendo el positivo en contacto con la cara inferior del fragmento; hizo atravesar la corriente, y el clorhidrato de amoníaco se descompuso, el cloro se dirigió al polo positivo, y el amoníaco, más el hidrógeno del ácido clorhídrico, al mercurio, que aumentó considerablemente de volumen, convirtiéndose en una masa con el brillo de aquel metal, de la consistencia de la manteca, que cuando se la toca conserva la impresión del dedo, flota en el agua y se descompone rápidamente, desprendiéndose de ella numerosas burbujas de amoníaco e hidrógeno, en la proporción necesaria para formar el amonio. Este cuerpo es la *amalgama de amonio*, 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 más fácilmente tratando una disolución de cloruro amónico por la amalgama de sodio.

$ClNH_4$	+	$Hg_x Na$	=	$ClNa$	+ $Hg_x(HN_4)$
cloruro amónico.		amalgama de sodio.		cloruro sódico.	amalgama de amonio

601. Cloruro amónico *(clorhidrato de amoníaco, sal amoníaco).*—$ClNH_4$ —Conocido desde muy antiguo; existe en algunos terrenos, en los excrementos y en la orina de los camellos (que era de donde se extraía antes), y en pequeña cantidad, en otros principios animales (pág.243). Se presenta en masas, constituídas por la agrupación de cristales cúbicos u octaédricos, dispuestos de

tal manera, que la dan aspecto fibroso y tienen cierta elasticidad; es incoloro, de sabor fresco, picante y ligeramente amargo; soluble en agua, más en la caliente; al disolverse produce descensos de temperatura bastante considerables; insoluble en alcohol absoluto; el calor le volatiliza sin fundirle, y a temperaturas elevadas se disocia en ácido clorhídrico y amoníaco; forma sales dobles con otros cloruros.

Se produce por la unión de los gases clorhídrico y amoníaco *en presencia de un indicio de humedad;* Baker ha demostrado que los mencionados gases *bien secos* no se combinan; el agua actúa aquí como un catalizador positivo (1). También ha demostrado que en ausencia de agua el cloruro amónico no se disocia por el calor.

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:

$$SO_4(NH_4)_2 + 2ClNa = SO_4Na_2 + 2ClNH_4.$$

En la industria se obtiene dirigiendo sobre ácido clorhídrico los productos amoniacales que se desprenden cuando se calientan con cal las aguas de condensación del gas del alumbrado o los que se producen en otras reacciones, como la putrefacción de la orina o la destilación seca de ciertas substancias: la sal amoníaco 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, tratando la disolución por sulfuro amónico para precipitar el hierro en estado de sulfuro, y separado éste, por ácido clorhídrico puro para transformar en cloruro amónico el exceso del sulfuro empleado; concentrando el líquido cristaliza la sal muy pura.

Se emplea en los laboratorios como reactivo y para preparar el amoníaco; en Medicina, como Medicamento: en las artes para limpiar algunos metales del óxido que les cubre y permitir su soldadura, transformando aquél en agua y un cloruro volátil y para las pilas de *Leclanché.*

---

(1) Se conocen varias reacciones en que el agua en ínfimas proporciones actúa de un modo semejante: el fósforo se inflama en el aire húmedo a temperatura bastante baja; pero en el oxígeno desecado puede soportar 150° sin arder; el CO arde igualmente con más dificultad en el aire seco que en el húmedo; la mezcla de H y O rigurosamente seca, está demostrado que puede ponerse al rojo sin hacer explosión.

Se conocen las demás sales halógenas de amonio; algunas tienen aplicaciones, pero son menos importantes que la anterior; el fluoruro FNH_4 que se obtienen calentando una mezcla de fluoruro sódico y cloruro amónico y condensando los vapores, es cristalino delicuescente y ataca al vidrio, para lo cual se emplea; también se usa como desinfectante en las fábricas de cerveza; hoy se obtiene barato, utilizando en su obtención el fluoruro de silicio que resulta en las fábricas de superfosfatos.

602. Hidróxido amónico.—$(NH_4)'OH$.—Cuando el gas amoníaco se disuelve en el agua, se supone que se forma este hidróxido, del que ya se trató al estudiar la disolución acuosa de dicho gas.

Según los trabajos de Tomassi y de Bouty, parece que no existe en la disolución acuosa de gas amoníaco el hidrato del radical amonio, por lo menos a la temperatura ordinaria. Para emitir esta opinión, se funda Tomassi en que el calor de formación de todos los hidratos metálicos solubles, como los de litio, sodio, talio, bario, etc., calculado teóricamente, coincide con el hallado experimentalmente, mientras que para el amoníaco difiere mucho el calor de combinación calculado teóricamente (54,2 calorías), con el hallado experimentalmente (21 calorías), lo cual induce a suponer que la constitución de la disolución del amoníaco en el agua es diferente que la de los hidratos alcalinos. Los trabajos de Bouty sobre la conductividad para la corriente eléctrica del amoníaco disuelto en agua y la de los álcalis, potasa, sosa, litina, etcétera, en disolución acuosa, parecen confirmar la opinión de Tomassi. El hidróxido de amonio parece no puede existir sino a temperaturas bajas, porque se disocia fácilmente; comprueban su existencia la de ciertos derivados suyos, como el hidrato de tetra-metilamonio $[N(CH_3)'_4OH]$ y el carácter alcalino de estas disoluciones en que existe sin duda el ion $OH-$. Como consecuencia de estos estudios, resulta que en las disoluciones de este gas, existe: 1.° NH_3 libre; 2.° hidratos del mismo NH_3, nAq. 3.° hidróxido amónico NH_4OH no disociado, aunque en escasa proporción; 4.° iones NH_4+ y $OH-$.

603. Sulfuros y sulfhidrato amónicos.—El amonio puede reemplazar a todo o parte del hidrógeno del ácido sulfhídrico, formándose el *monosulfuro* o el *sulfhidrato* de aquel radical; el monosulfuro amónico disuelve diversas cantidades de azufre, produciéndose varios polisulfuros, admitiéndose que existen el *bi*, *tri*, *tetra*, y *pentasulfuro amónico*, correspondientes a los de potasio y sodio, y además un *heptasulfuro* $[S_7(NH_4)_2]$.

604. El monosulfuro.—$S(NH_4)_2$, se produce en la descomposición de las substancias orgánicas sulfonitrogenadas: es sólido a $-18°$, incoloro, cristalino, de olor fétido, soluble en agua y a la temperatura ordinaria se descompone, desprendiendo amoníaco 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 la puede

descolorar agitándola en un frasco con limaduras de plata, cobre o plomo. Forma con los súlfidos sulfuros dobles (sulfosales).

Se obtiene haciendo llegar a un recipiente frío 2 volúmenes de gas sulfhídrico y 4 de gas amoníaco; su disolución se prepara como los de sodio y potasio, haciendo pasar corriente de hidrógeno sulfurado en exceso por la mitad de un volumen conocido de amoníaco cáustico, hasta transformarle en sulfhidrato de amonio, y agregándole después la otra mitad; debe conservarse en frascos bien cerrados:

$$\underset{\text{amoníaco.}}{NH_3,aq} + SH_2 = \underset{\substack{\text{sulfhidrato}\\ \text{amónico.}}}{SH(NH_4)aq} \text{„} \underset{\substack{\text{sulfhidrato}\\ \text{amónico.}}}{SH(NH_4)aq} + NH_3,aq = \underset{\substack{\text{monosulfuro}\\ \text{amónico.}}}{S(NH_4)_2aq}$$

605. Sulfhidrato amónico. — $SH(NH_4)$. — Es cristalino, incoloro, de olor fétido, muy soluble en agua y volátil; su disolución acuosa es incolora, pero toma muy pronto color amarillo cuando se la deja en contacto del aire. Se forma haciendo llegar a un recipiente frío una mezcla de volúmenes iguales de los gases amoníaco y sulfhídrico; a 45° se disocia en NH_3 y SH_2; se prepara en disolución como se ha expuesto antes, haciendo pasar corriente de hidrógeno sulfurado en exceso por amoníaco cáustico.

Este cuerpo y el anterior constituyen reactivos de los más empleados en la práctica del análisis química para precipitar muchos iones metálicos al estado de sulfuros.

606. Perclorato amónico. — $ClO_4(NH_4)$. — Cristaliza en prismas rectos, solubles en agua; se prepara combinando directamente el ácido perclórico con el amoníaco o por doble descomposicion entre el perclorato sódico y el cloruro amónico.

Se emplea en análisis química en la determinación de la potasa y ha adquirido importancia en la preparación de mezclas explosivas; así, la *jonkita* (53,24 % de perclorato + 32,30 % de oxalato amónico + 14,46 % de trinitronaftalina) la *permonita* y *persolita* (mezclas de perclorato, nitrato amónico y trinitrotolueno), etc.

607. Sulfato neutro de amonio. — $SO_4(NH_4)_2$. — Acompaña algunas veces al ácido bórico natural; cristaliza en prismas exagonales, isomorfos con los del sulfuro potásico: es incoloro, de sabor amargo y picante; soluble en agua, más en la caliente; insoluble en alcohol; se funde a 140° y se descompone a 280° en sulfato ácido y amoníaco, y, por último, en sulfito ácido, agua y nitrógeno; forma varios sulfatos dobles, y se prepara dirigiendo sobre ácido sulfúrico los productos amoniacales de la destilación de la hulla en las fábricas del gas, de cok metalúrgico y de recuperación por la cal, del amoníaco de las heces fecales.

Se emplea para obtener el alumbre amoniacal y, sobre todo, como un magnífico abono nitrogenado: en este caso debe estar exento de sulfocianuros, que son tóxicos para los vegetales.

La producción mundial de este compuesto, que en 1900 era de 500.000 toneladas, excede hoy de millón y medio, de cuya cantidad corresponde $^1/_3$ a Inglaterra, $^1/_3$ a Alemania y el resto a los demás países.

El *sulfato ácido* [$SO_4H(NH_4)$], no tiene importancia.

El persulfato se obtiene de un modo parecido al potásico (**585**); sirve como oxidante y para preparar otros persulfatos.

608. Nitrito amónico.—$NO_2(NH_4)$.—Se forma esta sal algunas veces en la naturaleza (**362**). Es blanca, muy delicuescente: a 66° se descompone, a veces produciendo una explosión, en agua y nitrógeno, por lo que se la emplea para obtener este cuerpo (**253**); se altera con mucha facilidad, sobre todo si está disuelta. Se prepara por doble descomposición entre el nitrito bárico y el sulfato amónico· también se prepara haciendo llegar a un recipiente frío una mezcla de óxido nítrico, gas amoníaco y oxígeno, o como lo ha hecho Sörensen (1894), haciendo actuar el anhídrido nitroso sobre el carbonato amónico sólido, tratando la masa por alcohol absoluto y precipitando el nitrito amónico de la disolución alcohólica por el éter.

609. Nitrato amónico.—$NO_3(NH_4)$.—Cristaliza en prismas isomorfos con los del nitrato potásico; es incoloro, de sabor fresco y picante, muy soluble en agua y algo delicuescente; produce al disolverse un descenso de temperatura de —16°; se funde a 152°; y hacia 250° se desdobla en agua y óxido nitroso (**333**); calentado de repente, se inflama (*nitrum flamans*), porque se descompone, produciendo mucha elevación de temperatura y desprendiendo óxido nítrico, peróxido de nitrógeno y amoníaco; por eso deflagra cuando se le echa sobre carbones encendidos; con el amoníaco forma varios compuestos.

Se prepara neutralizando el amoníaco cáustico por ácido nítrico y concentrando la disolución para que cristalice; industrialmente, haciendo actuar el CO_2 sobre una disolución amoniacal de nitrato cálcico y evaporando una disolución de sulfato amónico y nitrato sódico o fundiendo juntas estas dos sales.

Se emplea para obtener el óxido nitroso, algunas mezclas frigoríficas y *explosivas;* mezclado con *binitronaftalina*, para las llamadas *pólvoras de seguridad*, muy empleadas en las minas de hulla y que detonan *sin inflamar el grisú;* parece que empieza a emplearse como abono nitrogenado, como aplicación del amoníaco sintético que hoy se produce.

Con este último fin se preparó en estos últimos tiempos en Alemania una sal *mixta*, *sulfato nitrato amónico* en enormes cantidades, pero, sin que hasta la fecha se haya encontrado una explicación satisfactoria del hecho, se originó en un montón de esta sal, una violentísima explosión que destruyó totalmente la gran fábrica de Oppau donde se fabricaba el amoníaco sintético por el método de Haber (página 248) ocasionando esta catástrofe innumerables víctimas.

610. Fosfato bi-amónico (*fosfato ácido de amonio*). —$PO_4H(NH_4)_2$.—Cristaliza en prismas cuadrangulares, eflorescentes, solubles en agua, fusibles, se descompone por el calor, dejando como residuo ácido metafosfórico y separándose amoníaco y agua. Hirviendo,

la disolución de este fosfato se transforma en fosfato mono-amónico [$PO_4H_2(NH_4)$]; si por dicha disolución se hace pasar gas amoníaco, se forma un fosfato tri-amónico [$PO_4(NH_4)_3$] que es poco soluble y se utiliza en la fabricación del azúcar para neutralizar los jarabes. Se prepara tratando el fosfato monocálcico por 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.

611. Fosfato sodo-amónico (*sal microcósmica, sal de la orina, sal de fósforo*).—$PO_4HNa(NH_4),4H_2O$.—Cristaliza en prismas oblícuos, de base rombal; se prepara mezclando una disolución de fosfato bisódico con otra de cloruro amónico y cristalizando por enfriamiento; al fundir pierde agua y NH_3, y queda una masa vítrea de metafosfato sódico PO_3Na, que disuelve muchos óxidos metálicos para dar ortofosfatos en forma de perlas coloreadas, y por eso se emplea en análisis química por vía seca, con el nombre de *sal de fósforo*.

612. Carbonato neutro de amonio.—$CO_3(NH_4)_2$.—Se produce haciendo pasar anhídrido carbónico en exceso por amoníaco cáustico, para formar carbonato ácido, y añadiendo después un volumen igual de amoníaco. Divers, ha logrado aislarle saturando con gas amoníaco una disolución amoniacal de carbonato amónico del comercio, añadiendo después nueva cantidad de éste y calentando suavemente; por enfriamiento se deposita el carbonato neutro en cristales transparentes.

Se produce también al quemar los cuerpos de los animales. La principal aplicación estriba en sustituir a la levadura, en pastelería y panadería, para producir el hinchamiento de la masa durante la cochura.

613. Carbonato ácido de amonio (*bicarbonato amónico*).—$CO_3H(NH_4)$.—Cristaliza en prismas rectos romboidales, blancos, poco solubles en agua fría, insolubles en alcohol; a 36° se descompone su disolución, desprendiendo anhídrido carbónico y transformándose en sexquicarbonato y parte en *carbamato amónico* (1); se disocia por la acción del calor en agua, amoníaco y anhídrido carbónico.

Se prepara haciendo pasar gas carbónico por amoníaco cáustico o por una disolución de sexquicarbonato; también se prepara tratando por alcohol el carbonato amónico comercial, que está compuesto de *bicarbonato* y *carbamato;* el segundo se disuelve y el primero no.

614. Sexquicarbonato amónico (*sal volátil de Inglaterra*).—$(CO_3)_3H_2(NH_4)_4$.—Como el de sodio, resulta de la unión del carbonato neutro y del carbonato ácido: $CO_3(NH_4)_2 + 2CO_3H(NH_4) = (CO_3)_3H_2(NH_4)_4$.

---

(1) Se denominan *carbamatos*, las sales de un ácido especial llamado *carbámico*, cuya fórmula es: $CO<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$; el *carbamato amónico* $CO<\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}$ puede suponerse derivado del carbonato amónico neutro $CO<\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4\end{matrix}$ por pérdida de H_2O.

Cristaliza en prismas rectangulares, que contienen dos moléculas de agua de cristalización; es incoloro; tiene olor amoniacal y sabor picante; se disuelve en agua; el calor le sublima, y a mayor temperatura le descompone; en contacto del aire se altera, y poco a poco se transforma en carbonato ácido, volviéndose opaco y pulverulento.

Se prepara calentando una mezcla de partes iguales de cloruro o sulfato amónico y carbonato cálcico (creta), con 1/8 de carbón en polvo, en retortas de barro, a cuyas bocas se adaptan alargaderas, que comunican con recipientes, en los que se condensan y subliman los vapores de la sal:

$$3SO_4(NH_4)_2 + 3CO_3Ca = 3SO_4Ca + 2NH_3 + (CO_3)_3H_2(NH_4)_4.$$

(Realmente así se obtiene la mezcla de bicarbonato y carbamato que reacciona después con el amoníaco).

Se le obtiene cristalizado disolviéndole en amoníaco 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 a 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 emplea en perfumería.

615. 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. Sus principales reactivos son los siguientes.

Acidos clorhídrico y sulfhídrico } no dan precipitado.
Sulfuros y carbonatos solubles }
Acido hidrofluosilícico: precipitado blanco gelatinoso.
Cloruro platínico: precipitado amarillo de cloro platínato-amónico, que se descompone por el calor, dejando platino metálico.
Acido fosfomolíbdico: precipitado amarillo insoluble en los ácidos.
Reactivo de Nessler: (**175**) precipitado pardo.
Alcalis fijos y tierras alcalinas: desprenden gas amoníaco que se reconocen por su color, por dar humos con el ácido clorhídrico y por volver azul el papel rojo de tornasol humedecido.

TALIO.—Tl = (204).

616. Historia.—Examinando al espectrógrafo el sedimento formado en las cámaras de plomo de una fábrica de ácido sulfúrico, observó Crookes (1861) una hermosa *raya verde*, que le indicó la existencia de un elemento químico no conocido que supuso sería un metaloide análogo al telurio o al silicio, y le dió el nombre de *talio*, por el color verde de la raya que le caracteriza. En 1862 Lamy aisló por primera vez este cuerpo y dió a conocer su carácter metálico.

617. 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 llevan en disolución compuestos de este metal.

618. Propiedades.—Es cristalino, blanco; su densidad (11,86) es mayor que la del plomo; poco tenaz y muy maleable, bastante blando para dejarse rayar por la uña, deja huella sobre el papel: se funde a 290° y se volatiliza al rojo blanco. Funciona en sus reacciones unas veces como *monovalente* y otras como *trivalente;* teniendo esto en cuenta y, además, por alguno de sus caracteres físicos, hay autores que le estudian entre los metales tridínamos y por esta complejidad de caracteres decía Dumas que este cuerpo era el ornithorinco de los metales. Se combina directamente con los halógenos; el oxígeno y el aire húmedos le oxidan a la temperatura ordinaria, cubriéndole de una capa gris obscura de hidrato o de carbonato que preserva el resto del metal de la oxidación. Los ácidos le atacan fácilmente; no descompone el agua a la temperatura ordinaria, a no ser en presencia de los ácidos enérgicos, con desprendimiento de hidrógeno, carácter que le separa también de los metales alcalinos.

Se extrae fundiendo el cloruro de talio con cianuro potásico o con flujo negro, precipitándole de sus disoluciones salinas por una lámina de cinc.

619. Compuestos más importantes que forma el talio.—Forma dos clases de compuestos; unos *taliosos*, análogos a los de los metales alcalinos, y otros *tálicos*, que le separan de éstos: en los primeros funciona como monovalente, en los segundos como trivalente. Se conocen dos *cloruros* ($ClTl$ y Cl_3Tl), el primero poco soluble en agua y el segundo, que se descompone en contacto con ella; un *protóxido* (Tl_2O) y un *peróxido* (Tl_2O_3); el protóxido origina un hidrato ($TlOH$) parecido a los alcalinos; forma también dos sulfuros insolubles. Las sales taliosas, como el sulfato, el fosfato, el carbonato, etc., son análogas y algunas isomorfas a las de potasio, son venenosas.

620. Caracteres de las sales de talio.—Son incoloras casi todas; sus principales reactivos son los siguientes:

Ácido clorhídrico: precipitado blanco, soluble en mucha agua,
— *sulfhídrico:* no dan precipitado las neutras ni las ácidas.
Sulfuros solubles; precipitado negro de sulfuro de talio.
Carbonatos solubles: las tálicas, precipitado obscuro de hidrato tálico, desprendiéndose anhídrido carbónico.
Yoduro potásico: precipitado amarillo, insoluble en exceso de reactivo.
Lámina de cinc; se deposita el talio metálico.
Llama del alcohol: coloración verde.
Espectroscopio: raya verde (véase lámina A.)

PLATA.—Ag = 107,88.

621. Historia.—Este metal, cuyo nombre se deriva del griego y significa *blanco*, se le conoce desde la más remota antigüedad; fué dedicado a Diana, y los alquimistas le designaron por el símbolo de la luna, aludiendo a su brillo y a su blancura. Se ignora cómo se extraía 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; el procedimiento americano para extraer este metal por amalgamación, se atribuye por unos a Bartolomé de Medina y por otros a Juan de Córdoba, ambos españoles, que vivieron en la segunda mitad del siglo XVI.

622. Estado en la naturaleza.—Existe nativa *(plata dentrítica, plata virgen)*, de la que en el Perú se han extraído trozos que pesaban más de 8 quintales, y en el museo de Copenhague hay uno, procedente de Kongsberg (Noruega), que pesa 5 quintales; se dice que en Aspen (Estados Unidos) se ha extraído un trozo de plata nativa que pesa 1.650 kilogramos. Existe además en estado de cloruro (*plata córnea*), 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.

623. Propiedades físicas.—Cristaliza en octaedros regulares; es el metal más blanco y susceptible de mayor pulimento, y cuando un haz de rayos luminosos se refleja varias veces en él, se le ve de color amarillo; su densidad, 10,4; cuando está puro es bastante blando y tenaz; después del oro es el metal más ductil y maleable; conduce bien el calor; se funde a 960° y hierve a unos 2000°, desprendiendo vapores azules; se le puede destilar por el calor del soplete oxhídrico, y con gran facilidad en el horno eléctrico; cuando está fundida tiene mayor densidad que en el estado sólido, y posee la propiedad de disolver 22 veces su volumen de oxígeno, que se desprende cuando se enfría, rompiendo la costra formada en la superficie del metal, proyectando parte de éste fuera, formándose una especie de vegetaciones o asperezas; se dice entonces que la plata se *gallea*.

624. Propiedades químicas.—Por sus caracteres físicos y por algunos químicos, este metal debe figurar al lado de los que se llaman metales pesados (mercurio, plomo, cobre, etc.); pero atendiendo a la analogía que existe entre muchos de sus compuestos y los correspondientes de potasio y otros metales alcalinos, se estudia hoy al lado de éstos.

Los halógenos actúan sobre ella, pero cuando las sales resultantes son insolubles, cubren al metal e impiden continúe la acción; no se oxida en el 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. El ácido clorhídrico ataca a la plata a 550°; los ácidos bromhídrico y yodhídrico la atacan en frío; con el ácido sulfhídrico forma sulfuro de plata, negro, que es el cuerpo de que se cubren los objetos construídos con este metal cuando se exponen a las emanaciones sulfhídricas; los oxácidos enérgicos, como el sulfúrico y el nítrico, disuelven a la plata, formándose la sal

correspondiente; los álcalis no la atacan, por lo que se emplean vasijas de este metal para evaporar sus disoluciones y fundirles.

625. Extracción de la plata.—Los procedimientos de extracción de la plata de los minerales que la contienen, varían según la naturaleza de éstos, y pueden dividirse en dos clases: por *vía húmeda* y por *vía seca*. A su vez los procedimientos por vía húmeda pueden ser por amalgamación y por disolución y precipitación.

Los procedimientos por *amalgamación* son el *americano* y el *sajón*.

Procedimiento americano.—Se llama así por ser el que se emplea en América (Méjico, Chile, etc.), en donde la escasez de combustible hace preciso que se verifiquen las reacciones en frío; está fundado en mezclar íntimamente el mineral pulverizado (sulfo-arseniuros y sulfo-antimoniuros de plata, mas algo de cloruro y aun de plata nativa, con ganga de sílice, óxido de hierro y carbonato cálcico) con una cantidad de sal común (generalmente un 2 o un 3 por 100) proporcionada a la riqueza en plata del mineral, determinada previamente; en regar con agua el conjunto; en añadir después de 0,5 a 3 % de pirita de cobre tostada (*magistral*), para que contenga algo (un 20 %) de sulfato cúprico y de hierro, y forme con el cloruro de sodio sulfato sódico y cloruro cúprico, y éste, reaccionando sobre el sulfuro de plata, produzca sulfuro de cobre y cloruro de plata, que se una al exceso de cloruro sódico; se adiciona mercurio (5 a 8 partes por cada una de plata que contenga el mineral) para que se forme cloruro de mercurio, y la plata se amalgame con el mercurio excedente; esta amalgama se agita con agua en barriles para separarla de impurezas y se filtra por sacos: destilada esta amalgama, queda la plata libre. Estas operaciones se practican en *patios* enlosados, donde se extiende el mineral pulverizado y se le hace pisotear por hombres o por caballerías, para mezclar bien las substancias que han de reaccionar; duran de dos a cinco meses.

Procedimiento sajón o de Freiberg.—Se empleó hasta 1858 para beneficiar minerales pobres (2 a 3 milésimas de plata), constituídos por sulfuro de plata, unido a otros sulfuros. Tostaban el mineral, mezclado con sal común, para formar sulfatos de plata, cobre y hierro, volatilizándose el arsénico, el antimonio y parte del azufre; los sulfatos reaccionaban con el cloruro sódico, resultando sulfato sódico y cloruros de plata, cobre y hierro; el producto de la tostación pulverizado se trataba por hierro y agua, para formar cloruro de hierro, y la plata quedaba libre, la que con mercurio después formaba amalgama que se destilaba. Estas operaciones se practicaban en toneles giratorios, llamados de amalgamación.

Los inconvenientes que presenta el procedimiento de amalgamación, por lo nocivos que son los vapores de mercurio para los que en esta metalurgia se ocupan, han hecho que se haya sustituído en Freiberg y otros puntos por los de *disolución y precipitación*, de los que deben mencionarse el de *Agustín* y el de *Ziervogel*.

Procedimientos de Agustín y Ziervogel.—Está fundado el

primero en tostar los minerales a temperatura conveniente para que se forme sulfato de plata, que resulta 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 ésta añadiendo cloruro de sodio, para transformar el sulfato argéntico en cloruro de plata; en lavar el producto de la tostación con disoluciones concentradas e hirviendo de sal común, para que se forme cloruro doble de sodio y plata soluble, y en precipitar por cobre la plata de este doble cloruro.

El de Ziervogel consiste en hacer la tostación sin agregar sal común, en tratar el producto de aquélla 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.

Hay otros métodos, como el de Hauer y el de Patera, fundados en disolver el cloruro de plata en hiposulfito de sodio, para precipitar después la plata por el cobre o el estaño.

Procedimientos por vía seca.—Constan de dos partes: la obtención del plomo argentífero y la separación de la plata de este plomo. La primera está fundada en la propiedad que tiene este metal y su óxido de desalojar la plata de sus combinaciones a temperaturas elevadas, dejando la plata libre, que se une con el plomo excedente para formar el plomo argentífero o *plomo de obra*, mientras los demás metales presentes quedan al estado de óxidos. La segunda en separar la plata de este plomo por la *copelación* o por el cinc.

La *copelación* se funda en la propiedad que tiene el plomo, cuando se le somete a la acción del calor en corriente de aire, de oxidarse, formando óxido de plomo, que se funde (*litargirio*) y se va derramando fuera del horno circular de reverbero en que la operación se verifica, excepto una parte, que penetra en los poros de la *copela;* de esta manera va separándose dicho metal de aquéllos menos oxidables o inoxidables que le acompañan, como la plata, quedando ésta libre; se conoce el término de la operación, porque aparecen en la superficie del baño metálico irisaciones que después son reemplazadas por un velo o película obscura 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 quieren ensayar los minerales de plata por vía seca; se emplean hornillos, llamados de copelar (fig. 120), en los que se coloca una *mufla*, pieza de barro semicilíndrica, cerrada por uno de sus extremos y con agujeros o ranuras 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 va a copelar; el litargirio es absorbido por la copela y queda el botón de plata.

Algunos plomos, muy pobres en plata, no se podían beneficar con utilidad hasta que *Pattinson* dió a conocer (1833) un medio de extraer de ellos la plata, fundado en someter los plomos pobres a fusiones y

solidificaciones lentas y repetidas, para que se formen cristales octaédricos que apenas contienen plata, puesto que ésta se va concentrando en la parte que tarda más en liquidarse; de esta manera se consigue tener plomos más ricos, que después se copelan.

En 1850 ideó *Parkers* un procedimiento para desplatar los plomos

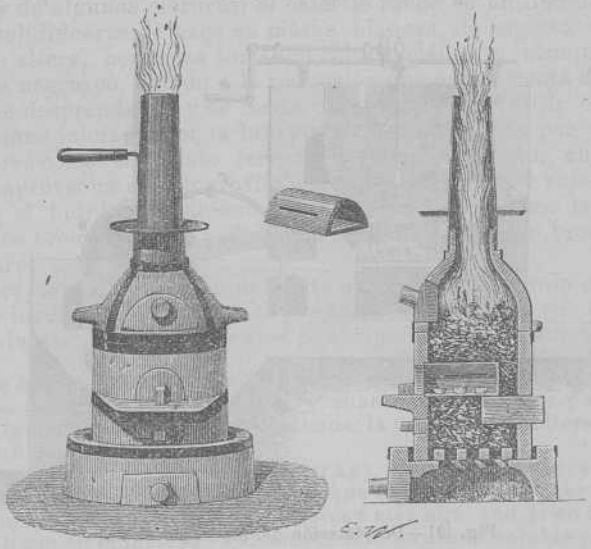


Fig. 120.—Hornillo de copelar.

argentíferos, fundado en la mayor afinidad que tiene la plata para el cinc que para el plomo, y en la formación de una aleación de plata, cinc y plomo.

El cinc se introduce dentro de la caldera A (fig. 121), que contiene el plomo fundido, colocándole dentro de una caja metálica C, agureada; al fundirse, sale en gotas a través de los agujeros y se mezcla con el plomo, merced a un agitador de paletas *d*. Por el reposo, la triple aleación de plata, cinc y plomo, que es menos densa que éste, se separa formando espuma en la superficie. Se la destila para separar el cinc, y después se copela para dejar la plata libre. El plomo de la caldera A, se le hace pasar a otra B, en la que se le trata por corriente de vapor de agua recalentado, para oxidar el cinc.

626. Obtención de la plata pura.—La plata que se obtiene en la industria no es químicamente pura, y se emplean varios procedimientos para purificarla; uno de ellos consiste en reducir el nitrato de plata amoniacal por sulfito de cobre amonia-

cal, se depositan cristales de plata que se recogen, lavan y funden para tenerlos en masa; puede obtenerse también reduciendo el cloruro argéntico puro por la creta y el carbón, o por carbonato sódico y un poco de nitro, en crisol de barro: La reducción del cloruro argéntico por vía húmeda se hace tratándole por hierro o

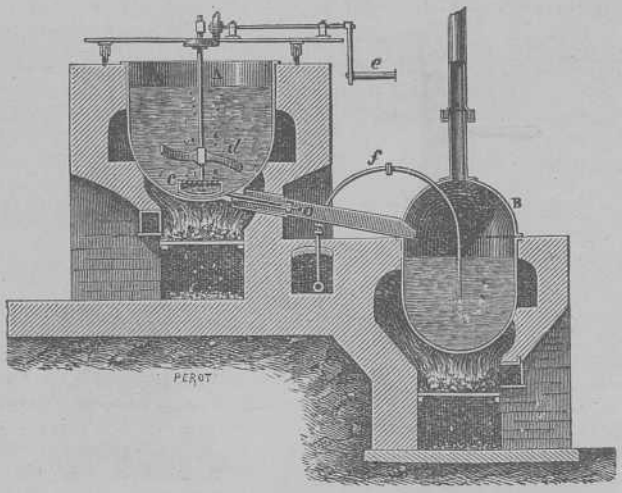


Fig. 121.—Desplatación del plomo por el cinc.

cinc, en presencia de agua y un poco de ácido sulfúrico; queda la plata en forma de plomo gris terroso (*plata molecular*), que no adquiere brillo metálico sino comprimiéndola y frotándola.

627. Aplicaciones.—Son numerosas e 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. La producción de plata en el mundo oscila entre 5.500 y 8 000 toneladas anuales, de las que unas 130 corresponden a España; a Méjico, en épocas normales, corresponden unas 2.000 y otro tanto casi a los Estados Unidos. El precio de este metal, que en 1870 (con una producción de 2,5 toneladas), era de 225 pesetas kilogramo, llegó en el primer decenio de este siglo a valer 55 pesetas la misma unidad.

628. Cloruro argéntico.—ClAg.—Existe en algunas localidades de Europa y América, formando el mineral llamado

plata córnea o *kerargirita*. Cristaliza en cubos o en octaedros regulares, incoloros, otras veces se presenta amorfo, en forma de grumos blancos, parecidos a los de la leche cortada, insoluble en agua y en los ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico, soluble en amoníaco 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 masas blancas, de aspecto córneo; la luz le altera, comienza tomando color violáceo, y concluye por volverse negruzco, debido a la reducción que experimenta durante la que se desprende Cl y se forma un sub-cloruro Ag_2Cl; esta acción apenas iniciada por la luz puede ser continuada por ciertos reductores como el sulfato ferroso, hidroquinona, etc., cuya acción se aprovecha en fotografía; los rayos amarillos y rojos no le alteran; el hidrógeno naciente le reduce, dejando libre la plata; los ácidos brombídrico y yodhídrico le transforman en bromuro y en yoduro.

Se prepara por la acción del cloro sobre la plata al rojo o precipitando los compuestos de plata por ácido clorhídrico o por los cloruros 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.

El *fluoruro* (FlAg), el *bromuro* (BrAg), el *yoduro* (IAg) y el *cianuro* (CyAg), son menos importantes que el cloruro, y el segundo y tercero muy análogos a éste, se emplean más aún que él en fotografía; el último en el plateado galvánico. El fluoruro es soluble en agua.

629. Oxidos de plata.—Se conocen el *subóxido* (Ag_4O), muy poco importante e inestable, el *protóxido* (Ag_2O), y el peróxido (Ag_2O_2). El protóxido es pulverulento, obscuro, algo soluble en agua cuando está recién precipitado, y su disolución da reacción básica con el papel rojo de tornasol; el calor le descompone en oxígeno y plata; es base enérgica que neutraliza los ácidos formando las sales argénticas, y desaloja al óxido de cobre de sus sales; descompone el agua oxigenada, descomponiéndose él también (**182**); el amoníaco le convierte en un polvo negro muy explosivo, llamado *plata fulminante*, cuya composición verdadera no es conocida, pero se supone es una *argentamina* $Ag(NH_3)_2$. Se prepara precipitando la disolución de una sal de plata por la potasa; el precipitado gris obscuro en forma de copos que se produce se supone es un hidróxido de plata (AgOH) pero en cuanto se intenta desecarle le transforma en protóxido.

El peróxido se forma cuando actúa el ozono o el H_2O_2 sobre la plata metálica o el Ag_2O, y en la electrolisis de las disoluciones de nitrato argéntico.

630. Sulfuro de plata.—SAg_2.—Existe en la naturaleza (*argirosa*). Se prepara fundiendo una mezcla de plata y azufre, o tratando

la disolución de una sal de plata por ácido sulfhídrico o por un sulfuro soluble.

631. Sulfato neutro de plata —SO_4Ag_2.—Es isomorfo con el sulfato sódico, poco soluble en agua, mucho más en la caliente; se prepara tratando la plata por ácido sulfúrico concentrado o hirviendo. Se conoce el *sulfato ácido de plata* (SO_4HAg).

632. Nitrato de plata. —NO_3Ag.— Cristaliza en láminas romboidales transparentes, es incoloro, de sabor estíptico, muy soluble en agua, más en la caliente; a 198° se funde en un líquido claro, y cuando se solidifica constituye la *piedra infernal;* a 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 substancias orgánicas. Es una sal neutra y anhidra (la fundida es ligeramente alcalina, debido a un poco de óxido de plata libre que suele contener) a la que reducen muchos cuerpos simples y compuestos, dejando la plata libre, de lo cual se saca partido para el plateado; es muy venenosa.

Se prepara disolviendo la plata pura en ácido nítrico; se concentra la disolución y cristaliza el nitrato argéntico, o se evapora hasta sequedad y se funde, vertiéndola en la *rielera* (fig. 122) para darle la forma de cilindros, que es como se emplea en Medicina. Como no siempre es 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 a éste; la disolución incolora se evapora para que cristalice. Puede también separarse el cobre tratando la disolución de ambos metales en ácido nítrico, por el clorhídrico o un cloruro, para precipitar el cloruro de plata, que se lava y se reduce por el hierro y el ácido sulfúrico diluído, disolviendo después en ácido nítrico la plata resultante.

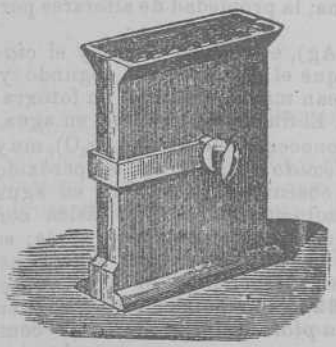


Fig. 122.—Rielera.

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 o menos concentradas; para el plateado, para la fotografía, para el argentado de las lunas de los espejos, etc.

La fabricación de las lunas de espejos por la amalgama de estaño se ha sustituído hoy por el argentado; se funda este método en la propiedad que tiene el ácido tartárico de reducir el nitrato de plata amoniacal a unos 40°, precipitándose la plata metálica brillante. Este procedimiento, debido a Petitjean, ha sido perfeccionado por Lenoir, que empleando después del argentado una disolución de cloruro doble de mercurio y potasio, más cinc en polvo muy fino, produce una amalgama de plata que da espejos tan buenos como los estañados.

633. Caracteres 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 agua: sus principales reactivos son los siguientes:

Acido clorhídrico: precipitado blanco cuajoso, insoluble en los ácidos muy soluble en amoníaco.

Acido sulfhídrico: precipitado negro pulverulento de sulfuro de plata (aún en las disoluciones ácidas), insoluble en los sulfuros alcalinos.

Sulfuro amónico: precipitado negro insoluble en exceso de reactivo.

Carbonatos alcalinos: precipitado blanco pulverulento de carbonato argéntico.

Potasa o sosa: precipitado obscuro verdoso de óxido argéntico.

Orthofosfatos solubles: precipitado amarillo de canario, de fosfato triargéntico.

Cianuro potásico: precipitado blanco de cianuro argéntico, soluble en exceso de reactivo.

SEGUNDA FAMILIA

634. Metales divalentes.—Está formada esta familia por los metales que tienen un poder de combinación igual a *dos*, es decir, que su átomo puede reemplazar a dos de hidrógeno o de cualquiera otro cuerpo monodinamo; o, en otros términos, que actúan como *cationes* con dos cargas eléctricas. Es numerosa y comprende cuerpos de caracteres algo diferentes, por lo cual ha sido necesario dividirla en varios grupos.

Esta familia se ha dividido en los cuatro grupos siguientes: 1.°, *calcio, estroncio, bario y radio*, a los que se añade como apéndice el *plomo;* 2.°, *glucinio, magnesio, cinc* y *cadmio;* 3.°, *cobre* y *mercurio;* 4.°, *manganeso, níquel* y *cobalto*, en sus iones manganosos, niquelosos y cobaltosos, que son los más estables y corrientes, a los cuales podrían añadirse el hierro y cromo, en sus iones poco estables, ferroso y cromoso, que por esta causa se han incluído entre los trivalentes.

635. Primer grupo.—Metales alcalino-térreos.—El *calcio*

estroncio, *bario* y *radio* forman un grupo muy natural y se les llama *alcalino térreos*, porque sus óxidos tienen aspecto parecido al de los llamados tierras, pero se diferencian de éstos en que son solubles y tienen reacción alcalina, aunque no tanto como los álcalis (potasa y sosa). Estos metales descomponen el agua a poca temperatura, si están en polvo, forman un solo cloruro (Cl_2M), sus óxidos no se reducen por el hidrógeno, forman sulfatos poco solubles o insolubles, como el de bario, y sus fosfatos y carbonatos son también insolubles. Alguno de estos metales tiene analogías con el magnesio y el plomo.

CALCIO.—Ca = 40,09 (40).

636. Historia y estado en la naturaleza.—Aislado por Davy (1808), descomponiendo la cal por la pila; obtenido después por Bunsen y Mathiessen, por Lies-Bodard y Jobin y por Carón. No existe libre en la naturaleza; son muy abundantes muchos de sus compuestos, como los fluoruros carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, etc.; se les encuentra siempre en las cenizas de las substancias orgánicas vegetales y animales.

637. Propiedades y obtención.—Es blanco argentino, con brillo metálico recién cortado, su densidad 1,6, maleable, algo duro y fusible al rojo, se empaña muy pronto en el aire húmedo, oxidándose, y cuando se calienta arde en él con llama muy brillante; descompone el agua a la temperatura ordinaria, desprendiendo bastante calor. Se obtiene por la electrólisis de una mezcla de cloruro y fluoruro fundido; descomponiendo su yoduro por el sodio en crisol de hierro; fundiendo al rojo una mezcla de cloruro de calcio, cinc en granalla y sodio (Carón).

Se emplea como reductor enérgico, y para absorber el nitrógeno del aire, o el carbono de las aleaciones y metales. Como también absorbe el oxígeno, puede emplearse para hacer el vacío en un recinto.

638. Hidruro cálcico.—CaH_2.—Se produce haciendo actuar en caliente al hidrógeno sobre el calcio, aunque la reacción también es posible en frío; es un polvo gris llamado *hidrolita*, que descompone el agua enérgicamente con desprendimiento de hidrógeno (1000 litros de este gas por un kg. de producto), por lo que se propuso su empleo para llenar los globos aerostáticos.

639. Fluoruro de calcio (*fluorina*, *espato fluor*).—F_2Ca.—Existe en la naturaleza en bastante abundancia. Cristaliza en cubos incoloros, alguna vez de color amarillo, violado, verde o pardo; insoluble en agua y fusible al rojo, a cuya temperatura le descompone el vapor de agua. Por el calor y la luz solar se hace fosforescente. Se obtiene por doble descomposición. Se emplea para preparar el ácido fluorhídrico y algunos fluoruros, y como fundente.

640. Cloruro de calcio.—Cl_2Ca.—Existe en el agua del mar y de muchos manantiales, acompañando al cloruro de magnesio, en el apatito unido al fosfato tricálcico, y en la wagne-

rita con el fosfato trimagnésico. Cristaliza en prismas exagonales que contienen seis moléculas de agua ($Cl_2Ca,6H_2O$); es incoloro, muy delicuescente y muy soluble en agua, produciendo un descenso de temperatura que puede ser de—45° cuando se le mezcla con hielo; bastante soluble en alcohol, de cuya disolución cristaliza en láminas que contienen 50 % de *alcohol de cristalización;* 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 oscuro la pierde toda y se funde, pudiendo tenerle en placas delgadas o en cilindros; el cloruro cálcico fundido es fosforescente, es decir, emite luz en la obscuridad durante algún tiempo, después de tenerle expuesto a los rayos solares *(fósforo de Homberg);* la electricidad le descompone.

Se prepara tratando el carbonato cálcico por ácido clorhídrico; en los laboratorios se utiliza generalmente el residuo de la obtención del amoníaco (**299**), purificándole convenientemente.

Se emplea para desecar los gases; para refrigeración en las fábricas de hielo; se ha usado para regar las calles en disoluciones de 5 a 10% para evitar el polvo, pero mancha el calzado; para apresto de los tejidos y como reactivo.

OXIDO DE CALCIO.—CaO.

641. Propiedades.—La *cal viva* no existe en la naturaleza. Es sólida, amorfa, blanca, de sabor cáustico, su densidad 3,08, se funde en el horno eléctrico y por enfriamiento se forma una masa cristalina translúcida cuya densidad es 3,12; con tensiones eléctricas suficientes la cal se volatiliza con facilidad en dicho horno, consiguiéndose transformar en vapor en 5′ algunos cientos de gramos de cal viva; calentada en la llama oxhídrica adquiere un brillo muy intenso. Su reacción es muy básica, neutraliza con energía a los ácidos formando las sales correspondientes; cuando se la pone en contacto con el agua se combina con ella para formar hidróxido de calcio [$CaO + H_2O = Ca(OH)'_2$], con desarrollo de calor muy considerable (15 calorías); se desprende vapor acuoso, se hincha y se hiende, produciendo alguna vez chasquidos, y, por último, se reduce a polvo *(cal apagada o muerta);* adicionando a ésta más agua, se forma la *lechada de cal;* la cal viva que ha estado sometida al calor del horno eléctrico necesita más de dos días de contacto con el agua para comenzar a hidratarse; el hidróxido cálcico es algo soluble en agua, más en frío que en caliente, y esta disolución *(agua de cal)* puesta en contacto del aire se enturbia (**175**), porque se forma carbonato cálcico insoluble, y evaporada en el vacío cristaliza el *hidrato* o

hidróxido *cálcico* en láminas exagonales; 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 o sosada*, que se emplea en análisis orgánica; con el cloruro cálcico forma un *oxicloruro*.

642. Propiedades.—Se prepara en los laboratorios calcinando el carbonato o el nitrato cálcicos puros, en crisol de porcelana o de platino.

Fabricación de la cal.—La fabricación en grande de la cal se hace de varias maneras: en algunas localidades establecen hornos provisionales en una excavación 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 aquélla en cal (estos hornos rudimentarios reciben en algunos puntos de nuestro país el nombre de *tolluezos*); otras veces se hace en hornos en los que se obtiene una fabricación regular y permanente, que puede ser intermitente o continua, según que haya que interrumpir la fabricación para descargarles de la cal y cargarles nuevamente de piedra calera, o que pueda extraerse aquélla por la parte inferior del horno y a la par cargarle por la superior, sin interrumpir la fabricación.

Los hornos intermitentes suelen tener forma ovoidea de unos 4 metros de altura, y sus paredes están cubiertas de ladrillos refractarios; se cargan formando en su parte inferior una bóveda con trozos grandes de piedra, y encima de ésta se van 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 continuos (fig. 123) 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 *a*, que comunica con el horno por tres aberturas *c* situadas en un mismo plano; la extracción de la cal se efectúa por una abertura *d* que hay cerca del fondo, y se reemplaza por nuevos materiales que se echan por la boca superior *e*, a la que se hace llegar la piedra calera por una puerta *g* que hay en la chimenea *f* de palastro.

643. 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 e importantes; es la base de los morteros y cementos que se emplean en las construcciones.

Cales y cementos.—Las cualidades de las cales empleadas en la construcción son diversas, según las condiciones en que han de estar colocadas, de ahí la división que se hace de aquéllas en *cales aéreas* u ordinarias y *cales hidráulicas;* las primeras son las que se emplean en las construcciones al aire; las segundas en las que se hacen debajo del agua o en sitios muy húmedos.

Las cales ordinarias o *aéreas*, a su vez se subdividen en *grasas* y *secas*, según sus cualidades; las 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 a 3 veces, y mezcladas con agua dan una masa suave y untuosa; las cales secas resultan de carbonatos cálcicos muy impuros 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.

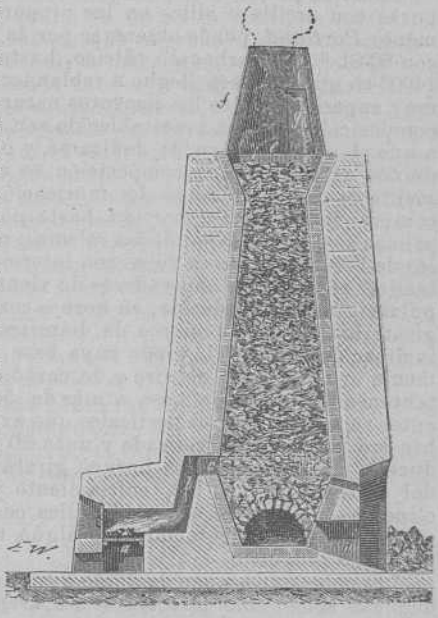


Fig. 123.—Horno continuo para fabricar cal.

Se llaman *hidráulicas* a las cales que se endurecen dentro del agua, formando masas sólidas, tan duras, que se necesita un choque muy fuerte para romperlas, separándose fragmentos de estructura escamosa; su color es gris amarillento, y al apagarlas, no aumentan apenas de volumen ni producen gran elevación de temperatura. Se obtienen por la calcinación de piedras caleras que contengan arcilla: si ésta forma sólo de 5 a 8 % del total, la cal es *débilmente hidráulica;* con 8 a 15 % de arcilla las cales son de *hidraulicidad media;* con 15 a 19 % de arcilla son *hidráulicas* comunes, y *fuertemente hidráulicas* si contienen de 19 a 21 % de arcilla; cuando contienen de 21 a 60 % de arcilla constituyen los *cementos*, que mezclados con agua se endurecen rápidamente siendo hoy muy usados en construcciones hidráulicas, bien por sí solos o mezclados con guijarros y grava angulosa o con entramados metálicos, constituyendo entonces el *hormigón* y el *cemento armado* respectivamente; el llamado *cemento romano* se obtiene calci-

nando calizas arcillosas ricas en sílice mezcladas con carbón de cok, y suelen tener una composición de 13-29 % de SiO_2; 10-20 % de óxidos de aluminio y hierro; 40-58 % de cal, 2-5 % de magnesia. El llamado *cemento blanco*, se prepara calentando a 1.200° CO_3Ca con kaolin puro y 3 % de yeso; se usa en escultura.

También pueden obtenerse cementos calcinando mezclas de cretas puras con arcilla o sílice en las proporciones adecuadas; así, el cemento *Portland*, puede obtenerse por la cocción de 19-20 % de arcilla con 80-81 % de carbonato cálcico, hasta una temperatura de 1300° o 1400° en que la masa llegue a reblandecerse, resultando un producto muy superior a todos los cementos naturales conocidos: las mezclas de composición química preestablecida son muy variadas según los usos a que el cemento haya de dedicarse, y pueden hacerse a base de productos naturales cuya composición se corrige por la adición conveniente de otros productos. La fabricación de los cementos modernos comprende: 1.°, la *trituración* hasta *polvo finísimo* de las materias primas y *mezcla íntima* de las mismas, mediante trituradores especiales de bolas de acero (a veces con intermedio del agua) auxiliados por tamices especiales o separadores de viento; 2.°, la cocción de la mezcla pulverizada o humedecida, en hornos continuos formados por cilindros giratorios de unos 2 metros de diámetro por 50 de longitud, con una inclinación de 4 a 6 % y por cuya base inferior se insufla mecánicamente una corriente de aire y de carbón en polvo que se inflama instantáneamente ante la masa a más de 1500° que se halla en el interior; antes se usaban hornos verticales que exigían hacer previamente adobes con la mezcla pulverizada y unas 20 horas de cocción; ésta se reduce a una hora con los hornos giratorios y el personal a un tercio del de los antiguos; 3.°, enfriamiento y trituración del producto o *clinca* en molinos de esferas de sílice con separadores de viento y *almacenado* subsiguiente, durante algún tiempo, antes de ser utilizado en *silos* a propósito.

Las cales que acaban de darse a conocer o los cementos rara vez se emplean solos, sino mezclados con arena en proporciones diversas, constituyendo los llamados *morteros*, que sirven para unir los materiales empleados en las construcciones. Los morteros serán aéreos u ordinarios e hidráulicos, según se empleen, para formarles una u otra clase de cal; los hidráulicos pueden prepararse también mezclando cales grasas con arcillas cocidas, tales como ladrillos, tejas y restos de loza pulverizados, o bien rocas volcánicas, como las *pouzzolanas*, que son arcillas porosas de origen volcánico. Ha adquirido modernamente gran importancia también la fabricación de *arenolitos* o piedras artificiales que consiste en mezclar íntimamente cal apagada y sílice con algo de arcilla en moldes donde se *comprime* después con vapor de agua a presión; o bien con cemento puro y pequeña cantidad de agua, o cemento y fragmentos de piedras duras, empleando después prensas mecánicas especiales.

La adición de la arena en los morteros ordinarios tiene por objeto evitar que al secarse la cal queden los intersticios que se producirían si se emplease sola, por la contracción que experimenta, facilitando al

mismo tiempo la adherencia entre aquéllos y los materiales; adherencia tanto mayor cuanto más se va carbonatando la cal, que es lo que ocasiona su endurecimiento.

Respecto al fraguado y endurecimiento de los *cementos*, la teoría química más moderna y verosímil, supone que la cal se halla en los mismos en estado de solución sólida; cuando se añade agua, se separan la sílice, el hierro y la alúmina en forma de *hidratos coloidales* que floculan por el hidróxido cálcico que se produce simultáneamente por la acción del agua sobre la cal; la masa gelatinosa va poco a poco aprisionando cristales de hidrato cálcico y también de aluminato y silicato cálcico y aún carbonato cálcico (producido por el CO_2 que lleva el agua en disolución) que se forman por la reacción mutua de los cuerpos en presencia; el hidrato cálcico ocluído, queda así absolutamente protegido contra la acción disolvente del agua por las demás sustancias, y aun por la misma masa gelatinosa de hidróxidos metálicos insolubles. A veces se adiciona al cemento algo de yeso para retrasar el el fraguado (cementos lentos), según parece, por provocar una reacción secundaria con el aluminato cálcico. El examen microscópico de una lámina de cemento cocido, prueba la existencia en él de cuatro componentes fundamentales cristalinos: *alita* incolora ($8CaO,2SiO_2\ Al_2O_3$), *belita* granitos redondos amarillentos, *celita* anaranjada, compuesto ferruginoso, y *felita* incolora, a los que algunos añaden otro mineral amorfo y compacto que aprisiona a los anteriores.

644. Otros compuestos binarios de calcio.—Se conocen el *bióxido de calcio* (CaO_2), el *monosulfuro* (SCa), l amado *fósforo de Cantón*, por la propiedad de lucir en la obscuridad cuando ha estado durante algún tiempo a los rayos solares si contiene vestigios de impurezas y varios *polisulfuros*.

Se conoce también el *fosfuro de calcio*, cuerpo sólido y amorfo, al que se atribuye la fórmula P_2Ca_3, que tiene la propiedad de dar hidrógeno fosforado espontáneamente inflamable, cuando se le trata por agua, y fosfamina tratado por ácido clorhídrico (**310**); se prepara tratando la cal viva por fósforo a temperatura elevada.

El *carburo de calcio* ó *carbita* (C_2Ca), fué preparado por Wilson, tratando de obtener el calcio reduciendo la cal por el carbón en el horno eléctrico. Se presenta en masas cristalinas de color gris casi negro, ligeramente traslúcidas y con irisaciones; en el aire húmedo desprende algo de acetileno (C_2H_2) y un olor desagradable debido a la fosfamina, pues los fosfatos que acompañan siempre a la cal son reducidos a fosfuros por el carbón, y reaccionan entonces con el agua según se acaba de indicar; su densidad 2,2; insoluble en agua, que reacciona con él formándose hidrato cálcico y acetileno [$C_2Ca + 2H_2O = Ca(OH_2)' + C_2H_2$]; el calor le funde y la electricidad le descompone; tratado por ácido clorhídrico se forma cloruro cálcico y acetileno ($C_2Ca + 2ClH, aq = Cl_2Ca + aq + C_2H_2$).

Se prepara reduciendo la cal por el carbón en el horno eléctrico a la temperatura de 3000° a 3500° ($CaO + 3C = CO + C_2Ca$).

Se emplea para la preparación industrial del acetileno; para fijar el nitrógeno atmosférico a los 1000°, constituyendo la *calciocianamida*

(NC.NCa), abono excelente y de un gran porvenir en Agricultura y materia prima para obtención del amoníaco (**299**); como reductor de los óxidos metálicos que secos y con un poco de cloruro dejan el metal libre: $4CuO + Cl_2Cu + C_2Ca = 5Cu + Cl_2Ca + 2CO_2$, y para endurecer el acero en metalurgia. En 1911 se producían en el mundo 250.000 toneladas de este producto, de las que 18.000 correspondían a España; durante la guerra en 1916 parece que Alemania llegó a producir 600.000 toneladas.

645. Hipoclorito de calcio. — $(ClO)_2Ca''$. — Se prepara esta sal pura, que cristaliza en agujas neutralizando el hidrato cálcico por el ácido hipocloroso. Generalmente se la obtiene formando parte del producto industrial conocido con el nombre de *cloruro de cal*, que responde a la fórmula $\begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix}\!\!>Ca, H_2O$ mezclado con CaO; se presenta bajo la forma de polvo blanco, de sabor cáustico y clorado a la vez, soluble en agua; se descompone por el calor, transformándose en cloruro y en clorato; por los ácidos desprende todo su cloro:

$$CaCl.OCl + SO_4H_2 = SO_4Ca + H_2O + Cl_2$$

Descolora rápidamente las materias colorantes orgánicas, porque desprende con facilidad cloro, procedente de la descomposición del ácido hipocloroso; hervida su disolución con un peróxido, como el de cobalto, el de níquel, etc., se transforma en cloruro cálcico y desprende oxígeno; calentado con NH_3 desprende nitrógeno.

Este cuerpo no es una mezcla de hipoclorito y de cloruro, sino una sal mixta, derivada de la sustitución del hidrógeno de una molécula de ácido clorhídrico y de otra de ácido hipocloroso, por un átomo de calcio; tratado por el alcohol, que disuelve al cloruro, no cede nada a aquél (Odling):

$$2\left(\begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix}\!\!>Ca''\right) = Cl_2Ca'' + (ClO)_2Ca''.$$

Se prepara dirigiendo gas cloro sobre cal apagada.

$$2Cl_2 + 2CaO_2H_2 = Cl_2Ca + (ClO)_2Ca + 2H_2O.$$

En la industria (pág. 179) se le obtiene haciendo llegar el cloro a cámaras donde se coloca convenientemente la cal apagada, o a lechadas 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 (1 kilogramo de cloruro, unos 110 litros de cloro) por la acción de los ácidos, aun

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 (**103**, cuerpo difícil de transportar y conservar en estado gaseoso; 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 gas*), en la depuración bacteriana de las aguas que han de beberse, etc.

El valor de este producto en el comercio depende de la cantidad de cloro que puede suministrar, y como por sus condicionss físicas se presta fácilmente a que se le adultere, puede determinarse su valor por varios procedimientos que constituyen lo que se conoce en la ciencia con el nombre de *clorometría* (V. Cuarta parte.)

646. Sulfato cálcico.—SO_4Ca.—Es muy abundante en la naturaleza, encontrándose anhidro (*anhidrita* o *karstenita*), y combinado con dos moléculas de agua (*espejuelo, selenita*); también se halla disuelto en casi todas las aguas, y las que le contienen en gran cantidad se llaman *selenitosas;* existe en las cenizas de los vegetales y en muchas substancias animales, como la sangre, el jugo pancreático, los huesos raquíticos, etc.

El hidratado se presenta generalmente en cristales transparentes, 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, algunas veces tiene colores diversos, debidos a substancias extrañas, sabor ligeramente amargo, apenas perceptible, su densidad 2,3; es blando, dejándose rayar por la uña; poco soluble en agua (1 litro de ésta a 38° disuelve 2,14 gramos); sus disoluciones acuosas se enturbian cuando se las calienta; se disuelve mejor en agua acidulada por ácido clorhídrico o sulfúrico, y también en las disoluciones saturadas de sal común o de hiposulfito sódico; es insoluble en alcohol. A 120°, el sulfato cálcico cristalizado pierde las dos moléculas de agua, se vuelve blanco y opaco, constituyendo entonces el *yeso;* calentándole a 150° dentro de agua se vuelve también anhidro; a temperatura superior a 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 a más de 120° y se le pone en contacto del agua, de manera que forme una papilla casi líquida, se transforma bien pronto, aumentando de volumen y de temperatura, en masas sólidas y duras de sulfato cálcico hidratado, constituídas 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 soluble de calcio por ácido sulfúrico o por un sulfato soluble. En la industria

se fabrica el yeso sometiendo a 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 que se hacen hidratando o apagando el yeso con agua de cola, con lo que adquiere gran dureza y es susceptible de pulimento; si se añade a la masa ciertos óxidos coloreados, se obtiene estucos que imitan a los mármoles; se emplea con el mismo objeto una disolución de alumbre al 12% recibiendo entonces la masa el nombre de yeso alumbrado, y puede aumentarse también su dureza silicatizándole. Se aplica algunas veces en agricultura.

617. Nitrato de calcio.—$(NO_3)_2Ca''$.—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 difícilmente, en prismas exagonales que contienen cuatro moléculas de agua, es muy delicuescente y soluble en $^1/_4$ de su peso de aquélla y en su peso de alcohol hirviendo; a 41° experimenta la fusión acuosa, y a mayor temperatura se descompone; si antes de terminar su descomposición se deja enfriar la masa se obtiene una substancia fosforsecente como el sulfuro de calcio (*fósforo de Baudoin*). Se prepara con el carbonato cálcico y el ácido nítrico.

618. Fosfatos de calcio.—Se conocen tres: el *fosfato tricálcico*, el *bicálcico* y el *monocálcico*; el más importante desde el punto de vista industrial es el primero.

El *fosfato tricálcico* $[(PO_4)_2Ca_3]$ existe en los terrenos secundarios (lías y cretáceo) constituyendo varios minerales (*fosforita, apatito*, etcétera) en las cenizas de casi todas las substancias vegetales; forma la mayor parte de la materia inorgánica de los huesos y se halla en casi todos los líquidos y tejidos de la economía animal. Es sólido, generalmente amorfo, blanco, insoluble en agua, fusible a temperatura muy elevada; los ácidos le transforman en fosfato monocálcico, o sea el llamado *fosfato ácido de calcio* o *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.é ; a esto se debe la gran importancia que han adquirido las minas de *fosforita* de Logrosán, provincia de Cáceres; las de *esparraguina*, de Jumilla (Murcia), y las de *apatito*, de la provincia de Almería. También se emplean en la fabricación industrial del fósforo por el horno eléctrico (pág. 2 6).

Industria de los superfosfatos.—Llámase *superfosfato* al producto resultante de la acción del ácido sulfúrico sobre el fosfato tricálcico, bien proceda éste del reino mineral (fosforita, arenas fosfatadas, etc.), o del orgánico (huesos). En la primera fase de la reacción el fosfato tricálcico y el ácido sulfúrico originan sulfato cálcico y ácido fosfórico (**278**); este último, reacciona con nueva cantidad de fosfato tricálcico no atacado aun por aquél, y origina el fosfato monocálci-

co. Si se pone un exceso de ácido sulfúrico, éste queda libre, y como entonces también habrá ácido fosfórico libre y ambos son ávidos de agua, la masa de superfosfatos resulta pastosa y grumosa de difícil aplicación; si el sulfúrico es insuficiente se formará fosfato bicálcico insoluble en agua pero soluble en sales amónicas de ácido orgánico (citrato amónico). Los superfosfatos son, por tanto, una mezcla de fosfato monocálcico, fosfato bicálcico, sulfato cálcico y eventualmente fosfato tricálcico sin atacar; en contacto con la caliza de los terrenos se produce fosfato bicálcico y aun tricálcico, pero éstos recién formados y muy divididos y en presencia de productos *húmicos* de las tierras resultan bastante solubles, y asimilables, por tanto, por los vegetales.

La fabricación de los superfosfatos a partir de la fosforita, comprende la pulverización previa de ésta hasta polvo fino; la mezcla de éste con el ácido sulfúrico de 50° a 60° Bé en cantidad prevista haciendo caer ambos simultáneamente en mezcladoras a propósito provistas de agitadores mecánicos; reposo de la masa pastosa que sale de la amasadora, en cámaras donde se verifican lentamente las reacciones químicas y donde se desprenden gases (CO_2 procedente de los carbonatos F_4Si y FH de los floruros y silicatos y ClH de los cloruros, que impurifican al mineral) que se conducen a recipientes donde se disuelven y aprovechan (**601**); extracción mecánica de la masa compacta y sólida que resulta en estas cámaras después de 2 a 4 días, y pulverización, tamización y desecación subsiguientes de la misma.

La fabricación a partir de los huesos, requiere primero desengrasar aquéllos con S_2C o bencina para aprovechar la grasa; tratarlos después con vapor de agua en *autoclaves* a 1,5 atmósferas para disolver la gelatina procedente de la transformación de la oseína, que se aprovecha en la fabricación de *colas*; y, finalmente, se opera con el residuo mineral, como se ha dicho en el caso de la fosforita.

Si las fosforitas tienen mucho hierro, éste, que resulta en estado de fosfato monometálico, se transforma después en fosfato férrico, insoluble a expensas del fosfato monocálcico, con lo que disminuye la cantidad de fosfato soluble, *retrogradándose* así una buena parte del ácido fosfórico disponible, que resulta inservible para la vegetación.

También se emplean como abonos fosfatados los *guanos* naturales, que contienen de 14 a 60 % de fosfato cálcico, y los artificiales hechos con residuos de pesquerías, que contienen de 6 a 8 % de ácido fosfórico. Las *escorias Thomas* de las fábricas de acero por el procedimiento básico Thomas (V. Hierro), contienen un fosfato básico de calcio (14 a 18 %) del que unos 4/5 es soluble en citrato amónico, por lo cual se emplean directamente finamente pulverizadas.

Modernamente se ha intentado fabricar superfosfatos sin SO_4H_2, tratando directamente las fosforitas por SO_2 en presencia del aire, y aunque parece que los resultados han sido satisfactorios, ha resultado difícil competir, por falta de capital, con tan potentes y numerosas instalaciones de superfosfatos hoy existentes. La producción mundial de estos productos excedió en 1913 de 10 millones de toneladas, de las cuales corresponden a España unas 300; no obstante, son importantes

las fábricas existentes en Málaga, Sevilla y Barcelona, hasta el punto, que la importación que en 1913 era de 150.000 toneladas, se redujo en 1916 a 28.000, en 1917 a 12.000 y en 1918 a 11 toneladas.

649. Carbonato cálcico.—CO_3Ca''.—Son muy numerosas las variedades que existen en la naturaleza: cristalizado en romboedros constituye el *espato de Islandia;* en prismas orthorrómbicos forma el *aragonito;* los *mármoles* son carbonato de calcio, coloreado algunas veces por diversas substancias minerales u orgánicas; el *alabastro calcáreo*, la *creta*, las *piedras litográficas*, las *calizas*, etc., son otras tantas variedades de esta sal. Existe en las cenizas de todas las substancias vegetales y en las de casi todos los líquidos y tejidos animales, como la orina, los huesos, los tubérculos cretáceos, etc.

Se presenta unas veces cristalizado e incoloro, y otras amorfo y blanco, sin sabor alguno, de dureza, estructura y densidad muy variables; insoluble en agua, el calor le descompone, desprendiéndose anhídro carbónico y quedando como resíduo óxido de calcio; ya se ha dicho (pág. 27) la importancia que para el estudio de los fenómenos de disociación ha tenido la del carbonato de calcio. Se combina con el ácido carbónico, transformándose en bicarbonato cálcico, que es soluble en agua; pero calentando esta disolución se desprende anhídrido carbónico y se deposita el carbonato cálcico. Lo mismo sucede cuando éste se encuentra disuelto en aguas cargadas de ácido carbónico, merced a presiones superiores a la de la atmósfera, si éstas disminuyen por cualquier 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 hidrocarbonato, y con otros 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 para pulimentar ciertos metales, etc.

650. Silicato cálcico.—SiO_3Ca.—Se le encuentra en la naturaleza anhidro e hidratado, constituyendo el mineral llamado *wollastonita* y otros varios, y en casi todos los silicatos naturales. Preparado por vía húmeda es gelatinoso, blanquecino, se deja atacar por ácido clorhídrico, aún después de calcinado, y es poco fusible. Se prepara tratando la disolución de cloruro cálcico, por otra de un silicato alcalino o combinando directamente la cal con la sílice por vía seca.

Unido a los silicatos alcalinos forma las diferentes especies de vidrio.

Vidrios.—Están constituídos por la mezcla *amorfa* y transparen-

te obtenida por fusión, del silicato sódico o potásico con el silicato cálcico y otros silicatos alcalino-térreos y de metales pesados que por sí sólos no servirían para fabricarles, por la tendencia que tienen a cristalizar: uniendo el silicato cálcico a un silicato alcalino, pierde esta tendencia y se forma un compuesto que no es soluble como aquéllos y que es poco fusible. El agua fría, y más la caliente, actúan sobre el vidrio más de lo que a primera vista puede suponerse, disolviéndose parte del silicato alcalino: basta triturar vidrio en un mortero con agua que tenga unas gotas de una solución alcohólica de *fenolftaleina*, para apreciar rápidamente la coloración roja producida por el álcali libre. Los álcalis libres disuelven al vidrio en gran proporción.

Se conocen varias clases: 1.ª Silicatos de calcio y potasio: es el llamado vidrio de Bohemia, incoloro, muy duro, 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 fabrica fundiendo una mezcla de cuarzo, carbonato potásico y cal viva. 2.ª Silicatos de calcio y sodio: es el que se emplea en la fabricación de vidrios planos para vidrieras y para lunas de espejos; no tiene color, observándose únicamente coloración verdosa en su corte: se le prepara fundiendo reunidos arena fina, carbonato sódico y creta blanca, a cuyas substancias se suele agregar algo de vidrio roto. 3.ª Silicatos de potasio y plomo: muy fusibles y refrangibles; sirven para fabricar el *cristal*, y entre ellos está el *flint-glass*, que se emplea adicionado de ácido bórico y bismuto y en unión del *crownglas* (que no contiene plomo) para la construcción de instrumentos de óptica, en cuya aplicación le van reemplazando vidrios fabricados con boratos y fosfatos, que es con los que están hechos los que sirven para construir las lentes modernas de gran precio, que para sus microscopios construye la casa Zeiss, de Jena. 4.ª Vidrios comunes, entre los que está el más ordinario, que es el vidrio verde con que se fabrican las botellas, debe su color al doble silicato alumínico-ferroso, que contiene; es muy fusible y le atacan fácilmente los ácidos, y hasta el tartrato ácido de potasio que existe en los vinos; se fabrica fundiendo una mezcla de arcilla, de arena ferruginosa, de ceniza y de vidrio roto de todas clases. 5.ª Vidrios blancos opacos o traslúcidos, que se obtienen por adición de sulfato bárico o fosfato tricálcico, etc. 6.ª Vidrios colorados, por adición de diversos óxidos: amarillos, por los de Sb, Fe, V etc.; rojos, por los de Au, Cu, Se; verdes, por el Cu, Cr; azules por el Co, etc. 7.ª Vidrio de cuarzo puro, o mejor de sílice pura, pues el cuarzo es cristalizado y al fundirse constituye una variedad amorfa vítrea; se obtiene fundiendo el cuarzo entre 1800 y 2000° para que tenga la fluidez necesaria para poder ser soplado: los objetos fabricados con vidrio de cuarzo pueden introducirse en agua fría aun estando candentes sin que se rompan por su escasísima dilatación (**465**).

Fabricación del vidrio.—Las materias primas que se emplean en esta industria son: 1.° Sílice (cuarzo, pedernal o arena silícea, sin hierro si ha de servir para vidrios incoloros); 2.° Alcalis (CO_3K_2, ceni-

zas vegetales, CO_3Na_2 usados antiguamente; hoy se emplea el SO_4Na_2, que queda como residuo en diversas industrias, mezclado con algo de carbón); 3.° Cal (carbonato; mármol para los vidrios finos; suele añadirse algo de fluoruro como fundente); 4.° Minio (Pb_3O_4) que no contenga cobre ni estaño; 5.° Algunos silicatos naturales (pomez, basaltos, lavas, etc.) y desperdicios de vidrio; 6.° Materias descolorantes (bióxido de manganeso, óxidos de níquel, arsénico o antimonio); 7.° Sustancias diversas; como óxidos de bario, para vidrios prensados; de cinc que aumenta la resistencia mecánica y química disminuyendo la dispersión (vidrios de óptica); de magnesio, o aluminio que varían la fusibilidad; ácido bórico que aumenta el índice de refracción y la dureza, etc. Estos materiales se pulverizan finamente y se mezclan en las proporciones debidas; algunos de los materiales se someten a una calcinación previa, que produce un principio de combinación: la masa aún caliente se introduce en crisoles de barro refractario, cuya forma varía y éstos, en hornos especiales, de gas por lo general en la actualidad, en los que se llega a temperaturas próximas a los 1000°; se funde la masa poco a poco y se van separando las substancias extrañas que producen una especie de espuma en la superficie; transcurridas cinco a seis horas, el vidrio fundido está bien líquido y afinado; si acaso tiene color 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 ésta del crisol para trabajarla, bien por medio del soplo, bien en moldes, o por ambos medios a la vez, que es lo que generalmente se hace. Los objetos fabricados se introducen en hornos calentados al rojo obscuro (recocido), dejándoles enfriar lentamente, pues si se les enfriase bruscamente se templarían, y si bien es cierto que el *vidrio templado* tiene mayor resistencia para dejarse romper por los choques, al romperse se reduce a fragmentos muy pequeños, casi a polvo, debido a que el enfriamiento rápido de las partes exteriores 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 *lágrimas batávicas*, que se producen haciendo caer en agua fría gotas de vidrio fundido; en cuanto se rompe la punta de una de dichas lágrimas, toda la masa se reduce a fragmentos muy pequeños.

651. Caracteres de las sales de calcio.—Son generalmente incoloras, de sabor picante ligeramente amargo; la mayor parte insolubles en agua; sus principales reactivos son los siguientes:

Acido clorhídrico, ácido sulfhídrico, sulfuro amónico: no dan precipitado.

Carbonatos alcalinos: precipitado blanco pulverulento de carbonáto cálcico.

Acido sulfúrico y sulfatos solubles: precipitado blanco de sulfato cálcico, en las disoluciones concentradas, no en las diluídas, si no se agrega alcohol.

Oxalato amónico: precipitado blanco de oxalato cálcico, insoluble en agua y en ácido acético, soluble en los ácidos minerales.

Llama del alcohol: color amarillo rojizo.

Espectroscopio: varias rayas verdes y anaranjadas (véase lámina A).

ESTRONCIO. — Sr = 87,63.

652. Estroncio y sus compuestos más importantes.— Este metal, aislado por Davy (1808), y obtenido después por Mathiessen y Franz, no existe libre en la naturaleza, y sus compuestos son menos abundantes que los del calcio y bario, es amarillo pálido, más duro que el plomo, dúctil, maleable y 2,4 más denso que el agua. Sus compuestos son muy análogos a los de calcio y bario. Se obtiene por la electrolisis de su cloruro fundido o tratando una disolución saturada de éste por la amalgama de sodio y descomponiendo la amalgama de estroncio que se forma en atmósferas de hidrógeno.

El *cloruro de estroncio* (Cl_2Sr) cristaliza en agujas largas con 3 moléculas de agua; es muy soluble en ésta y delicuescente, algo soluble en alcohol e insoluble en el ácido clorhídrico. Se prepara tratando el sulfuro o el carbonato estróncicos por ácido clorhídrico.

El *bromuro estróncico* (Br_2Sr) se emplea hoy en Medicina lo mismo que el *yoduro* (I_2Sr) en sustitución de los bromuros y yoduros de sodio y potasio.

El *óxido estróncico* o *estronciana* (SrO), descubierto por Crawford (1790), forma un *hidrato* [$Sr(OH)_2$]; se conoce además un *bióxido de estroncio* (SrO_2); todos tres son poco importantes. El *sulfato de estroncio* presenta una fosforescencia verde muy notable cuando ha estado sometido a la acción de los rayos solares.

El *sulfato estróncico* (*celestina*) (SO_4Sr) Se encuentra en las solfataras de Sicilia, y acompañando al yeso, cristaliza en prismas orthorrómbicos, y otras veces es amorfo, incoloro o blanco, bastante denso (3,7), muy poco soluble en agua y menos en la acidulada. Se prepara precipitando una sal de estroncio por ácido sulfúrico o un sulfato soluble, y se emplea para diferenciar las sales báricas que precipitan por su disolución de las estróncicas que no precipitan.

El *nitrato de estroncio* [$(NO_3)_2Sr$] cristaliza en prismas con 4 moléculas de agua o en octaedros regulares; es incoloro, soluble en agua, eflorescente y se descompone por el calor, dejando como residuo la estronciana. Se prepara tratando el carbonato de estroncio por ácido nítrico diluído en agua. Se emplea en la pirotecnia para los fuegos llamados bengalas.

El *carbonato de estroncio* (CO_3Sr) existe en Escocia, cerca del cabo Stroncian (*estroncianita*) y en algunas aguas; es isomorfo con el aragonito, insoluble en agua, soluble en la que contiene anhidrido carbónico y se descompone difícilmente por el calor. Se prepara tratando una sal de estronciana por un carbonato soluble.

653. Caracteres de las sales de estroncio.—Sus principales reactivos son los siguientes:

Acidos clorhídrico y sulfhídrico y sulfuro amónico: no precipitan.

Carbonatos alcalinos: precipitado blanco de carbonato de estroncio.

Acido hidrofluosilícico: no dan precipitado.

Cromatos solubles: id., id., si las disoluciones no están muy concentradas.

Llama del alcohol: coloración roja purpúrea.

Espectroscopio: varias rayas rojas y anaranjadas y una azul.

BARIO.—Ba = 136,37 (137).

654. Historia y estado en la naturaleza.—Aislado por Davy (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)*.

655. Propiedades y preparación.—Es blanco argentino, fusible al rojo; se oxida rápidamente, ardiendo con llama verde, y descompone el agua a la temperatura ordinaria. Se prepara por la electrólisis del cloruro bárico fundido en un crisol (fig. 113, pág. 281), empleando como reóforo positivo una barra de carbón de retortas y como negativo una varilla de hierro.

656. Cloruro bárico.—Cl_2Ba.—Cristaliza en láminas exagonales transparentes, que contienen dos moléculas de agua ($Cl_2Ba,2H_2O$), incoloro, de sabor acre desagradable, soluble en agua, más en la caliente, muy poco en alcohol y en el agua acidulada con ácido clorhídrico; por el calor pierde las dos moléculas de agua de cristalización, después se funde sin descomponerse; es poco volátil y bastante venenoso. Se prepara tratando el sulfuro o el carbonato bárico por ácido clorhídrico y haciéndole cristalizar de la disolución.

Se usa como reactivo, sobre todo del ácido sulfúrico y de los sulfatos solubles.

657. Protóxido de bario o barita e hidróxido de bario.—BaO.—Descubierto en 1774 por Scheele; sólido, amorfo, de aspecto térreo y esponjoso, blanco algo agrisado, sabor cáustico, su densidad es 4,73, por lo que se le llamó *tierra pesada*, densidad que comunica a sus compuestos. Se funde por el calor del soplete oxhídrico, y mejor aún en el horno eléctrico, formándose por enfriamiento una masa cristalina; se volatiliza con facilidad en dicho horno, pero no se descompone; tiene reacción alcalina y es muy venenoso. A la temperatura del rojo obscuro absorbe el oxígeno y se transforma en bióxido de bario (pág. 140); con los hidrácidos forma las sales haloideas 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 combina con ella, desarrollando 17,6 calorías, y si la cantidad de agua es poca, llega a ponerse la masa incandescente, formándose el *hidróxido de bario* $[Ba(OH)'_2]$ blanco, soluble en agua (*agua de barita*), con la que forma un compuesto cristalizable que contiene ocho moléculas de aquélla ($BaO_2H_2,8H_2O$); este hidrato absorbe el anhídrido carbónico para formar carbonato bárico insoluble, por lo que es preciso preservarle, así como a la barita, del contacto del aire.

Se prepara la barita calcinando el nitrato de bario al rojo vivo, en retorta de porcelana: $(NO_3)_2Ba = BaO + 2NO_2 + O$.

El hidróxido se obtiene tratando la barita anhidra por agua o hirviendo una disolución concentrada de sulfuro de bario con óxido cúprico y agua; se forma sulfuro de cobre insoluble e hidrato bárico disuelto, que cristaliza por enfriamiento: $BaS + CuO + H_2O = SCu + BaO_2H_2$.

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 filtra, y por enfriamiento cristaliza el hidróxido bárico. Es muy usado como reactivo en los laboratorios.

658. Bióxido de bario.—BaO_2.—Sólido, amorfo, de aspecto térreo, esponjoso, color agrisado, insoluble en agua, en la cual se deslíe, combinándose después con ella, sin desarrollo apreciable de calor, formando un hidrato pulverulento de la fórmula $BaO_2.H_2O$; se descompone por la acción del calor, desprendiendo un átomo de oxígeno (pág. 141) y produciéndose luz verde intensa; con el ácido clorhídrico produce agua oxigenada (**183**) y con el sulfúrico oxígeno ozonizado (pág. 145). Para prepararle se trata el bióxido impuro, que se obtiene calentando la barita al rojo obscuro en el aire, por ácido nítrico diluído en agua; se filtra para separar lo insoluble y al líquido se le añade agua de barita, que precipita todo el bióxido de bario en estado de hidrato, acompañando a las primeras porciones que se precipitan las impurezas (óxidos de hierro y de aluminio, sílice, etc.) El bióxido que se precipita después es puro; se le recoge en filtro y lava; su composición es constante ($BaO_2 8H_2O$.) Se emplea para la obtención del oxígeno y del agua oxigenada.

659. Sulfuro de bario.—SBa.—Es sólido, de color agrisado claro, soluble en agua, de cuya disolución cristaliza en láminas exagonales blancas y sedosas, un cuerpo cuya composición no es constante, pues está formado por una mezcla de sulfuro, de sulfhidrato y de hidrato de bario; esta disolución se altera en contacto del aire, tomando color amarillo, porque se forma algo de polisulfuro; el sulfuro de bario

es infusible, y calentado en contacto del aire absorbe el oxígeno transformándose en sulfato.

Se prepara reduciendo el sulfato por el carbón o por el hierro en crisol de barro ($SO_4Ba + 4C = 4CO + SBa$) o dirigiendo una corriente de ácido sulfhídrico sobre barita al rojo.

Se emplea para preparar muchos compuestos de bario, como el cloruro, el hidrato y el nitrato; para precipitar el As del SO_4H_2 destinado a los acumuladores y para vulcanizar el caucho.

660. Clorato de bario.—$(ClO_3)_2Ba$.—Cristaliza en prismas romboidales oblicuos; es blanco, soluble en agua, más en la caliente; el calor le descompone en oxígeno y cloruro. Se prepara neutralizando el ácido clórico por agua de barita.

Sirve para preparar muchos cloratos por doble descomposición con los sulfatos solubles.

661. Sulfato bárico.—SO_4Ba.—Es muy abundante en la naturaleza (*baritina, espato pesado*); cristaliza en prismas rectos romboidales, transparentes ú opacos; otras veces es amorfo y pulverulento, incoloro o blanco, muy denso (4,5) y muy duro; insoluble en agua y en los ácidos (el sulfúrico concentrado disuelve una pequeña cantidad); muy poco fusible y el calor no le altera; el carbón le reduce a temperatura elevada, convirtiéndole en sulfuro (**659**); los carbonatos potásico o sódico le transforman por el calor en carbonato bárico y sulfato alcalino. Se prepara precipitando un compuesto soluble de bario por ácido sulfúrico o un sulfato soluble.

Sirve en análisis química para determinar cualitativa y cuantitativamente el ácido sulfúrico y la barita; se prepara industrialmente en grandes cantidades para la fabricación de papeles pintados y de ciertos cartones; en la pintura se le emplea como *blanco fijo*.

662. Nitrato bárico.—$(NO_3)_2Ba''$—Cristaliza en octaedros regulares transparentes u opacos; incoloro o blanco; de sabor amargo; bastante denso; soluble en agua, más en la caliente; insoluble en el ácido nítrico concentrado; se funde por el calor, y después se descompone, desprendiendo oxígeno y vapores nitrosos (**657**) y dejando como residuo protóxido de bario; es venenoso.

Se prepara tratando el sulfuro o el carbonato báricos por ácido nítrico diluído en agua; se desprende hidrógeno sulfurado o anhídrido carbónico, y el nitrato queda en disolución, que concentrada cristaliza.

Se emplea como reactivo y para preparar la barita.

663. Carbonato de bario.—CO_3Ba''.—Se le encuentra en bastante cantidad en Inglaterra (*witherita*); cristaliza en prismas rectos romboidales, siendo isomorfo con el aragonito (carbonato de calcio); otras veces se presenta amorfo; es blanco, bastante denso, insoluble

en agua; se funde al rojo y se descompone difícilmente por el calor, a no serque 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 para preparar algunos compuestos de bario y en la fabricación de esmaltes.

664. Caracteres de las sales de bario.—Son casi todas incoloras, de sabor salado ligeramente acre y venenosas las solubles; sus principales reactivos son los siguientes:

Acido clorhídrico y sulfhídrico y sulfuro amónico: no precipitan.
Carbonatos alcalinos: precipitado blanco de carbonato bárico.
Acido sulfúrico y sulfatos solubles: precipitado blanco pulverulento, muy denso, insoluble en los ácidos.
Acido hidrofluosilícico: precipitado blanco.
Cromatos solubles: precipitado amarillo de cromato bárico.
Llama de alcohol: color amarillo verdoso.
Espectroscopio: rayas amarillas y verdosas.

RADIO.—Rd = 226,4.

665. Historia.—Fué descubierto en 1900 por los esposos *Curie*, pero no no ha sido aislado hasta 1910, en que *Mme. Curie* y *A. Debiérne* consiguieron obtenerlo por primera vez en estado de pureza; en la misma fecha fué aislado también por *Ebler*. Su nombre es debido a la propiedad de emitir radiaciones.

666. Estado en la naturaleza —No se encuentra libre, pero son varias las especies mineralógicas que le contienen, en pequeñísima proporción, asociado generalmente al *uranio*, *bario* y *plomo;* tales son, entre otras, la *carnotita*, la *thorita* y la *pechblenda*; entre los principales yacimientos se encuentran *Paradox*, en el Colorado (E. U), *Joachimstal* (Bohemia) y *Guarda* (Portugal).

667. Propiedades y preparación.—*Mme. Curie* y *Mr. Debierne* sometieron a la electrolisis una disolución de 0,106 g. de cloruro de radio puro, empleando un ánodo de platino iridiado y un cátodo de mercurio; en estas condiciones se obtiene la amalgama de radio, que es líquida; ésta descompone el agua y se altera en el aire con mucha facilidad; se deseca en una navecilla de hierro colocada en un tubo de cuarzo, donde se hace el vacío, y después se destila en corriente de hidrógeno puro.

A unos 270° empieza a destilar el mercurio, y a una temperatura un poco superior la amalgama se solidifica; hacia los 700° cesa el desprendimiento de mercurio y queda un residuo *blanco brillante*, que *funde* súbitamente *a 700°* y que no es otra cosa que el radio puro.

Ebler, le aisló casi al mismo tiempo que Mme. Curie, calentando el nitruro $(N_3)_2Rd$.

Este elemento en contacto del aire se ennegrece rápidamente por la formación probable de un *nitruro;* descompone enérgicamente el agua, quedando disuelto en gran parte, lo que prueba que su *óxido* es algo soluble; finalmente, posee la propiedad característica suya, y que transmite a sus compuestos, de ser fuertemente *radiactivo.* (1)

Sales de radio.—Las hasta hoy conocidas son sólidas, cristalizables, blancas, de olor a ozono, debido a la transformación constante en este cuerpo del oxígeno del aire con que están en contacto; solubles en agua, aunque menos que las de bario, y son fuertemente *radiactivas.* La propiedad que con tal palabra se expresa es la de *desprender continuamente calor, ser espontáneamente luminosas en la obscuridad y emitir un conjunto de radiaciones obscuras que atraviesan los cuerpos sólidos y opacos; impresionar a través de éstos las placas fotográficas; provocar la fosforescencia de ciertas substancias* (platinocianuro de bario, por ejemplo), *y hacer a los gases buenos conductores de la electricidad* (ionización), por lo que descargan los electroscopios previamente electrizados (V. pág. 47.)

Las sales de radio transforman el fósforo blanco, en fósforo rojo; reducen el ácido nítrico y a algunas sales de plata; provocan coloraciones variadas en diferentes vidrios y sales alcalinas; irritan la piel y tienen un considerable poder bactericida.

Las más estudiadas son: el cloruro $Cl_2Rd,2H_2O$, el bromuro $Br_2Rd,2H_2O$, sulfato, nitrato y carbonato. Para llegar a ellas partiendo de los minerales que contienen este cuerpo en cuestión se procede del modo descrito en el párrafo siguiente:

668. Extracción.—Se utilizan con este fin los *residuos* de la extracción industrial del *uranio* (V. este metal); hállanse constituídos éstos por sulfatos de varios metales pesados, entre ellos los de bario y radio, óxidos de aluminio y hierro, sílice y algunos otros sulfatos menos abundantes.

Por la acción de la sosa cáustica carbonatada, se transforman dichos sulfatos en carbonatos, se disuelven éstos en ácido clorhídrico y la solución ácida de los cloruros resultantes, se somete a la acción de una corriente de ácido sulfhídrico, para separar los metales pesados precipitables por este reactivo en las condiciones dichas; el líquido que resulta se trata por amoníaco que separa otra porción de metales al estado de hidratos y, por último, un carbonato alcalino precipita

(1) Al final del estudio de los metales, después de tratar del Uranio se incluye un apéndice referente a las *transformaciones* que experimentan los elementos radiactivos.

los metales alcalino-térreos al estado de carbonatos, entre los que va el de radio; estos carbonatos se redisuelven en ácido clorhídrico y se repiten las operaciones anteriores; al final de este segundo tratamiento se obtiene un carbonato bárico-radífero que, transformado en cloruro, permite obtener por cristalizaciones fraccionadas el *cloruro de radio puro;* éste puede ser transformado de nuevo en carbonato y después por un ácido conveniente convertirse en la sal que le corresponda.

Las diferentes fracciones que se obtienen durante la serie de operaciones relatadas, se examinan con el *electroscopio* que es el reactivo más sensible que para el radio se conoce, y el que sirve de guía, por tanto, en la separación de sus compuestos.

Una tonelada de la primera materia que se emplea en la extracción da lugar aproximadamente a 0,1 gramo de *bromuro de radio*, y requiere el empleo de 5 toneladas de productos químicos y más de 50.000 litros de agua; estos datos dan una idea de las dificultades que es necesario vencer en esta operación y explica el altísimo precio que alcanzan actualmente estos compuestos.

Muchos de los preparados de radio que se hallan en el comercio, no son más que *cloruro bárico* con indicios de cloruro de radio y cuestan de 25 a 30 pesetas el gramo; el bromuro de bario, con 10 % de bromuro de radio, se vende a 1.000 pesetas el gramo; el bromuro de radio costaba antes de la guerra más de 30.000 pesetas gramo. Existen *muestras tipo* para comprobar los preparados de radio, establecidas por un Comité Internacional.

Los preparados de radio se conservan en recipientes de vidrio, rodeados de gruesas envolturas de plomo; se ha comprobado que bastan seis capas de seda inpregnadas de fosfatos de plomo y estaño para retener las radiaciones del radio.

669. Caracteres analíticos.—Las sales de radio, son, en general, más insolubles que las de bario; son blancas, pero se vuelven amarillas lentamente y de una manera más rápida en presencia del bario; comunican a la llama del quemador Bunsen una coloración *carmín* intensa, cuyo espectro se compone de dos fuertes bandas anaranjadas, y una raya violada, también de gran intensidad; descargan los electroscopios previamente electrizados y poseen todos los caracteres ya indicados de las substancias *radiactivas*.

670. Aplicaciones.—Se han propuesto innumerables aplicaciones de las sales de radio, no siempre bien comprobadas; entre las más salientes figuran las medicinales referentes a la prodigiosa curación del *lupus*, del cáncer en algunos casos, de la anemia y de ciertos tumores epitaliales, y enfermedades de la piel; se han señalado algunas acciones fertilizantes y antiparasitarias de interés en agricultura; industrialmente, para impedir la electrización de máquinas y tejidos, especialmente en la manufactura de sedas, para preparar pastas y barnices fosforescentes, etc.

PLOMO.—Pb = 207,10.

671. Estado en la naturaleza.—Fué conocido ya por los antiguos y dedicado a Saturno; no se le ha hallado libre; el mineral de plomo más abundante es el sulfuro (*galena*); además se le encuentra en estado de cloruro, de sulfato, (*anglesita*), de carbonato (*cerusita*), de cromato (*crocoita*), molibdato (*wulfenita*), etc.; se le ha hallado, aunque accidentalmente, y en cantidad muy pequeña, en la sangre, en el hígado y en otros órganos, ingerido con los alimentos.

672. Propiedades físicas.—Cristaliza en octaedros regulares, pero comunmente se presenta en masas de color azulado, con mucho brillo en los cortes recientes; desarrolla un olor especial, poco intenso cuando se le frota; es muy denso (11,36), bastante blando para dejarse rayar por la uña, y mancha el papel; muy poco tenaz, no se deja extender en hilos delgados, pero sí, en láminas; conduce mal el calor y la electricidad; se funde a 325°, al rojo emite vapores, y se le puede destilar al rojo blanco; a esto se deben las pérdidas que se observan en la metalurgia del plomo.

673. Propiedades químicas.—Funciona como bivalente y como tetravalente. No descompone el agua sino débilmente y a temperatura muy elevada, no haciéndolo a 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 oxígeno del aire, le absorbe y se transforma en un polvo amarillo llamado *masicot*, pero no arde. Muchos metaloides se combinan directamente con el plomo, y forma, con algunos metales, aleaciones interesantes; los ácidos débiles o los enérgicos diluídos, 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, y aun concentrar aquél en calderas de plomo hasta cierto grado, pasado el cual las ataca; en presencia de los ácidos débiles o diluídos, 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 carbono plúmbicos, y como el hidrato es algo soluble, el agua adquiere propiedades tóxicas; pero si lleva en disolución algunas sales cálcicas (sulfato o bicarbonato), como les sucede a las de los ríos y de todos los manantiales, no disuelven nada de plomo y no hay inconveniente en que circulen por tubos de este metal, sobre todo si están llenos completamente de agua; la presencia de nitratos, en especial de nitrato amónico, favorece la disolución del plomo y contribuye a que el agua se haga tóxica.

674. Extracción.—El plomo se extrae algunas veces del carbonato, reduciéndole por el carbón; se desprende óxido 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 a temperatura elevada el sulfuro de plomo, formándose sulfuro de hierro, quedando el plomo libre ($SPb + Fe = SFe + Pb$); la operación se practica en hornos llamados de manga.

El de *reacción* consiste en tostar previamente la galena para que una parte de ella se transforme en óxido y sulfato plúmbicos, desprendiéndose gas sulfuroso:

$$2SPb + O_7 = PbO + SO_4Pb + SO_2$$

Calentando el óxido y el sulfato de plomo con el sulfuro no descompuesto, reacciona sobre él, produciendo gas sulfuroso que se desprende, y el plomo queda libre (*plomo de obra*):

$$SO_4Pb + 2PbO + 2SPb = 3SO_2 + 5Pb.$$

Estas operaciones se practican en hornos de reverbero.

Generalmente las galenas contienen sulfuro de plata, por lo cual los plomos que de ellas se extraen suelen ser más o menos argentíferos; ya se dijo (copelación) cómo se beneficia la plata de estos plomos.

675. Obtención del plomo puro.—El plomo obtenido en la industria suele contener cinc, estaño, hierro, cobre y plata, y algunas veces azufre, arsénico y antimonio; para tenerle puro 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 plomo muy puro. En grandes cantidades el plomo bruto se refina por *licuación* y *oxidación*, eliminando la costra oxidada de la superficie; también se han propuesto métodos electrolíticos.

676. Aplicaciones.—Se emplea solo y aleado 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 e industrias (fábricación del ácido sulfúrico), acumuladores, industria del albayalde, otras veces en forma de tubos para la conducción de las aguas, del gas del alumbrado, etc.; se emplea también para fabricar los perdigones, siendo preciso agregarle unas milésimas de arsénico (**285**) para que resulten perfectamente esféricos. La producción mundial excede de un millón de toneladas anuales, ocupando en ella España el tercer lugar.

677. 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 caracteres de imprenta; con el estaño las llamadas soldaduras de plomeros y hojalateros; con el bismuto y el estaño aleaciones fusibles a baja temperatura (página 354); también las forma con el potasio, con el sodio, etc.

678. Bicloruro de plomo.—Cl_2Pb.—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 poco soluble en agua fría y algo más en la caliente, soluble en el ácido clorhídrico concentrado, pero insoluble en el diluído y en el alcohol; se disuelve en el hiposulfito sódico; se funde antes del rojo y por enfriamiento se transforma en masas de aspecto córneo (*plomo córneo*); entre 860° y 1000° se volatiliza; se combina con otros cloruros para formar cloruros dobles.

Se prepara disolviendo el óxido de plomo (litargirio) en ácido clorhídrico, cristaliza por enfriamiento; también se le obtiene precipitando una sal soluble de plomo por ácido clorhídrico o por un cloruro soluble.

679. Tetracloruro de plomo.—Cl_4Pb.—Es muy oxidante y clorurante por la facilidad con que cede la mitad de su cloro; el agua le transforma en ácido clorhídrico y en bióxido de plomo. Se prepara haciendo actuar el gas cloro sobre bicloruro de plomo en suspensión en ácido clorhídrico o en las disoluciones de algunos cloruros, como el de sodio; también se forma atacando el bióxido de plomo por ácido clorhídrico concentrado, y a temperatura baja.

680. Yoduro de plomo.—I_2Pb.—Cristaliza en láminas exagonales de color amarillo de oro; otras veces se presenta en masas amorfas amarillas, muy poco soluble en agua fría, algo más en la caliente; se funde y al rojo se volatiliza sin descomponerse; la luz le descompone cuando está húmedo; calentado en el aire se descompone, desprendiendo yodo; se disuelve en las disoluciones de cloruro amónico, de los yoduros alcalinos y de hiposulfito sódico.

Se prepara precipitando la disolución de una sal de plomo por la de un yoduro alcalino. Se emplea en Medicina y en la pintura.

681. Oxidos de plomo.—El plomo forma varios compuestos con el oxígeno, un *suboxido* (Pb_2O) que se produce por la oxidación del plomo en el aire a la temperatura ordinaria o calcinando el oxalato de plomo, y que tratado por los ácidos, se desdobla en protóxido y plomo metálico; un *protóxido* (PbO), un *bioxido* (PbO_2), y un óxido intermedio llamado *minio* ($Pb_3O_4 = PbO_2 + 2PbO$).

682. Monóxido de plomo (*masicot*).—PbO.—Es un polvo amorfo, amarillo, muy denso; apenas se disuelve en agua, pero es bastante soluble en agua azucarada; funde al rojo, y por enfriamiento cristaliza dando escamas de color amarillo rojizo (*litargirio*); a mayor temperatura hierve y se volatiliza; los cuerpos reductores, como el hidrógeno, el carbón, etc., le descomponen a temperatura elevada, dejando el plomo libre; los oxidantes como el oxígeno, le transforman en bióxido o en minio; por eso, cuando se le calienta en el aire, absorbe el oxígeno y va adquiriendo el color rojo propio del minio; los ácidos le disuelven para formar las sales plúmbicas correspondientes, y con alguno, como el silícico, se combina a temperatura elevada y forma compuestos muy fusibles; a esto se debe la facilidad con que este cuerpo agujerea los crisoles de barro y de porcelana cuando se funde en ellos; los hidrato potásico y sódico le disuelven, y de estas disoluciones puede depositarse en cristales octaédricos amarillos o rojizos,

El protóxido de plomo se prepara por la acción del aire sobre el plomo fundido, o por la calcinación del nitrato o del carbonato plúmbicos.

Sirve para la preparación de muchos emplastos, para hacer secante el aceite de linaza, para la fabricación del acetato y del carbonato de plomo, etc.

El *hidróxido plúmbico* [$Pb(OH)_2$] se produce cuando se trata una sal de plomo por un álcali, en forma de un precipitado blanco, poco soluble en agua, a la que comunica ligera reacción alcalina; se disuelve fácilmente en las lejías de potasa y de sosa, y en el agua de cal o en la de barita, formándose compuestos que se llaman *plumbitos*, en los que 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 París, de Verona*, etc.

683. Bióxido de plomo (*anhidrido plúmbico*).—PbO_2. Existe en la naturaleza (*plattnerita*) cristalizado en prismas; cristaliza también en láminas exagonales; generalmente se presenta en polvo amorfo de color de *pulga;* el calor le transforma en protóxido, desprendiéndose la mitad de su oxígeno. Se le puede considerar como el anhidrido del ácido plúmbico, de análoga composición que el carbónico CO_3H_2 y que el silícico SiO_3H_2, puesto que se combina con las bases formando *plumbatos*, como el de potasio ($PbO_3K_2,3H_2O$), que cristaliza en cubos incoloros; aquí ac-

túa por lo tanto el plomo como tetravalente. El bióxido de plomo es oxidante enérgico, y como tal se le utiliza en algunas reacciones; triturado con un poco de azufre produce la combustión de éste; tratado por ácido clorhídrico, desprende cloro y se forma cloruro de plomo; puede en algunas circunstancias producirse tetracloruro de plomo (**679**); absorbe el gas sulfuroso para formar sulfato de plomo:

$$SO_2 + PbO_2 = SO_4Pb.$$

Se obtiene el bióxido cristalizado, fundiendo el minio o el litargirio con $^1/_4$ de su peso de clorato potásico: tratando el minio por ácido nítrico se forma nitrato de plomo, y el bióxido queda libre:

$$PbO_2, 2PbO + 4NO_3H = 2[(NO_3)_2Pb] + 2H_2O + PbO_2.$$

se prepara también por la acción del cloro o de un hipoclorito sobre las disoluciones alcalinas de protóxido de plomo.

Se emplea como reactivo; en la fabricación de las cerillas fosfóricas y en la de acumuladores eléctricos.

684. Minio.—$Pb_3O_4 = PbO_2, 2PbO = PbO_4Pb_2$.—Prácticamente está constituído 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 puede cristalizar, generalmente se presenta en polvo de color rojo escarlata y anaranjado, muy denso; el calor le descompone en protóxido de plomo y oxígeno; la luz le reduce cuando está expuesto a su acción durante mucho tiempo. Los oxácidos le descomponen, formando con el protóxido la sal correspondiente y dejando el bióxido libre (**683**); debe ser considerado, por tanto, en realidad, como una sal PbO_4Pb_2 del ácido ortoplúmbico $Pb(OH)_4$, en que un átomo de Pb es tetravalente y los otros dos divalentes.

Se prepara por la acción del oxígeno del aire sobre el masicot; a temperaturas que no excedan 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 vía húmeda, tratando la disolución de plumbato potásico por otra de plumbito potásico (Fremy).

Se emplea en la fabricación del lacre, como materia colorante, en la del cristal, en la de ciertos esmaltes y mastics, en las pinturas preservatrices del hierro contra la herrumbre, etc.

685. Sulfuro de plomo (*galena*).—SPb.—Cristaliza en cubos de color gris azulado y con brillo metálico; otras veces se presenta en polvo amorfo, negro y sin brillo; es muy denso, fusible al rojo y algo volátil a mayor temperatura; los oxidantes, como el oxígeno, el agua oxigenada (**185**), el ácido nítrico, etc., le convierten en sulfato de plomo; el ácido clorhídrico concentrado y ca-

liente le transforma en cloruro, desprendiéndose gas sulfhídrico; muchos metales le reducen.

Se prepara el amorfo dirigiendo hidrógeno sulfurado sobre una disolución de un compuesto de plomo. Se obtiene la galena artificial haciendo actuar los vapores de cloruro de plomo sobre el gas sulfhídrico.

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, *alcohol de alfareros* extendida sobre la superficie de éstas, cuando se las cuece, forma un silicato fusible, que las barniza, cuyo barniz o vidriado es atacado por líquidos ácidos, como el vinagre, formándose compuestos de plomo, venenosos, por cuya razón no se deben emplear dichas vasijas para conservar aquellos líquidos.

686. Sulfato de plomo.—SO_4Pb.—Se le encuentra en la naturaleza (*anglesita*), en cristales isomorfos con los del sulfato bárico. Es un polvo blanco, muy denso; el calor le funde sin descomponerle; los reductores, como el carbón, le transforman en sulfuro, en metal o 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 ácido sulfúrico o 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.

687. Nitrato de plomo.—$(NO_3)_2Pb''$.—Cristaliza en octaedros regulares, transparentes e incoloros cuando se depositan en un líquido ácido, opacos y blancos cuando proceden de un líquido neutro; bastante denso, soluble en agua, más en la caliente, insoluble en el ácido nítrico; decrepita echado sobre carbones encendidos, y el calor le descompone en óxido de plomo, oxígeno y peróxido de nitrógeno (**318**); se combina con el óxido de plomo, formando varios *nitratos básicos*, que son poco solubles en agua, análogos a los que forma el bismuto; por la acción del plomo se transforma en nitrato básico o en una mezcla de nitrato y de nitrito, o en nitrito plúmbico, según las proporciones en que actúen el plomo y la temperatura. Se prepara disolviendo el plomo, su protóxido o su carbonato, en ácido nítrico.

Se emplea para impregnar la yesca y algunas mechas, a fin de hacerlas más combustibles, y en tintorería como mordiente.

688. Carbonato de plomo.—CO_3Pb''.— 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 agua, se disuelve algo en la que contiene ácido carbónico; el calor le descompone en anhídrido carbónico y óxido de plomo; se combina con el hidrato plúmbico formando varios carbonatos básicos o *hidrocarbonatos*, $Pb < \begin{matrix} CO_3\text{-}PbOH \\ CO_3\text{-}PbOH \end{matrix}$ que son los que constituyen el producto industrial conocido con los nombres de *cerusa, blanco de plomo, albayalde*, etc. Se obtiene el carbonato de plomo por doble descomposición entre una sal de plomo y un carbonato alcalino.

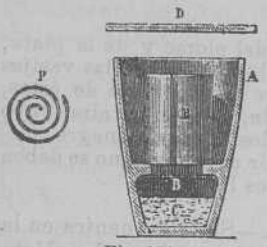


Fig. 124. Fabricación de la cerusa.

La cerusa se prepara industrialmente por varios procedimientos, como el *holandés*, el de *Clichy* y el *inglés*.

Procedimiento holandés.—Consiste en introducir láminas de plomo, arrolladas en espiral P, en vasijas de barro vidriado A (figura 124), que tienen cerca del fondo un reborde B para sostener aquéllas, y en las que se pone vinagre C; dichas vasijas se cubren con discos de plomo D, que las cierran incompletamente. Algunas veces se emplea el plomo en forma de rejillas, a fin de que presente mayor superficie; se las coloca entre estiércol, formando capas alternadas, en recintos (figura 125), donde circule libremente el aire; por la temperatura que se desarrolla en la fermentación del estiércol, se volatiliza 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.

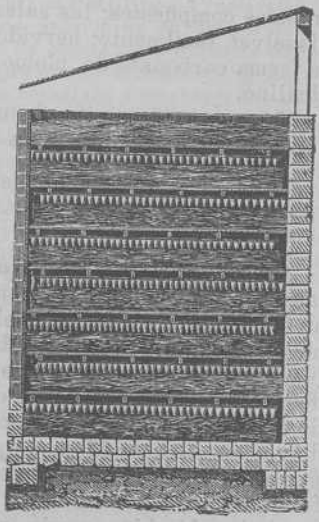


Fig. 125.—Fabricación de la cerusa.

Procedimiento de Clichy.—Fué ideado por Thenard (1801), y está fundado en hacer llegar anhídrido

carbónico procedente de la combustión del carbón o de la calcinación de la creta, a disoluciones de acetato triplúmbico, para que se precipite carbonato de plomo, quedando en disolución acetato neutro, con el que se hace digerir litargirio para transformarle nuevamente en acetato tribásico, que a su vez dará nueva cantidad de carbonato; de suerte que en el último término procede éste del litargirio y del ácido carbónico, no sirviendo el acetato neutro más 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 más que una variante del anterior, y consiste en hacer llegar el anhídrido carbónico sobre litargirio triturado con 1 % de acetato de plomo disuelto en agua.

Se emplea en Medicina y en la pintura; pero por ennegrecerse fácilmente ha sido sustituído por el *litopón* (V. sulfuro de cinc).

689. Silicato de plomo.—El óxido plúmbico se combina con la sílice a temperatura elevada, formándose silicatos de plomo de composición dudosa. Forman masas vítreas, incoloras si la sílice está en mayor cantidad que el óxido de plomo, o de color algo obscuro si hay mayor cantidad de éste; tanto más fusible cuanto más plomo contienen. Se combina con otros silicatos, sobre todo con los alcalinos, formando con el potasio el vidrio de base de plomo, o sea el *cristal*.

Cristal.—Es un silicato doble de plomo y de potasio, que se obtiene fundiendo una mezcla de sílice (arena fina), minio y carbonato potásico: variando las proporciones de estas substancias, se obtienen las diversas clases de cristales, como el *flint-glas*, empleado para la construcción de lentes acromáticas y para la cristalería de lujo, y el *strass*, que, por ser el más refringente de todos los vidrios, sirve para imitar el diamante y otras piedras preciosas. Añadiendo a los cuerpos anteriores óxidos estánnico o fosfato cálcico, se forman los cristales cuajados u opacos, y los esmaltes, a los que se dan coloraciones diferentes por medio de ciertos óxidos metálicos adicionados a la masa antes de fundirla (**650**).

690. Cromato de plomo.—CrO_4Pb''.—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*), fusible al rojo, y a 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.

691. Caracteres 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 formas, de las que la más común es la conocida con el nombre de *cólico saturnino* o *de los pintores*. Sus principales reactivos son los siguientes:

Acido clorhídrico y cloruros solubles: precipitado blanco de cloruro de plomo.
Acido sulfhídrico y sulfuros solubles: precipitado negro de sulfuro de plomo, insoluble en los sulfuros alcalinos.
Carbonatos solubles: precipitado blanco de carbonato de plomo.
Alcalis: precipitado blanco de hidrato plúmbico, soluble en la potasa y en la sosa.
Acido sulfúrico y sulfatos solubles: precipitado blanco soluble en el tartrato amónico.
Yoduro potásico: precipitado amarillo de yoduro de plomo.
Cromato potásico: precipitado amarillo de cromato de plomo.
Al soplete: calentadas sobre un carbón con cianuro potásico, botón metálico de plomo y zona amarilla de óxido de este metal.

692. Segundo grupo de metales divalentes.—El *glucinio*, *magnesio*, *cinc* y *cadmio* forman un grupo de metales cuyas propiedades difieren de las que caracterizan a los del grupo anterior y el siguiente; pero esto no obstante tienen algunas analogías con ellos, que vienen a servir de lazo de unión entre dichos grupos. Son metales poco alterables al aire, y no dan más que una clase de compuestos, en los que funcionan como bivalentes; sus óxidos son insolubles en agua, excepto el de magnesio, que es poco soluble, y son bases menos enérgicas que las alcalino térreas. Los sulfatos de estos metales son solubles en agua, en lo que se diferencian de los del grupo primero.

El *glucinio* o *berilio*, es metal poco importante: el primero de sus nombres se debe al sabor dulce de sus sales y el segundo a su existencia natural en el *berilo*, silicato doble de aluminio y éste metal; también se halla en la *esmeralda*. Se prepara reduciendo su fluoruro doble potásico, con sodio; es un metal blanco dúctil, de densidad 1,64 inalterable al aire, y por el agua aún a 1000°, fusible a 1800° y soluble en los ácidos y álcalis diluídos. Como se ve tiene algunas analogías con el aluminio. El *berilio*, por su escasez, es uno de los metales raros que más cuestan, pues llega a valer el gramo 50 pesetas. Sus compuestos, también análogos a los de aluminio, tienen escaso interés.

MAGNESIO. — Mg. = 24,32 (24).

693. Historia.—Aislado por Bussy (1831), fundiendo el cloruro de magnesio con potasio. En 1855 le obtuvieron en mayor cantidad Bunsen y Mathiessen, por la electrolisis de su cloruro. Posteriormente, Saint-Claire Deville y Carón modificaron el procedimiento de Bassy de tal manera, que se ha facilitado la obtención del magnesio.

694. Estado en la naturaleza.—No se le encuentra libre; muchos de sus compuestos son muy abundantes en la naturaleza, y entre los más importantes pueden citarse la *magnesita*, carbonato; la *dolomita*, carbonato doble de magnesio y calcio; el *talco*, metasilicato; el *amianto*, silicato anhidro, la *serpentina*, *espuma de mar*, etc., también silicatos, etc. En las salinas de

Stassfurt, se hallan la *carnalita*, cloruro doble; *cainita*, sulfato doble de magnesio y potasio, etc. Se encuentra como cloruro y como sulfato en el agua del mar; la del mar Muerto contiene hasta un 10 % de cloruro magnésico.

695. Propiedades.—Es blanco argentino, poco denso (1,75), algo duro, poco tenaz, algo dúctil y maleable; se funde a unos 800°, y a 1000° destila en corriente de gas hidrógeno; el aire no le altera a la temperatura ordinaria cuando está seco, y poco cuando está húmedo; al rojo arde, desarrollando 149,8 calorías, con llama blanca muy brillante y rica en rayos químicos, contenidos en la zona ultravioleta del espectro, por lo que puede reemplazar a la luz solar en la fotografía; la intensidad de la llama del magnesio es debida a la formación de su óxido, que a esa temperatura es infusible, se pone incandescente y brilla mucho; arde también en los cuerpos halógenos, en el vapor de azufre y en el anhidrido carbónico; descompone el agua a temperatura superior a la ordinaria, desprendiendo hidrógeno y formándose *hidróxido magnésico* [$Mg(OH)'_2$]. Es un poderoso reductor.

696. Obtención.—Se puede preparar descomponiendo el cloruro por el sodio en crisol de barro calentado al rojo, pero actualmente se obtiene casi exclusivamente por vía electrolítica, siguiendo el antiguo método de Davy modificado; generalmente se electroliza la *carnalita* fundida en crisol de acero que actúa como cátodo, mientras que el ánodo es de carbón.

697. Aplicaciones.—En Química toxicológica se emplea para el reconocimiento de algunos metales, a 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 lámparas especiales, en las que se quema alambre o cinta de magnesio, cuya luz tiene una intensidad tal, que Bunsen ha demostrado que la de un decígramo de magnesio ardiendo en oxígeno puro equivale a 110 bujías, aunque la superficie de incandescencia sea de 7 a 8 veces más pequeña que la de la llama de aquéllas. En unión de 80-90 % de aluminio forma una aleación, hoy muy empleada, llamada *magnalio*, y su adición a este otro metal en proporción de 1 a 2 % le aumenta la resistencia y permite que sea trabajado con más perfección.

698. Cloruro de magnesio.—Cl_2Mg''.—El agua del mar y la 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 fría; su disolución, concentrada convenientemente, deja depositar cristales, que son prismas romboidales con

seis moléculas de agua y muy delicuescentes; se descompone por el calor en ácido clorhídrico, que se desprende, y magnesia, a lo que se debe la presencia de este cuerpo en los residuos de evaporar casi todas las aguas; se disuelve algo en alcohol y es fusible; forma cloruros dobles con otros cloruros. Se prepara tratando el carbonato magnésico por ácido clorhídrico, concentrando el líquido convenientemente cristaliza; pero no es posible tenerle anhidro por la acción directa del calor sobre el hidratado, porque se descompone; para obtenerle en este estado se le une al cloruro amónico, y la sal doble se evapora sin descomponerse, y calentando después el residuo se volatiliza la sal amoníaco y queda el cloruro magnésico anhidro.

Se emplea como reactivo, para dar apresto a los tejidos de lana y algodón y para preparar el *cemento Sorel* o *lignolita* (mezcla durísima de aserrín de madera, cloruro magnésico y óxido de magnesio); próximamente 300 partes del primero (que puede ser sustituído por otro cuerpo poroso), 713 de solución de Cl_2Mg al 32 % y 100 partes del último.

699. Oxido de magnesio o magnesia.— MgO. — Existe cristalizado en la naturaleza, constituyendo la *periclasa* (Sacchi); se presenta en un polvo amorfo, blanco, insípido; su densidad, 3,2, que se eleva a 3,689 cuando ha experimentado la temperatura del horno eléctrico, y a 3,654 después de fundida, lo que prueba que a esas temperaturas elevadas debe producirse una polimeración. Es insoluble en agua; se funde y se volatiliza en el horno eléctrico, pero no es reducido por el carbón, ni aun a alta temperatura; calentado al rojo brilla mucho. Es una base bastante poderosa; se combina con el agua cuando no ha experimentado una calcinación muy fuerte, sin desarrollo apreciable de calor, formándose un hidróxido [$Mg(OH)'_2$], que existe cristalizado en la naturaleza (*brucita*); es algo soluble, dando al agua ligera reacción alcalina, y absorbe el anhidrido carbónico para formar hidrocarbonato; cuando se la calcina fuertemente pierde la propiedad de unirse con el agua y se disuelve con mucha lentitud aun en los ácidos enérgicos. Se prepara calcinando el nitrato magnésico o el hidrocarbonato a temperatura inferior al rojo. Precipitando una sal soluble de magnesio por un álcali se obtiene el hidrato amorfo.

Se conoce un peróxido de magnesio MgO_2.

La magnesia se emplea en Medicina para combatir las acedías, como purgante y como contraveneno del ácido arsenioso; debe preferirse la calcinada a poca temperatura; en la industria como material *refractario* e infusible para hornos de temperatnra elevada, y para fabricar el filamento de las lámparas Nerust, por ser conductor de la electricidad en caliente.

700. Sulfato de magnesio.—SO_4Mg.—Este cuerpo es conocido con los nombres de *sal catártica, 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 extranjero, ya sólido, formando distintos minerales, tales como la *schönita, kieserita* y *cainita* en los que se halla unido a sales potásicas en las salinas de Stassfurt, y también disuelto en agua. Cuando está anhidro es amorfo, blanco, de sabor amargo y salado muy desagradable; se disuelve en agua, y de esta disolución cristaliza a la temperatura ordinaria con siete moléculas, en prismas romboidales, incoloros y eflorescentes ($SO_4Mg.7H_2O$), con 12 a la de 0°, con 24 a la de — 5° y con 6 a la de 30°; existen, por lo tanto, entre SO_4Mg y H_2O bastantes estados de equilibrio más o menos estables. El calor le hace perder el agua de cristalización, reteniendo solo una molécula a 132°, que la pierde a 210°, quedando anhidro; al rojo se funde, y a temperatura más elevada se descompone, desprendiendo anhidrido sulfúrico y dejando magnesia libre y cristalizada. Se une con otros sulfatos para formar sulfatos dobles, carácter de los compuestos de magnesio, de los que algunos se hallan en la naturaleza.

Se prepara tratando el carbonato magnésico por ácido sulfúrico. Sometiendo a la evaporación las aguas que le tienen 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 magnesia.

701. Fosfatos de magnesio.—Se conocen varios orthofosfatos sencillos, de constitución igual a los de calcio; los hay además dobles, de los que debe mencionarse el *fosfato amónico magnésico* [$PO_4(NH_4)Mg,6H_2O$], que existe en algunos líquidos de la economía animal y forma cálculos urinarios cuando por cualquier causa se deposita en la vejiga de la orina; es el cuerpo que se forma, cuando se precipita una sal magnésica amoniacal, por un fosfato alcalino, cuya reacción sirve para determinar y cuantitativamente el ácido fosfórico y la magnesia. Este fosfato, sometido a la acción del calor, se transforma en *pirofosfato de magnesio* ($P_2O_7Mg_2$), en cuyo estado se pesan aquellos cuerpos en análisis cuantitativa.

$$2[PO_4(NH_4)Mg,6H_2O] = P_2O_7Mg_2 + 2NH_3 + 13H_2O.$$

702. Carbonato de magnesio.—CO_3Mg.—Existe en la naturaleza formando la *magnesita* o *giobertita;* unido al carbonato cálcico constituye las *dolomitas.* Cristaliza en romboedros parecidos a los del espato de Islandia; es incoloro o blanco, insoluble en agua, el calor le descompone dejando en libertad la magnesia; se combina con el ácido carbónico para transformarse en bi-

carbonato soluble; por esta razón se encuentra este cuerpo en muchas aguas de las que se deposita cuando se las calienta o cuando se desprende de ellas el anhídrido carbónico por una causa cualquiera, formando incrustaciones, estalactitas, etc. Forma con el hidrato de magnesio un hidrocarbonato [$3CO_3Mg, Mg(OH)'_2, 3H_2O$], que es la *magnesia alba* de los farmacéuticos, y que se prepara tratando en caliente una disolución de sulfato de magnesio por exceso de carbonato sódico, recogiendo el precipitado, lavándole y desecándole. El carbonato de magnesio forma carbonatos dobles, algunos de los cuales son minerales muy importantes.

Se emplea para producir CO_2 y MgO para usos refractarios; para polvos dentríficos y para usos farmacéuticos.

703. Caracteres de las sales de magnesio.—Son, por regla general, incoloras o blancas, de sabor amargo desagradable y de solubilidad muy diversa; sus principales reactivos son los siguientes:

Acidos clorhídrico y sulfhídrico y sulfuro amónico: no dan precipitado.

Carbonatos neutros solubles: precipitado blanco *que no se produce en presencia de sales amónicas.*

Carbnatos ácidos o bicarbnato: *no precipitan en frío*, sí por el calor.

Potasa o sosa: precipitado blanco de hidrato de magnesio.

Acido oxálico y oxalatos: precipitando blanco, *que no se produce en presencia de una sal amónica*, porque se forman sales dobles amónico-magnésicas, solubles casi todas ellas.

Orthofosfatos alcalinos y amoniaco: precipitado cristalino de fosfato amónico magnésico, que aparece mejor agitando el líquido.

X CINC.—Zn. = 65,37 (65).

704. Historia.—Este metal fué conocido por los chinos antes que por los europeos, que no lo conocieron hasta que fué importado de aquel país después del siglo XII con el nombre de *estaño de la India;* en 1743 fueron introducidos en Inglaterra los procedimientos empleados en China para extraer el cinc, y desde entonces la explotación de este cuerpo ha ido aumentando considerablemente.

705. Estado en la naturaleza.—Se dice que se ha encontrado cinc nativo en Australia. Los minerales de cinc más abundantes son el sulfuro (*blenda*), las *smithsonita* y la *calamina* (carbonato y silicato de cinc), que se encuentran en varias localidades; en España son abundantes, sobre todo, en Asturias, Santander y Cartagena.

706. Propiedades.—Cristaliza en prismas exagonales o en dodecaedros romboidales; es blanco azulado y su densidad 6,86, que puede elevarse a 7,215 cuando está laminado; tiene una blan-

dura especial, merced a la cual embota las limas; se le puede extender en láminas a la temperatura ordinaria, pero es algo quebradizo, siendo necesario laminarle a la de 150° para que no se rompa, cuidando mucho de que no llegue a 200°, porque vuelve a hacerse tan frágil, que se le puede pulverizar en un mortero; es muy poco dúctil; se funde a 433° y se volatiliza a unos 930°.

Es combustible; calentado al rojo en contacto del aire arde (desarrollando 86,4 calorías) con llama blanca muy brillante, de cuyo hecho sacan partido los pirotécnicos para ciertos fuegos de artificio; se combina directamente con los halógenos, formando las sales correspondientes; el oxígeno y el aire húmedo le oxidan, pero nada más que superficialmente, porque se cubre de una capa de óxido o de hidrocarbonato insolubles, que preservan al resto del metal de la oxidación; con el azufre no se combina sino cuando ambos cuerpos están en estado de vapor, y entonces lo hacen hasta con detonación; forma algunas aleaciones muy importantes. Descompone el agua por cima de 100° desprendiendo hidrógeno; el cinc puro es atacado con dificultad a la temperatura ordinaria, por los ácidos débiles y aun por los enérgicos diluídos en agua, a no ser que se opere en vasijas metálicas; en cambio, el cinc impurificado por otros metales, como le sucede al del comercio, se disuelve con rapidez en dichos ácidos, desprendiendo hidrógeno (página 103), y formándose la sal correspondiente, cuyo fenómeno se atribuye a una acción eléctrica, desarrollada por el contacto del cinc con otro metal en el seno de un líquido ácido; a temperaturas elevadas es atacado por los referidos cuerpos. Las reacciones que se desarrollan por la acción del cinc sobre los ácidos son muy variadas, y generalmente se deben a reducciones producidas por el hidrógeno que se desprende o por el metal mismo. Actúa sobre los hidratos sódico y potásico, disolviéndose en ellos, para formar *zincatos* con desprendimiento de hidrógeno, y sobre muchas sales, desalojando el metal que las forma (pág. 43).

707. Extracción.—Los únicos minerales que se explotan para extraer el cinc, son la blenda, la smithsonita y la calamina; su metalurgia está fundada en transformar aquellos minerales en óxido y en la reducción de éste por el carbón. Sometido el sulfuro a la tostación, desprende gas sulfuroso y se convierte en óxido; calcinado el carbonato, pierde anhídrido carbónico y se convierte también en óxido; calentando éste con carbón, se forma óxido de carbono y el cinc queda libre.

Los procedimientos para practicar esta operación varían y son por *ascenso* o por *descenso*, según que el cinc se recoja en recipientes situados encima o 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 reducción del óxido de cinc en tubos *a* (figura 126), de barro refractario, cerrados por uno de sus extremos; a su boca se adapta una alargadera cónica de hierro fundido *b*, y a ésta, a su vez, otra de palastro *c*, también cónica, que es en la que se condensa el cinc, abierta por el vértice para dar salida a los gases. Generalmente se colocan en fila 48 de estos tubos en cada horno, y éstos se disponen de modo que cuatro de ellos comuniquen con una misma chimenea.

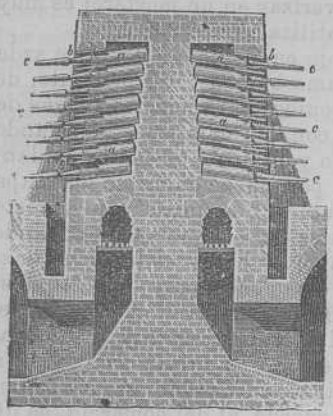


Fig. 126.—Procedimiento belga para la extracción del cinc.

En Silesia se emplean retortas que tienen la forma de muflas, que comunican con otros recipientes, en los que se condensa el cinc. En Inglaterra, la reducción del óxido de cinc se efectúa en crisoles que tienen un orificio en el fondo, al que está adaptado un tubo cerrado con tapón de madera, que al carbonizarse da salida a los vapores de cinc que se condensan en recipientes colocados debajo; por eso se llama a este procedimiento por *descenso*; hoy casi no se utiliza en sitio alguno.

Se han propuesto diversos métodos electrolíticos para la extracción del cinc, pero ninguno con verdadero resultado práctico: no obstante, parece que en estos últimos años se han hecho en el Japón, en Australia, en Canadá y en E. U., potentes, instalaciones electrolíticas en las que el mineral tostado se trata por ácido sulfúrico; el líquido privado de la parte insoluble se somete a electrolisis con ánodos de plomo y cátodos de aluminio, consumiéndose próximamente 4,5 kilovatios hora por kilogramo de cinc.

708. Purificación del cinc.—El cinc extraído industrialmente y que circula en el comercio, no es puro; contiene generalmente arsénico, carbono, hierro, plomo, cobre y cadmio; es necesario purificarle para poderle emplear en los laboratorios en ciertas reacciones; para ello se le destila a fin de separar gran parte de los cuerpos que le acompañan, que son fijos o menos volátiles que él, pero hay alguno que es volátil, como el arsénico, y no se separa por la destilación; es necesario, para separarle, fundirle con nitro, a fin de oxidar el arsénico. El mejor medio de tener cinc puro consiste en reducir el óxido puro por el carbón o descomponer el sulfato por la corriente eléctrica.

709. Aplicaciones.—En los laboratorios sirve para preparar el hidró-

geno 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 forrar (con clavos del mismo metal) las cubiertas de algunos edificios que tienen la ventaja de ser más ligeras que otras y oxidarse sólo superficialmente, pero la desventaja de ser combustibles; para cubrir por vía galvánica el hierro y otros metales oxidables, para lo cual se les introduce en un baño de cinc, éste cubre al hierro y le preserva de la oxidación, aun en el caso de que se quede al descubierto algún punto, porque el cinc es electro-positivo respecto al hierro, y sobre él se dirigirá el oxígeno.

La producción mundial de cinc excede actualmente de un millón de toneladas, correspondiendo a España unas 10.000; nuestro país producía en 1916 unas 160.000 toneladas de mineral de cinc, parte del cual era exportado.

710. Cloruro de cinc.—Cl_2Zn.—Cristaliza en octaedros que contienen una molécula de agua (Cl_2Zn,H_2O); muy soluble en ella y en alcohol, y delicuescente; por el calor pierde el agua; a 250° se funde sin descomponerse, y por enfriamiento se transforma en una masa blanca, que es el cloruro anhidro (*manteca de cinc* de los antiguos); al rojo se volatiliza; forma combinaciones con el amoníaco y con los cloruros alcalinos; sus disoluciones tienen la propiedad de disolver la seda a la temperatura de la ebullición. Se prepara tratando el cinc por ácido clorhídrico o haciendo actuar el cloro sobre el metal. Es venenoso.

Se emplea en los laboratorios el anhidro como deshidratante enérgico y para otros usos; en Medicina como cáustico y como antiséptico en los embalsamientos; para conservar muchas substancias orgánicas vegetales, como las maderas; mezclado con sulfato bárico, óxido de cinc y almidón forma una especie de estuco muy duro; mezclado con cloruro amónico forma la sal para *las soldaduras*.

711. Oxido de cinc.—ZnO.—Este cuerpo existe en la naturaleza, asociado al óxido rojo de manganeso, constituyendo la *cincita;* fué conocido con los nombres de *flores de cinc, nihil álbum* y otros. Unas veces cristaliza en prismas exagonales amarillentos, como el que se deposita en las partes altas de los hornos en que se extra el cinc; se presenta ordinariamente en polvo blanco, insoluble en agua, al rojo toma color amarillento, que pierde al enfriarse, se volatiliza fácilmente en el horno eléctrico, condensándose sus vapores en agujas largas y transparentes; neutraliza a los ácidos con bastante energía, el hidrógeno le reduce difícilmente y el carbón lo hace a temperatura elevada; forma con el agua el *hidróxido de cinc* [$Zn(OH)'_2$] muy parecido al de magnesio, y él es también análogo a la magnesia; se combina con algunos óxidos metálicos para formar óxidos dobles, de los que algunos existen en la natu-

raleza; con el cloruro de cinc forma un oxicloruro, que es una masa compacta empleada en la pintura; el amoníaco le disuelve.

Se prepara el óxido de cinc calcinando el carbonato o el nitrato si se le quiere tener más compacto. Precipitando una sal soluble de este metal por un álcali, no empleado en exceso, se obtiene el hidrato cíncico, que desecado se transforma en óxido.

En la industria se preparan grandes cantidades de este cuerpo; quemando el vapor de cinc en el oxígeno del aire, y condensando el óxido *(blanco de cinc)* en grandes cajas dispuestas convenientemente.

Muy empleado en la pintura en sustitución del albayalde, porque no se ennegrece como éste por las emanaciones sulfhídricas y su fabricación es menos peligrosa que la de aquél, pero tiene la desventaja de que cubre menos y que resiste también menos la intemperie; mezclado con disolución de nitrato cobáltico y calentando la mezcla al rojo, da una masa verde (*verde de Rihnmann*), que se usa como color mineral y se utiliza como carácter analítico de las sales de cinc.

712. Sulfuro de cinc.—SZn.—Se halla en la naturaleza constituyendo la *blenda* y *wurtzita*. Cristaliza en prismas exagonales o en octaedros regulares; obtenido por precipitación es amorfo, blanco, insoluble en agua; calentado en contacto del oxígeno se transforma en óxido; los ácidos le atacan fácilmente; no se disuelve en los sulfuros alcalinos.

Se prepara por vía seca sometiendo a la acción del calor una mezcla de óxido de cinc, carbón y azufre, y por vía húmeda precipitando una sal de cinc por un sulfuro soluble. Para obtenerle cristalizado se calienta hasta fusión una mezcla de sulfato de cinc, sulfuro de bario y espato-fluor, o se dirige hidrógeno sobre el sulfuro amorfo a temperatura elevada.

Se utiliza, para reemplazar en la pintura a la *cerusa* o *albayalde*, una mezcla de sulfuro de cinc y sulfato bárico (obtenida precipitando una solución caliente de sulfato de cinc por otra de sulfuro bárico), llamada *litopón* que no se ennegrece por las emanaciones sulfhídricas y cubre mejor que aquél, no siendo además venenoso como el primero.

713. Sulfato de cinc.—SO_4Zn.—Cristaliza en prismas romboidales con siete moléculas de agua de cristalización (SO_4Zn, $7H_2O$), isomorfos con el sulfato magnésico y eflorescentes; es blanco *(vitriolo blanco)*, de sabor estíptico, soluble en agua, más en caliente y muy poco en alcohol; calentado experimenta la fusión acuosa, después pierde seis moléculas de agua y a 240° queda anhidro: a mayor temperatura se descompone, desprendiendo gas sulfuroso y oxígeno, y dejando como residuo óxido de cinc. Esta

descomposición se ha utilizado para obtener el oxígeno en grandes cantidades; forma compuestos con el amoníaco y sulfatos dobles con los sulfatos alcalinos.

Se prepara en los laboratorios tratando por ácido sulfúrico diluído, el cinc (pág. 103), su óxido o su carbonato.

En la industria, tostando el sulfuro natural a un calor moderado para que se sulfate, y tratando el producto de la tostación por agua.

Se emplea en Química, en Medicina principalmente para preparar *colirios*, y en la industria para hacer incombustibles los tejidos.

714. Carbonato de cinc.—CO_3Zn.—Se encuentra en la naturaleza (*smithsonita*, *calamina*) generalmente unido a otros carbonatos. Cristaliza en romboedros como los carbonatos cálcico y magnésico; se presenta también amorfo, blanco, insoluble en agua y se descompone por el calor desprendiendo anhídrido carbónico; se combina con el hidrato de cinc 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. El carbonato neutro se obtiene calentando a 160°, y a presión algo elevada, el cloruro de cinc con carbonato ácido de sodio (Sénarmont)

715. Caracteres de las sales de cinc.—Por regla general, son incoloras, de sabor estíptico muy desagradable, venenosas y de solubilidad muy variable; sus principales reactivos son los siguientes:

Acido clorhídrico: no dan precipitado.
Acido sulfhídrico: precipitado blanco de sulfuro de cinc, si no están aciduladas por un ácido mineral.
Sulfuro amónico: precipitado blanco, insoluble en exceso de reactivo.
Carbonato potásico o sódico: precipitado blanco, de carbonato de cinc.
Carbonato amónico: precipitado blanco, soluble en exceso de reactivo.
Alcalis: precipitado blanco de hidrato de cinc, soluble en exceso de álcali.
Amoniaco: hasta redisolución del precipitado de hidrato, y después *Resorcina*: coloración azul intensa que aparece lentamente.—(*A. del Campo*).

CADMIO.—Cd. = 112,40 (112).

716. Historia y estado en la naturaleza.—El primero que sospechó su existencia fué Stromeyer (1817), en un óxido de cinc procedente de la fábrica de Schönebeck; en 1818, Hermann, propietario de esta fábrica, descubrió el cadmio en los productos de la fabricación del cinc; su nombre viene de *cádmias*, que es como se llaman los polvos pardos que se depositan en los recipientes donde se

condensa el cinc. Se le halla en estado de sulfuro y de carbonato, acompañando a ciertas blendas y calaminas.

717. Propiedades y extracción.—Cristaliza en octaedros regulares, de color blanco, parecido al de estaño; su densidad 8,5, dúctil y maleable; se funde a 320° y hierve a 860°, dando vapores anaranjados y venenosos, cuya densidad es 3,94; arde en contacto del aire con llama muy viva, transformándose en óxido de color pardo. Los agentes químicos en general actúan sobre él como sobre el cinc.

Se obtiene reduciendo su óxido por el carbón al rojo o descomponiendo el sulfato de cadmio por la electricidad.

Se emplea para rebajar el punto de fusión de ciertas aleaciones y amalgamado con mercurio para hacer un mastic dentario, que se endurece fácilmente.

718. Compuestos más importantes que forma el cadmio.—El *cloruro* (Cl_2Cd) cristaliza en pequeños prismas rectangulares, incoloros, de sabor estíptico, soluble en agua; se prepara atacando el cadmio por ácido clorhídrico.

El *yoduro* (I_2Cd) se presenta en tablas exagonales transparentes, incoloras y brillantes; es soluble en agua, en alcohol y en éter. Se prepara tratando directamente el cadmio por el yodo. Se emplea en medicina y en la fotografía, así como el bromuro Br_2Cd.

El *óxido* (CdO) es de color pardo, tanto más intenso cuanto más elevada la temperatura a que haya estado sometido; se reduce más fácilmente por el hidrógeno y por el carbón que el de cinc; forma con el agua el hidrato de cadmio, que es blanco, y se obtiene por precipitación. Se prepara el óxido cádmico calcinando el carbonato o el nitrato o por combustión del metal.

El *sulfuro* (SCd) cristaliza en prismas exagonales, de color amarillo claro, y se presenta también amorfo, amarillo o anaranjado, según la temperatura; insoluble en agua, inalterable al aire, y no es atacado por los ácidos enérgicos diluídos, pero sí por los concentrados. Se prepara precipitando una sal de cadmio por el hidrógeno sulfurado. Se emplea en la pintura con el nombre de *amarillo brillante o de cadmio.*

El *sulfato* (SO_4Cd) cristaliza en prismas rectangulares con 7 moléculas de agua cuando se forman a la temperatura ordinaria, y con menos a mayor temperatura; es incoloro, soluble en agua y descomponible por el calor. Se prepara disolviendo el cadmio en ácido sulfúrico diluído. Se emplea alguna vez en Medicina.

719. Caracteres de las sales de cadmio.—Son incoloras; sus principales reactivos son los siguientes:

Acido clorhídrico; no dan precipitado.

Acido sulfhídrico: precipitado amarillo de sulfuro de cadmio (aun en las aciduladas con un ácido mineral); insoluble en los sulfuros alcalinos.

Sulfuro amónico: precipitado amarillo, insoluble en exceso de reactivo.

Carbonatos alcalinos: precipitado blanco de carbonato cádmico, también insoluble en exceso de reactivo.

Potasa o sosa: precipitado blanco de hidrato de cadmio, insoluble en exceso de reactivo.
Amoníaco: precipitado blanco de hidrato cádmico, soluble en exceso de amoníaco.
Cinc metálico: precipita el cadmio en forma de escamas brillantes o en masas esponjosas.

720. Metales divalentes del tercer grupo.—Son el *cobre* y el *mercurio*, que corresponden ya a los que se llaman metales pesados; son didínamos, pero funcionan en algunos de sus compuestos con un poder de combinación menor, y a esta serie de cuerpos se les denomina *cuprosos* y *mercuriosos*, reservando el de *cúpricos* y *mercúricos* para aquellos en que funcionan con toda su dinamicidad.

COBRE. — Cu = 63,57.

721. Historia.—Se sospecha es el metal que se conoció primero, pues le mencionan ya escritores muy antiguos; según Plinio, el uso del cobre puro o aleado se remonta a los tiempos de la fundación de Roma; en la Edad Media adquirió gran importancia en la investigación de la piedra filosofal, o sea en la transformación de los metales viles en nobles. Su nombre latino, *cúprum*, es una corrupción de *cyprium* o *chyprium*, y se le llamó así porque los griegos y los romanos lo extraían de la isla de Chipre.

722. Estado en la naturaleza.—Se le encuentra en estado nativo, de óxido cuproso *(ziguelina)*, de sulfuro cúprico y cuproso *(chalcosina)*, de sulfuro doble de cobre y de hierro (*calcopirita*), 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 pequeñas; 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 hígado, en la bilis y en la ceniza de la sangre de muchos animales, siendo la del *Limulus cyclops* en la que se ha hallado más.

723. 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 olor particular que, como su sabor, es desagradable; tiene por densidad 8,95, es muy tenaz, muy dúctil y muy maleable, pudiendo extenderse en láminas tan delgadas, que dan paso a rayos 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, etc., 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, mayor que el del hierro, permite su empleo; se funde a 1054°, y a mayor temperatura se volatiliza, fenómeno que se realiza fácilmente en el horno eléctrico, su vapor comunica a las llamas color verde.

724. Propiedades químicas. — Forma dos clases de compuestos: unos que contienen un átomo de cobre *bivalente*, y se les llama *cúpricos*, y otros que contienen dos átomos bivalentes, que se saturan recíprocamente dos valorías, resultando un grupo bivalente también $(-Cu-Cu-)''$, y se les llama *cuprosos*. El cobre arde en atmósferas de cloro, desprendiendo 35,6 calorías, y formando el cloruro correspondiente (**100**); se combina directamente con el bromo y el yodo; el oxígeno seco, y a la temperatura ordinaria, no le altera; pero a temperatura elevada le absorbe para convertirse en óxido cuproso, o en cúprico, si hay exceso de oxígeno; arde en el aire o en el oxígeno, cuando está muy dividido; en el aire húmedo se cubre de una capa verde superficial de hidrocarbonato de cobre (*cardenillo*).

El ácido clorhídrico le ataca con dificultad aun en caliente, a no ser que se opere en vasijas de platino; el ácido nítrico ordinario le disuelve, transformándole en nitrato y desprendiendo óxido nítrico (**310**); el sulfúrico le transforma en sulfato, desprendiendo gas sulfuroso (**219**); en presencia de los ácidos débiles, o de los enérgicos diluídos, absorbe 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 a la acción del aire láminas de este metal impregnadas de ácido sulfúrico diluído o de vinagre, y también la de la substancia verde que se forma sobre los objetos de cobre o de alguna de sus aleaciones en contacto con las grasas; para evitar la formación de esta substancia, que es venenosa, es por lo que se estañan las vasijas de cobre empleadas como utensilios de cocina; el cobre metálico por sí, no es *venenoso* pero sí sus compuestos oxidados y solubles; se oxida en presencia del amoníaco, y el óxido es disuelto por éste, dando un líquido azul (*reactivo de Schweizer*) único disolvente de la *celulosa;* en esta acción se forma, además, nitrito amónico. Descompone muy débilmente el agua a temperatura muy elevada, y no a la ordinaria, aun en presencia de los ácidos o de las bases enérgicas.

725. Extracción.—La metalurgia del cobre es diferente, según sea la naturaleza del mineral que se beneficia; si es un óxido o un carbonato, se reducen por el carbón en hornos de cuba, para obtener el metal; pero si, como generalmente sucede, son las piritas de cobre (sulfuros de cobre y hierro) de las que se ha de extraer, los procedimientos son más complicados, puesto que es pre-

ciso separar del cobre el azufre, el arsénico, el antimonio, el hierro y el plomo.

Esta separación está fundada en someter el mineral a la *tostación* para que se desprenda gran parte del azufre en estado de gas sulfuroso que se aprovecha para fabricar ácido sulfúrico (**232**) o el arsénico y antimonio en el de anhídrido arsenioso y antimonioso volátiles; la mayor afinidad del cobre para el azufre que el hierro, el plomo, etcétera, hace que éstos se oxiden de preferencia y que el cobre quede en estado de sulfuro. El producto de la tostación se *funde* con sílice y carbón; se forman silicatos, sobre todo de hierro, que constituyen las escorias menos densas que el subsulfuro de cobre o *mata bruta* fusible, por lo que es fácil separarlas; el carbón tiene por objeto reducir algo de óxido de cobre que puede formarse en las tostaciones, que se combinaría con la sílice y formaría parte de las escorias, inconveniente que también se evita, porque aquel óxido reacciona con el sulfuro de cobre, produciéndose gas sulfuroso y cobre metálico; $2CuO + S\,Cu = 3Cu + SO_2$.

Se repiten estos tratamientos ocho o diez veces, obteniéndose una mata que contiene hasta 70 % de cobre (*mata blanca*); ésta se somete entonces a una fuerte acción oxidante por medio de corrientes de aire y agitación constante de la masa, seguida de una acción reductora por carbón que deja el cobre en libertad con una riqueza hasta de 95 % con algo de azufre, de hierro, de plomo, etc., que constituye el llamado *cobre gris* o *negro*, que se somete finalmente a la refinación.

Según la forma en que se realizan las operaciones anteriores, se dividen los procedimientos en dos: el *inglés* y el *alemán* o *continental*, o de Mansfeld. En el primero se efectúan las tostaciones y fusiones en hornos de reverbero. En el segundo se efectúa la tostación al aire libre formando con el mineral muelas o montones hasta de 200 toneladas (*teleras*), sobre lechos de madera menuda, dejando los conductos necesarios para que el aire circule y se realice la tostación, que suele durar de dos a tres meses.

El producto obtenido se funde en un horno de manga B, G, H (fig. 127); el cobre se va reuniendo en una cavidad C que hay en el horno, y echando sobre su superficie agua fría, 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 debajo de una capa de carbón, teniendo cuidado de agitar la masa de cuándo en cuándo con trozos de madera verde, resultando así un metal dúctil.

Más modernamente se ha conseguido pasar rápidamente de la *mata bruta* al *cobre negro* en una sola operación, inyectando aire caliente en la mata bruta fundida y colocada en una gran vasija giratoria llamada *selector* (método *David*), muy parecida a los convertidores Bessemer que se emplean en la fabricación del acero (V. Hierro).

Cuando el mineral es rico en plata, se extrae ésta fundiendo el cobre con plomo que se apodera de aquélla, mientras que se forma una aleación de cobre con un poco de plomo, de la que se separa éste por oxidación.

Se puede obtener el cobre por electrolisis, tratando previamente los minerales convenientemente hasta obtener disoluciones, que se someten a la corriente eléctrica valiéndose de ánodos insolubles. Estos procedimientos tienen el inconveniente de exigir gran fuerza electro-motriz y el de la dificultad de saturar los iones negativos, produciéndose la polarización, que se ha tratado de combatir empleando oxalatos alcalinos (Classen), que son caros, o cresylatos (Borchers), que se deben emplear en estado de ácidos sulfonados; hoy se encuentran estos procedimientos bastante perfeccionados.

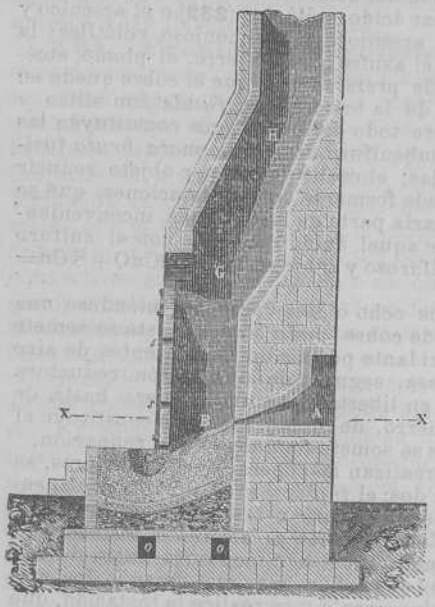


Fig. 127.
Horno de manga para extraer el cobre.

726. Obtención del cobre puro.—Se obtiene cobre muy puro precipitándole de la disolución de una de sus sales (sulfato o cloruro) por el hierro (*cobre por cementación*); tratándole después en caliente con ácido clorhídrico para separar el hierro y fundiéndole con bórax, mezclado con algo de óxido de cobre, resulta el metal químicamente puro. Se obtiene también por la reducción del óxido por el hidrógeno y por electrolisis del sulfato cúprico con electrodos de platino.

727. Aplicaciones.—En Química se emplea en la análisis orgánica; en la industria y las artes sirve como conductor eléctrico y para construir gran número de objetos y utensilios formados, ya de cobre sólo, ya de alguna de sus aleaciones. La producción mundial de cobre excede de un millón de toneladas anuales, correspondiendo a España unas 50.000 y más de la mitad del total a Estados Unidos y Japón; Alemania produce la mitad que España y Francia la cuarta parte.

728. Hidruro de cobre.—Cu_2H_2 o CuH.—Es sólido, de color pardo, se descompone bruscamente a 100° en sus elementos; arde en el cloro y se oxida en el aire. Le obtuvo por primera vez Wurtz calentando la disolución del sulfato de cobre con ácido hipofosforoso (**367**),

puede formarse también reduciendo una sal de cobre por el ácido hidrosulfuroso.

729. Cloruros de cobre.—El *cloruro cuproso* (Cl_2Cu_2) cristaliza en octaedros regulares, blanco, muy poco soluble en agua, soluble en el ácido clorhídrico y en el amoníaco, estas disoluciones son incoloras y adquieren color verde o azul en el aire; es fusible y volátil al rojo, dando vapores muy sofocantes; su disolución clorhídrica absorbe rápidamente el óxido carbónico formando un compuesto cristalizable. Se prepara por la acción del cobre sobre el cloruro cúprico, atacando el metal por ácido clorhídrico, adicionado de unas gotas del nítrico, o mejor reduciendo una disolución de sulfato por gas sulfuroso o un sulfito en presencia del cloruro sódico.

El *cloruro cúprico* (Cl_2Cu) cristaliza en prismas romboidales verdes azulados que contienen dos moléculas de agua; cuando es anhidro se presenta en masas amarillentas; muy soluble en agua y en alcohol y delicuescente; por el 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 substancias orgánicas; como el azúcar. Se prepara disolviendo el cobre en agua regia o el óxido cúprico en ácido clorhídrico.

730. Oxido cuproso. — $Cu_2O = \begin{matrix} Cu \\ | \\ Cu \end{matrix} > O$. — Se halla en Chile y en Perú, constituyendo la *ziguelina*. Cristaliza en octaedros regulares de color rojo intenso, insoluble en agua, con la que forma un hidrato amarillento; absorbe el oxígeno del aire cuando se le calienta en presencia de éste y pasa a 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 glucosa. Para obtenerle hidratado se precipita la disolución de una sal cuprosa por sosa o por potasa; es el cuerpo que constituye el precipitado amarillo rojizo que se produce cuando se calienta el reactivo *Fehling* (véase Química orgánica) con disoluciones de glucosa o con orina de diabéticos. Se emplea para dar color rojo rubí a los vidrios.

731. Oxido cúprico.—CuO.—Es negro, granujiento unas veces y en polvo otras, y puede cristalizar en prismas romboidales; insoluble en agua; el calor le descompone, perdiendo parte de su oxígeno; a temperatura elevada cede éste a otras substancias, como el hidrógeno, el carbón, etc., por lo que se emplea en la análisis orgánica; forma un hidrato $[Cu(OH)'_2]$ azul, que calentándole, aun dentro de agua, se deshidrata con facilidad, transformándose en óxido negro; este hidrato se produce cuando se precipita una sal cúprica por la potasa o la sosa; se disuelve en el amoníaco, produciendo un líquido azul (*agua celeste*) $CuO,4NH_3$, que tiene propiedad de disolver la celulosa; se combina con el cloruro cú-

prico, formando varios *oxicloruros* verdes azulados, que se emplean en la pintura.

Se prepara calentando el cobre en corriente de aire o calcinando el nitrato cúprico para que se descomponga, desprendiendo vapores nitrosos y transformándose en óxido (**310**). También se obtiene por la acción del calor sobre el hidrato.

Se emplea en análisis orgánica y para dar color verde al vidrio.

732. Sulfuros de cobre.—Son dos, que corresponden a los óxidos. El *sulfuro cuproso* (SCu_2) constituye la *chalcosina*. Cristaliza en prismas romboidales, de color gris obscuro; es insoluble en agua, calentado en el aire se oxida transformándose en sulfato. Se prepara fundiendo una mezcla de azufre y de cobre en exceso.

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 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 un sal cúprica por el hidrógeno sulfurado.

733. Aleaciones del cobre.—Este metal se emplea más en estado de aleación, que aislado; las forma muy importantes con los metales ya estudiados y con los que se expondrán después.

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 mucha importancia, que está constituida por cantidades variables de los dos metales, según el uso a que se la destina (pág. 354); el bronce puede contener hasta 17 % de *silicio*, el que mezclado con 100 veces su peso de cobre, da lugar al *cobre siliciado*, muy conductor y resistente, usado por eso con ventaja en *telefonía* y *telegrafía;* el *bronce fosforado* (0,17 a 0,76 % de fósforo); posee una gran resistencia a la tracción que lo hace preferible en determinadas aplicaciones, como los cables de las líneas eléctricas; con el cinc, forma el *latón* o *cobre amarillo*, que es un cuerpo de muchas aplicaciones; los latones se preparan con cantidades diferentes de cobre y cinc, a los que suele agregarse algún otro metal, como el estaño, el plomo o el hierro, según el uso a que se les destina, recibiendo nombres diversos (*similor*, *tumbaga*, *metal del príncipe Roberto*, etc.). Los latones son muy usados para construir gran número de objetos, tales como muchos aparatos de Física y Química, lámparas, bisutería falsa, alfileres, etcétera; el metal *delta* de color de oro y casi inoxidable que se emplea para moldear objetos artísticos, contiene 55 % de Cu, 41 % de Zn, 1 % de Fe, 1,3 % de Mn, 1,8 % de Pb, Sn, Ab, con indicios de P, Ni, etcétera.

Para formar idea aproximada de la importancia que ha adquirido la fabricación de alfileres, y de la perfección a que en ella se ha llegado, bastará consignar que en Europa se consumen cada año alfileres por valor de unos 75 millones de pesetas; casi la mitad del cinc que

circula en el comercio se emplea en esta fabricación hoy muy simplificada con el empleo de máquinas.

734. Sulfato cúprico.—SO_4Cu.—Cristaliza en paralelepípedos oblícuos y transparentes, que contienen cinco moléculas de agua ($SO_4Cu,5H_2O$), de bonito color azul (*vitriolo y caparrosa azul*); su sabor es estíptico metálico; se disuelve en cuatro partes de agua fría y en dos de agua caliente; su disolución es también azul: no se disuelve en alcohol; a 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 aquélla; al rojo se descompone en óxido cúprico, anhídrido sulfuroso y oxígeno. Da reacción ácida con el papel azul de tornasol; en contacto del aire se efloresce, cubriéndose en parte de un polvo blanco; tratada su disolución por cantidad insuficiente de hidrato potásico o 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; tratado por amoníaco se produce al pronto un precipitado, que luego se disuelve en exceso de amoníaco, constituyendo el líquido azul llamado *agua celeste,* del que se depositan cristales azules obscuros cuando se trata por alcohol; con lechada de carbonato cálcico (creta) forma un precipitado constituído por sulfato cálcico, cal e hidrato cúprico, que desecado constituye las *cenizas azules artificiales.*

Se prepara por la acción del ácido sulfúrico concentrado, y en caliente, sobre el cobre (**219**); éste en *rosetas* o torneaduras, se coloca en una *torre,* desde cuya parte superior cae el ácido en lluvia fina, volviendo a pasar varias veces el líquido resultante, el calentamiento producido al iniciarse la reacción determina una corriente de aire que penetra en la torre por aberturas adecuadas de su parte inferior, con lo que el *cobre se oxida* y se facilita el ataque por el ácido, sin que haya pérdida de éste en forma de gas sulfuroso.

El que circula en el comercio procede de varias 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, o bien aprovechando las cenizas de los hornos de tostación de piritas en la fabricación del ácido sulfúrico; 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 en 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 galvanoplastia. Para *encalar* las semillas de los cereales, a fin de destruir un hongo que se desarrolla en ellas algunas veces; para combatir ciertas enfermedades de la vid *(mildiu)*, etc.

735. Nitrato de cobre.—$(NO_3)_2Cu$.—Los cristales de este cuerpo son prismas o tablas romboidales, según que cristalice en caliente o en frío, y contiene 3 moléculas de agua, si cristaliza a unos 25°, y 6 si lo hace por debajo de 20°; de color azul, muy soluble en agua y delicuescente; por el calor pierde el agua de cristalización, y a temperatura suficientemente elevada se descompone desprendiendo vapores nitrosos y dejando óxido cúprico. Se prepara tratando el cobre por ácido nítrico.

736. Arsenito de cobre.—AsO_3HCu.—Es un polvo de bonito color verde *(verde de Scheele)*, que se prepara tratando la disolución de una sal de cobre por otra de un arsenito.

737. Carbonatos de cobre.—No se ha podido aislar hasta ahora el neutro (CO_3Cu''), y no se conocen más que carbonatos básicos o hidrocarbonatos. Uno de ellos, la *malaquita* (CO_3Cu,CuO_2H_2), existe en la naturaleza y es un polvo verde que se prepara artificialmente, hirviendo la 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 *verde mineral*. Otro, la *azurita* o *azul de montaña* $[2(CO_3Cu)CuO_2H_2]$, también existe en la naturaleza, cristalizando en prismas de un magnífico color azul; su polvo constituye las *cenizas azules naturales*.

738. Caracteres de las sales cuprosas y cúpricas.—Las *cuprosas* son incoloras, pero en contacto del aire toman color azul o verde; las *cúpricas* son azules o verdes; el sabor de las sales de cobre es estíptico metálico y son venenosas, si bien algunos químicos y fisiólogos opinan que no lo son, fundándose en hechos observados por ellos; se emplean como contravenenos la clara de huevo desleída en en agua y el hierro reducido por el hidrógeno. Sus principales reactivos son los siguientes:

Acido clorhídrico: no precipitan las cúpricas, pero sí las cuprosas.
Acido sulfhídrico y sulfuros solubles; unas y otras, precipitado negro algo soluble en el sulfuro amónico.
Carbonato potásico o sódico: las *cuprosas*, precipitado amarillo de hidrato cuproso; las *cúpricas*, precipitádo azul de hidrocarbonato de cobre.
Carbonato amónico: las *cúpricas*, precipitado azul verdoso, soluble en exceso de reactivo, siendo la disolución azul.
Potasa o sosa: las *cuprosas* precipitado amarillo de hidrato cuproso; las *cúpricas*, precipitado azul de hidrato cúprico, que calentando se ennegrece.
Amoníaco: las *cuprosas* no precipitan, y el líquido toma color azul en

contacto del aire; las *cúpricas,* precipitado azul verdoso, soluble en amoníaco.

Ferrocianuro potasico: las *cúpricas*, precipitado de color castaña.

Arsenito sódico: las *cúpricas*, precipitado verde de arsenito cúprico.

Yoduro potásico: las *cuprosas*, precipitado blanco de yoduro cuproso.

Lámina de hierro, o una punta de París; se precipita el cobre metálico.

Llama de alcohol: coloración verde.

MERCURIO. — Hg. = 200,0.

739. Sinonimia y estado en la naturaleza.—Este metal, conocido desde tiempos muy antiguos y designado con los nombres de *azogue*, *hidrargirio*, (plata líquida), *líquido eterno*, etc., existe libre o nativo en la naturaleza, pero es más abundante en combinación con el azufre, formando el sulfuro de mercurio (*cinabrio*), que se encuentra en varias localidades, de las que deben mencionarse Almadén (España), Idria (Iliria), ducado de Dos-Puentes (Palatinado) y San José (California).

740. Propiedades físicas.—Es el único metal líquido a la temperatura ordinaria que hoy se conoce; de color blanco argentino muy brillante y con algún viso azulado; su densidad 13,59; a — 39°,4 se solidifica, cristalizando en octaedros, y sometido al frío producido por la mezcla de anhídrido carbónico sólido y éter forma una masa sólida de 14,4 de densidad, que se corta fácilmente; es tan maleable como el plomo y se la puede trabajar como a los metales sólidos, empleando herramientas de madera; el mercurio líquido no se adhiere a los cuerpos, a no ser a los metales con los que se puede amalgamar, por lo que su superficie forma un menisco convexo y sus gotas son perfectamente esféricas; puede dividirse por la trituración prolongada en gotas muy pequeñas, apareciendo entonces de color gris y sin brillo; se facilita esta división del mercurio mezclándole con cuerpos extraños, como ciertas grasas sólidas, y este hecho se utiliza en Farmacia para preparar los ungüentos mercuriales; emite vapores a todas temperaturas, incluso a la de —40°, y se creyó en algún tiempo que 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; a 360° hierve, produciendo vapores, cuya densidad es 6,98, y con relación al hidrógeno 100,74, que es la mitad de su peso atómico, y por lo tanto anormal, puesto que conduce a admitir que la molécula de este cuerpo, o sean dos volúmenes, no contienen más que un átomo.

741. Propiedades químicas. — Forma como el cobre dos clases de compuestos: uno, en los que entra un sólo átomo bivalente, y se llaman *mercúricos*, y otros, en los que entran dos átomos del metal, que se saturan recíprocamente una de sus dos dinamicidades, formando un grupo también bivalente $(—Hg—Hg—)''$ y se llaman *mercuriosos*. Se combina con los halógenos a la temperatura ordinaria; el aire le altera poco a dicha temperatura, observándose únicamente que al cabo de algún tiempo se cubre la superficie de una película agrisada que la empaña; a 350° absorbe lentamente el oxígeno del aire, formándose un polvo rojo, que es óxido mercúrico (**145**), en cuya acción se desarrollan 31 calorías; se combina con el azufre a temperatura poco elevada, formando sulfuro; con muchos metales forma *amalgamas*, algunas muy interesantes. El ácido yodhídrico le ataca rápidamente; el bromhídrico, con lentitud en frío; el clorhídrico gaseoso no le ataca, ni aun a 300°. El ácido sulfúrico concentrado y caliente le transforma en sulfato, desprendiendo gas sulfuroso; el ácido nítrico o nitrato mercurioso, y nitrato mercúrico si actúa en caliente, desprendiéndose en todos casos vapores nitrosos.

742. Extracción.—La metalurgia del mercurio se funda en hechos bien sencillos; unas veces el sulfuro se beneficia, como en Almadén y en Idria, sometiéndole a la tostación para que el azufre se desprenda en estado de gas 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 substancias calizas, 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 extracción en hornos A B (fig. 128), 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 a condensarse en una serie de aludeles *a, b, c*, enchufados unos con otros formando una hilera en ángulo muy abierto, 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 Idria se verifica la tostación del mineral en hornos de reverbero; el vapor de mercurio y el gas sulfuroso producidos atraviesan primero por cuatro cámaras, en las que se condensa el mercurio; comu-

nica la última con un tubo de hierro que desemboca en la chimenea, enfriado por una lluvia de agua fría, en el que termina la condensación de los vapores de mercurio.

743. Purificación.—El mercurio obtenido en la industria suele ser bastante puro; algunas veces, sin embargo, le impurifican otros metales (bismuto, estaño, plomo, cobre), que no se separan completamente por la destilación, a los que es debido que la superficie no sea tan brillante como cuando está puro, y que sus gotas no afecten la forma esférica, sino que sean alargadas haciendo cola, como se dice. Se le purifica haciéndole caer finamente dividido sobre ácido nítrico diluído (el concentrado en su volumen de agua) y se agita varias veces, con lo que una pequeña parte del

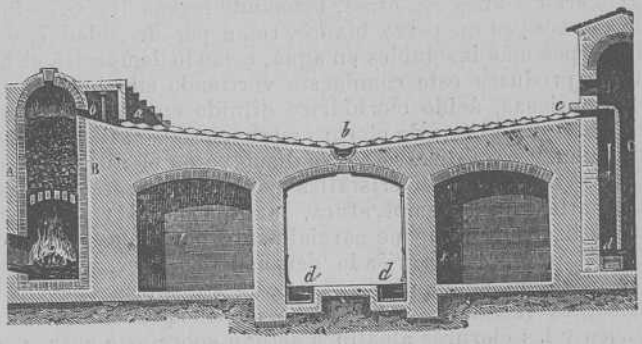


Fig. 128.—Extracción del mercurio.—Procedimiento empleado en Almadén.

mercurio se disuelve, y como los metales que le acompañan le precipitan de sus disoluciones, resultarán aquéllos disueltos y el mercurio que se disolvió será precipitado casi completamente; se lava con agua destilada y se le deseca. Cuando únicamente le impurifica la película del óxido que cubre la superficie, se le filtra por un embudo de pico muy afilado de cristal o de papel satinado, y aquélla queda adherida a sus paredes. La destilación de este metal se practica en retortas o en las vasijas cilíndricas de hierro en que circula en el comercio, a cuyo orificio se adapta un cañón de fusil encorvado, rodeando en su extremidad un lienzo en forma de bolsa que toque con la superficie del agua de un depósito donde se condensan los vaporos sin que se produzcan absorciones; esta purificación no es perfecta, siendo preferible destilar el mercurio en el vacío y en vasijas de vidrio a más baja temperatura.

744. 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 la plata (**625**) consume grandes cantidades de mercurio. Recientemente ha hallado aplicación en la fabricación de una lámpara eléctrica de vacío, en la cual salta el arco entre dos eléctrodos de éste metal a través de sus propios vapores; esta lámpara que emite una luz verdosa muy rica en rayos ultraviolados, se fabrica en cuarzo transparente que resiste los cambios de temperatura y deja pasar aquellos, siendo de aplicación en usos científicos y médicos.

715. Cloruro mercurioso *(subcloruro de mercurio, calomelanos, mercurio dulce).*—Cl_2Hg_2 o ClHg.—Unas veces se presenta en cristales transparentes, que son prismas de base cuadrada, aglomerados unos con otros, formando masas fibrosas e incoloras; otras veces es un polvo blanco, tiene por densidad 7, es uno de los cuerpos más insolubles en agua, como lo demuestra el hecho de que se produzca este compuesto vertiendo en disoluciones de sales mercuriosas, ácido clorhídrico diluído en 250.000 veces su peso de agua; un gramo de cloruro mercurioso necesita 12 litros de agua hirviendo para disolverse; se disuelve en el nitrato de mercurio, de cuya disolución cristaliza por enfriamiento; se funde y volatiliza a la misma temperatura, dando vapores cuya densidad es 0,26; 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, pero mucho menos que éste. El ácido clorhídrico y los cloruros alcalinos actúan sobre este cuerpo separándose mercurio y transformándole en cloruro mercúrico soluble y muy venenoso:

$$Cl_2Hg_2 + 2ClNa = Hg + 2ClNa,Cl_2Hg.$$

A este hecho suele atribuírsele gran importancia, por si puede verificarse esta reacción en el estómago, de haber en éste sal común, y producirse por consiguiente intoxicaciones; por esto suele aconsejarse que no se tomen alimentos salados poco tiempo antes o después de haber tomado cloruro mercurioso; sin embargo, esta transformación se verifica a la temperatura de ebullición de las disoluciones de cloruros alcalinos. El amoníaco y otros álcalis, le ennegrecen, el primero por formar $ClHg_2NH_2$ (blanco) *mezclado con Hg* muy dividido y los demás porque dejan en libertad *óxido mercurioso.*

Se prepara por la acción del calor sobre una mezcla de cloruro sódico y sulfato mercurioso:

$$2ClNa + SO_4Hg_2'' = SO_4Na_2 + Cl_2Hg_2$$

El cloruro mercurioso, que es volátil, se sublima en las partes frías del aparato, en masas cristalinas; si a su vapor se le hace penetrar en grandes recipientes, al mismo tiempo que vapor de agua, se condensa en polvo blanco impalpable (*calomelanos al vapor*), cuya forma es preferible a la anterior para los usos médicos.

Se le prepara por vía húmeda tratando el nitrato mercurioso por ácido clorhídrico o 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., y en la industria para decorar la porcelana junto con el oro.

746. Cloruro mercúrico (*bicloruro de mercurio, sublimado corrosivo, solimán*.—Cl_2Hg.—Cristaliza en prismas rectos romboidales anhidros; es incoloro, de sabor estíptico y acre, muy desagradable; menos denso que el anterior (5,42); es soluble en agua (un gramo de cloruro mercúrico en 15,22 gramos de agua a + 10° y en 1,85 gramo de agua a 100°), en alcohol y en éter, que no disuelven al mercurioso; se funde a 265°; hierve a 295°, dando vapores, cuya densidad es 9,42, que se condensan por enfriamiento en agujas o en masas blancas formadas por cristales octaédricos; hervida su disolución desprende vapores de esta sal, a la par que vapor acuoso.

Es muy venenoso; ataca las mucosas y produce rápidamente la muerte; forma con la albúmina un compuesto blanco, insoluble e imputrescible, por lo que se emplea la clara de huevo como contraveneno de este cuerpo y se le aplica para conservar substancias animales; también se emplea como contraveneno el sulfuro ferroso recién precipitado, porque forma cloruro de hierro y sulfuro de mercurio insoluble: $Cl_2Hg + SFe = Cl_2Fe + SHg$.

Con los cloruros alcalinos forma cloruros complejos (*clorohidrargiratos*), solubles y cristalizables, habiendo recibido el nombre de *sal de la ciencia, de la sabiduría* o *de Alembroth*, el que forma con el cloruro amónico; con el amoníaco producen las disoluciones de cloruro mercúrico el *precipitado blanco* ($ClNH_2Hg''$) que puede considerarse como el cloruro amónico, en el que dos átomos de hidrógeno han sido reemplazados por uno de mercurio El mercurio puede sustituir a todo o parte del hidrógeno del amoníaco o del radical amonio, dando derivados de carácter básico, que se llaman *mercuriamminas* ó *mercuriamonios*, que se combinan con los ácidos y otros cuerpos electro-negativos, originando los compuestos *mercuriamónicos*, a los que pertenece el *precipitado blanco*, que es un *cloruro de mercuriamonio*.

Se prepara calentando una mezcla de cloruro sódico y sulfato mercúrico.

$$2ClNa + SO_4Hg'' = SO_4Na_2 + Cl_2Hg''$$

La operación se practica en una sublimatoria (fig. 129) colocada en baño de arena; en la bóveda y cuello de aquélla se sublima el cloruro mercúrico, quedando en su fondo el sulfato sódico.

En los laboratorios se emplea para preparar algunos cloruros y como reactivo; en Medicina como medicamento, y en dosis muy pequeñas, al 1 por 1000, como antiséptico poderoso para la conservación de substancias orgánicas animales y vegetales, a cuyo efecto se las sumerge en disoluciones alcohólicas de cloruro mercúrico; también se usa para conservar las traviesas de las vías férreas, para preparar colores de anilina, para estampar el algodón y en fotografía.

747. Yoduro mercurioso.—I_2Hg_2 o IHg.—Se presenta unas veces en polvo verde obscuro, otras cristalizado en cristales ortho-rómbicos, *rojos en caliente y amarillos en frío;* insoluble en agua y en alcohol, muy denso; es volátil, comienza a emitir vapores a 190°, a 290° se funde y destila a 310°; se desdobla fácilmente en yoduro mercúrico y mercurio metálico, desdoblamiento que tiene lugar espontáneamente, aun en la obscuridad, al cabo de algún tiempo y más deprisa bajo la acción de la luz.

Fig. 129.
Preparación del cloruro mercúrico.

Se prepara triturando juntos yodo, mercurio y alcohol, o por doble descomposición entre una sal mercuriosa y un yoduro alcalino.

748. Yoduro mercúrico.—I_2Hg.—Cristaliza en octaedros de base cuadrada, y otras veces 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 (6,3), insoluble en agua, algo soluble en alcohol, sobre todo en caliente, de cuya disolución se depositan por enfriamiento cristales rojos pequeños; poco soluble en éter; se disuelve en las disoluciones concentradas y calientes de cloruro sódico y de yoduro potásico, y por enfriamiento cristaliza en octaedros. Calentado a 150° toma color ama-

rillo; a 238° se funde en un líquido amarillo intenso que se solidifica en masas amarillas, y a mayor temperatura se volatiliza, dando vapores casi incoloros, que se condensan en cristales prismáticos amarillos. Calentando fuertemente los vapores incoloros de yoduro mercúrico se disocia esta sal, apareciendo vapores violados de yodo, que desaparecen en las partes frías del aparato, porque vuelve a formarse el yoduro mercúrico; es, por lo tanto, un ejemplo notable de disociación. Cuando a 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 desprendimiento bien perceptible de calor (3 calorías).

El yoduro potásico forma con el mercúrico un compuesto, el *yodo hidrargirato potásico*, soluble en agua (*reactivo de Mayer*); adicionando potasa a esta disolución no precipita y constituye el llamado *reactivo de Nessler*, muy sensible para reconocer la presencia del amoníaco, con el que produce precipitado parduzco o una opalinidad amarilla, según su cantidad (pág. 159).

Se prepara el yoduro mercúrico tratando 4 partes de cloruro mercúrico por 5 de yoduro potásico: $2IK + Cl_2Hg'' = 2ClK + I_2Hg''$.

Se emplea en Medicina en pequeñas dosis, porque es venenoso.

749. Cianuro mercúrico.—Cy_2Hg.—Cristaliza en prismas rectos de base cuadrada, es blanco, de sabor metálico nauseabundo, se disuelve en 8 partes de agua fría, siendo más soluble en la caliente y muy poco en alcohol; el calor le descompone en mercurio y cianógeno (**473**); con los hidrácidos desprende ácido cianhídrico; el ácido nítrico le disuelve sin alterarle; es muy venenoso. Sus disoluciones acuosas no son *electrolitos*.

Se prepara hirviendo una 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 obscuro; 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 *sulfocianato* (*sulfocianuro*) *de mercurio*, que es un polvo blanco, insoluble, que se descompone por el calor, aumentando de volumen y desprendiendo vapores de mercurio (*serpientes de Faraón.*)

750. Oxido mercurioso.—Hg_2O.—Es de color verdoso obs-

curo, casi negro, muy inestable, puesto que a 100° o por la luz, se descompone, desdoblándose en óxido mercúrico y mercurio metálico. Se prepara por la acción de la potasa sobre el cloruro mercurioso o sobre una disolución poco concentrada de nitrato mercurioso.

751. Oxido mercúrico.—HgO.—Fué conocido con los nombres de *prccipitado per se, precipitado rojo*, y otros varios; es un polvo cristalino, *rojo anaranjado; preparado por vía húmeda es amorfo y amarillo;* se disuelve muy poco en agua, el calor le descompone en mercurio y oxígeno (**145**); la luz le reduce algo; el cloro le transforma en cloruro o en oxicloruro, desprendiendo anhídrido hipocloroso: es oxidante enérgico porque cede su oxígeno a muchos cuerpos, alguna vez con explosión, como sucede con el azufre; el amoníaco seco le transforma en un cuerpo blanco muy explosivo, llamado nitruro de mercurio (N_2Hg_3). El óxido amarillo es más enérgico que el rojo en sus acciones químicas, pero entre ambos no hay más diferencia que el grado de división.

Se prepara por vía seca descomponiendo el nitrato mercúrico en un matraz calentado en baño de arena, se desprenden vapores nitrosos y queda el óxido mercúrico: por vía húmeda, precipítando la disolución de una sal mercúrica por la potasa o la sosa.

Se emplea en los laboratorios, en Medicina, en la coloración de la porcelana y para barnizar las quillas de las embarcaciones e impedir por su toxicidad o la que resulta por la acción del ClNa, la adherencia de animales y plantas marinos.

752. Sulfuro mercúrico.—SHg.—Existe en la naturaleza contrituyehdo el *cinabrio*. Se presenta unas veces en masas compactas o en cristales prismáticos transparentes de color rojo, otras en un polvo amorfo y negro; su densidad 8,124, no se disuelve en agua; el calor le volatiliza sin fundirle y sus vapores se condensan en masas de color rojo intenso; arde en el aire con llama azul, produciéndose gas sulfuroso y vapores de mercurio; los ácidos clorhídrico y nítrico le atacan con dificultad; el agua regia lo hace con energía; el ácido yodhídrico le convierte en yoduro mercúrico y gas sulfhídrico.

Se prepara por vía húmeda precipitando una sal mercúrica por el hidrógeno sulfurado; por vía seca, triturando una parte de azufre con 6 de mercurio; de ambas maneras se forman masas negras (*etiope mineral*), que después se subliman en cristales rojos (*cinabrio artificial*).

Bermellón.—Recibe este nombre una variedad de sulfuro de mercurio muy dividido, de color rojo escarlata, que se prepara triturando durante algunas horas 38 partes de flor de azufre, 100 de mercurio y 25 de potasa disuelta en 150 de agua: la masa, negra al principio, va to-

mando poco a poco color rojo escarlata; se lava después con agua sobre un filtro, y se deseca.

Se emplea el sulfuro mercúrico en Medicina y los bermellones en la pintura, para dar color al lacre, etc.

Se considera como *sulfuro mercurioso*, el precipitado negro que produce el gas sulfhídrico en las disoluciones de las sales mercuriocas; pero es tan inestable, que enseguida se desdobla en sulfuro mercúrico y mercurio metálico.

753. Amalgamas más 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 fabricación de espejos; la de oro y la de plata sirven para la extracción de éstos y para el dorado y el plateado de otros metales; las de cobre, que son blandas recién preparadas, como las anteriores, se endurecen después y se emplean para obtener moldes de ciertos objetos y como mastic para los dientes.

754. Sulfatos de mercurio.—El *sulfato mercurioso* (SO_4Hg_2) cristaliza en prismas de color blanco, poco soluble en agua, el calor le funde y a mayor temperatura se descompone, desprendiendo gas sulfuroso, y el óxido de mercurio queda unido al sulfato no descompuesto. Se prepara calentando mercurio en exceso con ácido sulfúrico concentrado.

El *sulfato mercúrico* (SO_4Hg'') es un polvo blanco, muy poco soluble en agua; el calor le descompone, desprendiendo anhídrido sulfúrico, gas sulfuroso y oxígeno, y dejando como residuo óxido mercúrico; el agua en gran cantidad le transforma en un polvo amarillo (*turbit mineral*), que es un sulfato básico ($SO_4Hg,2HgO$), (pág. 81) quedando en disolución 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.

755. Nitratos de mercurio. — El *nitrato mercurioso* neutro $(NO_3)Hg_2$ 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 frío el mercurio en exceso por ácido nítrico, diluído en la mitad de su volumen de agua; por una acción prolongada de dichos cuerpos se producen los nitratos básicos.

El *nitrato mercúrico neutro* $(NO_3)_2Hg$ cristaliza con 8 moléculas de agua, cuando sus disoluciones concentradas hasta consistencia de jarabe se sometan a —15°. Forma varios nitratos básicos, de los que uno de la fórmula $(NO_3)_2Hg,2HgO,H_2O$ se precipita en un polvo amarillo (*turbit nitroso*) cuando se adiciona al neutro gran cantidad de agua. Se prepara tratando el mercurio por ácido nítrico hirviendo; concentrada la disolución, se depositan primero cristales voluminosos de nitrato básico y las aguas madres enfriadas a —15° dejan depositar el nitrato neutro.

Estos nitratos son muy empleados en Medicina.

756. Caracteres de las sales de mercurio.—Son unas blan-

cas y otras tienen colores diversos; su sabor es metálico muy desagradable y son muy venenosas, ocasionando alteraciones rápidas o lentas según que el envenenamiento sea agudo o crónico; estas alteraciones suelen manifestarse por gran salivación (ptialismo), temblor mercurial, etc. Sus principales reactivos son:

Acido clorhídrico o cloruro soluble: Las *mercuriosas*, precipitado blanco, en grumos, de cloruro mercurioso, que se ennegrece con amoníaco; las *mercúricas*, nada.

Acido sulfhídrico y sulfuros solubles: unas y otras precipitado negro de sulfuro de mercurio, insoluble en el sulfuro amónico pero soluble en el sódico.

Carbonatos solubles: las *mercuriosas*, precipitado blanco sucio; las *mercúricas*, rójizo.

Potasa o sosa: las *mercuriosas*, precipitado negro; las *mercúricas*, amarillo.

Amoniaco: las *mercuriosas*, negro; las *mercúricas*, blanco (**748**).

Yoduro potásico: las *mercuriosas*, verde; las *mercúricas*, rojo escarlata, soluble en exceso de reactivo.

Cromatos solubles: las *mercuriosas*, precipitado rojo de cromato mercurioso.

Cloruro estannoso: las *mercúricas*, precipitado blanco que se vuelve gris.

Lámina de cobre: mancha gris obscura que adquiere brillo por frotamiento y desaparece por el calor.

757. Cuarto grupo de metales divalentes.—Se incluyen en él el *manganeso*, *cobalto* y *níquel* que, aunque pueden actuar también como trivalentes y aun como tetravalente el primero, sus compuestos *más estables* en las condiciones ordinarias son siempre aquellos en que funcionan como divalentes sobre todo actuando como cationes simples; excepcionalmente y en algunos iones complejos tienen estabilidad también con dinamicidades superiores.

MANGANESO.—Mn = 54,93 (55).

758. 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 Bermann y Gahn la aislaron su nombre, procede del mineral *manganesa*, que parece quiere decir falsa piedra magnética. No se le encuentra libre en la naturaleza, pero son numerosos sus compuestos, como la *pirolusita*, la *braunita*, etc. En las cenizas de casi todos los vegetales y de los tejidos animales existe el manganeso en pequeña cantidad, acompañando al hierro.

759. Propiedades y extracción.—Es gris blanquecino parecido al hierro, de textura granujienta, no raya al vidrio cuando no contiene carbono, su densidad 7,2, poco fusible (1900°) y se volatiliza en el horno eléctrico; se altera en el aire húmedo tomando color parduzco tanto más fácilmente cuanto más carbono contiene, descompone

el agua a 100°, desprendiendo hidrógeno: forma compuestos manganosos, en los que funciona como *bivalente*, y mangánicos, en los que actúa como *trivalente*; también funciona a veces con dinamicidades superiores; origina a veces los aniones MnO_4'' y permangánico MnO_4' dando lugar a compuestos parecidos a los del cloro. Se obtiene por el método de *Goldschmidt* (pág. 350) o reduciendo el óxido manganoso-mangánico, o el carbonato manganoso por el carbón de azúcar a temperatura muy elevada; el manganeso carburado que resulta se afina calentándole con óxido de manganeso.

760. Aplicaciones.—Hasta ahora no las tiene aislado; en unión del hierro da los llamados hierros manganíferos, muy estimados para la fabricación del acero.

761. Cloruros de manganeso.—El *cloruro manganoso* (Cl_2Mn'') cristaliza en tablas cuadradas que contiene 4 moléculas de agua, de color rosado, muy soluble en aquélla y algo en el alcohol, de cuya disolución cristaliza con 2 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 ácido clorhídrico; se utiliza para preparar este cuerpo el resíduo de la obtención del cloro purificándole

Se conocen un *cloruro mangánico* (Cl_3Mn) que se produce tratando el hidrato mangánico por ácido clorhídrico y es muy inestable, y un *tetracloruro de manganeso* (Cl_4Mn) más inestable que el anterior.

762. Oxidos de manganeso.—Se conocen los siguientes:

Oxido manganoso	MnO
— mangánico o sexquióxido de manganeso.	Mn_2O_3
— manganoso-mangánico	Mn_3O_4
Bióxido de manganeso (anhídrido manganoso).	MnO_2
Anhídrido mangánico	MnO_3
— permangánico	Mn_2O_7
Se admite la existencia de un tetraóxido	MnO_4

Los anhídridos forman los ácidos correspondientes, que son:

Acido ortomanganoso	MnO_4H_4
— metamanganoso	MnO_3H_2
— mangánico	MnO_4H_2
— permangánico	MnO_4H

El *óxido manganoso* o *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 [$Mn(OH)_2$] que se produce cuando se precipita una sal manganosa por un álcali; es blanco y se altera enseguida en el aire, tomando color pardo, porque pasa a $MnO_3H_2.MnO_3Mn$

etcétera. Es un óxido de carácter *básico* (pág. 504) por contraposición a los demás óxidos de manganeso, que son *ácidos* o salinos. Se prepara el protóxido reduciendo alguno de los otros óxidos o el carbonato manganoso por el hidrógeno.

El *óxido manganoso mangánico* u *óxido rojo o magnético de manganeso (hausmanita)* (Mn_3O_4), cristaliza en octaedros isomorfos con los del óxido magnético de hierro; se presenta también amorfo, de color rojo parduzco; debe considerarse como una sal manganosa del ácido ortomanganoso: MnO_3Mn_2 y su nombre, por consiguiente, será *ortomanganito manganoso*; en él, el primer átomo de metal actúa como tetravalente y los demás como divalentes. Se produce siempre que se calcinan los demás óxidos a temperatura elevada.

El *óxido mangánico* o *sexquióxido de manganeso* (Mn_2O_3) existe en la naturaleza cristalizado (*braunita*), siendo isomorfo con la alúmina y el óxido férrico; forma un hidrato mangánico $Mn_2O_3 + H_2O = Mn_2O_4H_2$) de color pardo obscuro que se halla cristalizado en la naturaleza (*acerdesa*). Se prepara el sexquióxido, calcinando el bióxido al rojo obscuro; debe ser considerado como una sal manganosa del ácido meta manganoso: MnO_3Mn en que el primer átomo es tetravalente y el segundo divalente; esta sal, parecida a los carbonatos CO_3Mn o metasilicatos SiO_3Mn debe llamarse metamanganito manganoso.

763. Bióxido de manganeso (*pirolusita*). —MnO_2.— Cristaliza en prismas rectos romboidales, negros con brillo acerado; se presenta también en un polvo amorfo negro; el calor le hace perder parte de su oxígeno, transformándole en sexquióxido o en óxido rojo, según la temperatura; calentado con ácido clorhídrico desprende cloro y se forma cloruro manganoso (**102**); con el ácido sulfúrico se transforma en sulfato manganoso con desprendimiento de óxigeno; calentado con los álcalis fijos en presencia del aire, produce manganatos, es por lo tanto, *un óxido singular* (**504**); sin embargo, forma con el anhídrido sulfúrico un compuesto SO_3MnO_2 y con la barita, la cal y la magnesia se une también formando *manganitos*. Se forma un hidrato de este bióxido, de color pardo obscuro, cuando se hace pasar cloro en exceso por agua que tenga en suspensión hidrato o carbonato manganosos; este es el $Mn(OH)_4$ o *ácido ortomanganoso* que por deshidratación moderada origina el MnO_3H_2 *(ácido metamanganoso)*.

Se le prepara puro y anhidro, sometiendo gradualmente hasta 155° una disolución concentrada de nitrato manganoso; se desprenden vapores nitrosos y se deposita una substancia 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 ácido nítrico o con agua acidulada por ácido clorhídrico y se la lava después perfectamente con agua común primero y destilada después.

Tiene muchas aplicaciones; en los laboratorios, para obtener el oxígeno, el cloro, etc.; en la industria, para quitar el color al vidrio (*jabón de vidrieros*, pág. 412), para hacer secantes los aceites empleados en la pintura, para la obtención de hierros manganíferos, para teñir el algodón de color *kaki*, etc.

764. Anhidrido y ácido mangánicos: manganatos.—El trióxido de manganeso MnO_3, es según Franke, un sólido rojo obscuro cuyas disoluciones acuosas o sulfúricas son poco estables, sublimable a 50° con descomposición parcial, y que resulta tratando la disolución sulfúrica de permanganato potásico a baja temperatura, por la cantidad de carbonato alcalino justamente precisa para saturar el exceso de sulfúrico. Su disolución acuosa que es roja, se cree que contiene el ácido mangánico, pero esta disolución se descompone rápidamente desprendiendo O y depositando MnO_2; se conocen mucho mejor, los *manganatos*, cuya fórmula general es $MnO_4M'_2$, de los que los solubles dan disoluciones verdes, que hervidas cambian de color, porque pasan a permanganatos; los cuerpos reductores, como el hidrógeno sulfurado, el gas sulfuroso, las sales ferrosas, las materias orgánicas, etc., les descoloran rápidamente. De todos ellos, el único interesante es el potásico.

765. Manganato potásico.—MnO_4K_2.—Cristaliza en prismas de color verde obscuro, 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 bióxido del manganeso, transformándose en permanganato:

$$\underset{\text{manganato potásico.}}{3MnO_4K_2} + 2H_2O = 4KOH + MnO_2 + \underset{\text{permanganato potásico.}}{2MnO_4K}$$

si a éste se le adiciona potasa, vuelve a recuperar el color verde:

$$\underset{\text{permanganato potásico.}}{2MnO_4K} + 2KOH = H_2O + O + \underset{\text{manganato potásico.}}{2MnO_4K_2}$$

estos cambios de color han motivado la denominación de *camaleón mineral*, que se da al manganato potásico; es 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:

$$3MnO_2 + 2KOH = Mn_4OK_2 + Mn_2O_3 + H_2O$$

se produce una masa negra, formada por manganato potásico y sexquióxido de manganeso, que tratada por agua se disuelve el manganato con color verde; concentrando la disolución en el vacío, 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 o el nitrato potásicos, se obtiene más manganato.

766. Anhídrido permangánico.—Mn_2O_7.—Es líquido espeso, de color verdoso obscuro; tiene olor que recuerda el del ozono (**149**); muy soluble en agua, a la que da color violado purpúreo; absorbe el vapor acuoso de la atmósfera; se disuelve también en el ácido sulfúrico, teniendo la disolnción color verde aceituna; el calor le descompone, y a 40° detona, a pesar de lo cual se le puede destilar. Se le prepara echando poco a poco permanganato potásico en polvo, sobre ácido sulfúrico de 66°, enfriado a —20°; aparecen unas gotas oleaginosas, que son de anhídrido permangánico, y estas se recogen destilando a baja presión.

Según Franke este conjunto no es sino una mezcla del MnO_3 aislado por él, con el MnO_4 *azul* de vapores *azules* y con propiedades parecidas al ozono, que se produce también al añadir el permanganato al ácido sulfúrico.

767. Acido permangánico.—MnO_4H.—Se presenta en masas pardo-rojizas que se disuelven en agua, dando disoluciones de color rojo carmesí, que es como generalmente se le obtiene; se altera con mucha facilidad por la acción del calor, de la luz y todos los cuerpos ávidos de oxígeno; es muy oxidante, transformándose con rapidez en hidrato mangánico y desprendiendo oxígeno. Corresponde por su fórmula al ácido perclórico, y como éste, es monosábico. Se prepara tratando el permanganato bórico por ácido sulfúrico, y evaporando a poca temperatura la disolución.

768. Permanganatos.—MnO_4M'.—Los solubles dan disoluciones de color purpúreo violado, semejantes a las 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 manera análoga a la del permanganato potásico, único que tiene importancia.

769. Permanganato potásico.—MnO_4K.—Cristaliza en agujas de color pardo obscuro con reflejos metálicos, isomorfas con el perclorato potásico; se disuelve en agua sin alterarse, y la disolución es de magnífico color purpúreo intenso; se descompone a 240°, desprendiendo oxígeno y dejando como residuo manganato potásico y bióxido de manganeso; es oxidante enérgico, sobre todo cuando se le mezcla con ácido sulfúrico, de tal manera que produce la combustión de muchas substancias, hasta con explosión (obtención del ozono); sus disoluciones son descoloradas por todos los cuerpos reductores, como el gas sulfuroso, las sales ferrosas, las materias orgánicas, etc. Cuando actúa en presencia de SO_4H_2, dos moléculas de esta sal ceden 5 átomos de oxígeno a los cuerpos oxidables y solo tres en líquido neutro o alcalino según indican las ecuaciones siguientes:

$$2MnO_4K + 3SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2SO_4Mn + 3H_2O + O_5$$

$$2MnO_4K + H_2O = 2MnO_2 + 2KOH + O_3$$

De estos hechos se sacan aplicaciones muy interesantes en análisis química y en Medicina.

Se prepara calentando en crisol de hierro una mezcla de 4 partes de bióxido de manganeso en polvo fino, 3 $^1/_2$ de clorato potásico y 5 de potasa cáustica disuelta en muy poca agua; se remueve la masa continuamente hasta que esté bien seca, y se eleva la temperatura al rojo obscuro; después de fría 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 diluído y se le avapora a poca temperatura, dejando depositar cristales que se desecan sobre ladrillos absorventes.

También preparando primero manganato potásico y oxidándolo después por aire ozonizado, cloro o electrolíticamente en la región anódica.

Se emplea en Química como reactivo, y en Medicina; sus aplicaciones son siempre como oxidante enérgico.

770. Sulfuro de manganeso.—SMn.—El natural *(alabandina)* se presenta en masas cristalinas de color gris obscuro con brillo acerado, que dan un polvo gris verdoso; el hidratado es de color de carne, que se vuelve pardo muy pronto en contacto del aire; se conoce una modificación *verde*, menos hidratada que la de color rosa; se transforman la una en la otra en determinadas circunstancias; no se disuelve en agua, pero sí en los ácidos, con desprendimiento de gas sulfhídrico. Se prepara anhidro por la acción del calor sobre el hidratado, o fundiendo una mezcla de azufre y de bióxido de manganeso; el hidratado, precipitando una sal manganosa por un sulfuro soluble.

771. Sulfato manganoso.—SO_4Mn''.—Cristaliza a 6°, en prismas romboidales oblicuos, que contienen 7 moléculas de agua como los del sulfato ferroso, con quien es isomorfo, de 7° a 20°, los cristales no contienen más que $5H_2O$, y son isomorfos con los del sulfato cúprico; a mayor temperatura cristaliza sólo con 4 o con 3 moléculas; su color es rosado, tanto más intenso cuanto mayor es la cantidad de agua de cristalización que contiene; es muy soluble, pero menos a la temperatura de la ebullición que a otras inferiores; a 200° pierde toda el agua y queda reducido a un polvo blanco, que resiste el calor sin descomponerse. Se prepara tratando el óxido o el carbonato manganosos, o el bióxido de manganeso (pág. 488), por ácido sulfúrico y concentrando la disolución.

El *sulfato mangánico* $[(SO_4)_3Mn_2''']$ se forma cuando se trata el hidrato mangánico por ácido sulfúrico; es de color obscuro y da disoluciones rojas; con los sulfatos alcalinos forma alumbres.

772. Carbonato manganoso.—CO_3Mn''.—Existe en la naturaleza unido a los de magnesio y ferroso, con los que es isomorfo. El artificial es un polvo blanco, ligeramente rosado, insoluble en agua, a 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 car-

bonato soluble; generalmente se utilizan para prepararle los residuos de la obtención del cloro.

773. Caracteres de las sales de manganeso.—Las *manganosas*, son incoloras o de color rosado; las *mangánicas*, son pardo-rojizas o violadas. Sus principales reactivos son los siguientes:

Acido clorhídrico: no dan precipitado.
Acido sulfhídrico: las *mangánicas*, precipitado de azufre, reduciéndose a manganosas.
Sulfuros solubles: las *manganosas*, precipitado de color de carne, de sulfuro manganoso; las *mangánicas*, una mezcla de azufre y sulfuro manganoso.
Carbonatos alcalinos: las *manganosas*, precipitado blanco de carbonato manganoso; las *mangánicas*, precipitado pardo de hidrato mangánico, desprendiéndose anhidrido carbónico.
Alcalis: las *manganosas*, precipitado blanco, que se obscurece, y las *mangánicas*, pardo, de los hidratos respectivos.
Carbonato sódico y nitro: calentando la mezcla en una cucharilla metálica, toma color verde porque se forma manganato.
Bióxido de plomo y ácido nítrico: los óxidos de manganeso y sus sales, *excepto el cloruro*, dan por ebullición con los anteriores reactivos, coloración violada de ácido permangánico.
Bórax: a la llama, perla amatista.

NIQUEL — Ni = 58,68.

774. Historia y estado en la naturaleza.—Descubierto por el mineralogista sueco Cronsted (1751) en el sulfuro-arsénico de níquel *(kupfer-níquel)*; se le ha hallado en algunos aerolitos; existe además en otros minerales, generalmente asociado al cobalto y al hierro; es notable el mineral de Nueva Caledonia, llamado *garnierita* o *numeita* (silicato doble de níquel y magnesio), porque no contiene azufre, arsénico ni cobalto.

775. Propiedades.—Es de color blanco argentino, muy duro, más tenaz que el hierro, dúctil y maleable; su densidad varía desde 8,38 a 8,8 cuando ha sido muy forjado; es magnético, pero menos que el hierro, y deja de serlo a 250°; se funde a 1500°; puede absorber por electrolisis hasta 165 veces su volumen de hidrógeno; se combina directamente con el cloro al rojo obscuro, con desarrollo de calor; a la temperatura ordinaria no se altera en el aire; arde en el oxígeno puro; se combina a temperatura elevada con el carbón y forma una especie de fundición; los ácidos clorhídrico y sulfúrico le atacan lentamente, el nítrico le disuelve con rapidez y se hace pasivo como el hierro en dicho ácido concentrado. Forma con el óxido de carbono un compuesto de la fórmula $Ni\ (CO)''_4$ (*níquel carbonilo*), líquido incoloro que se congela a — 25°, hierve a 46° y se descompone a 180° en óxido de carbono y níquel.

776. Extracción.—En la industria se extrae este metal del *kupfer-níquel* o del compuesto de azufre, arsénico, cobre, hierro y ní-

quel, llamado *speiss*, que queda en el fondo del crisol cuando se obtiene el esmalte azul con minerales de cobalto y níquel; tostado y fundido varias veces, van separándose de él el azufre, el arsénico y gran parte del hierro, quedando el níquel metálico aleado con algo de cobre, que puede utilizarse para muchas de sus aplicaciones. Hoy se extraen grandes cantidades de níquel muy puro de la garnierita utilizando el método de *Goldschmidt* (pág. 350).

En los laboratorios se le obtiene puro reduciendo el óxido de níquel por el carbón en crisol brascado o calcinando el oxalato de níquel, que desprende anhidrido carbónico y deja el níquel metálico.

Obtiénese también por *electrolisis* de sus disoluciones, en las que el ánodo es alguna de sus aleaciones con el cobre o las *matas* del método antiguo.

Se aprovecha también actualmente con éxito la formación y descomposición del níquel-carbonilo; para ello la *mata* de níquel obtenida de un modo parecido a la del cobre, se somete al gas de agua que la reduce y después a una corriente de CO a la temperatura de 100°, pasando luego a un descomponedor a 180°.

777. Aplicaciones.—Se emplea para ciertas aleaciones, como el *maillechort* o *packfong*; el *invar* muy apreciada por su escasísimo coeficiente de dilatación (63 % Fe 36 % Ni, 0,5 % C y 0,5 de Mn) y la que sirve para las monedas de vellón de algunas naciones, como Bélgica; para cubrir el hierro y otros metales oxidables de una capa delgada de níquel, por vía galvánica (*niquelado*), etc.

778 Cloruro de níquel.—Cl_2Ni.—Cristaliza en escamas de color amarillo dorado, untuosas al tacto, solubles en agua, aunque con lentitud; su disolución es verde y concentrada; deposita cristales prismáticos cuadrangulares, verdes y delicuescentes, con seis moléculas de agua, y constituyen el cloruro hidratado; el anhidro es volátil y absorbe el gas amoníaco. Se prepara haciendo actuar directamente el cloro sobre limaduras de níquel al rojo obscuro; el hidrato disolviendo el anhidrido en agua o tratando el níquel por agua regia.

779 Oxidos y sulfuros de níquel.—El *protóxido* (NiO) existe en la naturaleza (*bunsenita*) cristalizado en octaedros regulares de color verde; amorfo es un polvo gris ceniciento que se produce cuando se calcina el nitrato o el carbonato de níquel. Forma un hidrato [$Ni(OH)_2$] que es el precipitado verde manzana que se obtiene tratando las sales de níquel por potasa o sosa; soluble en el amoníaco, dando un líquido azul violáceo. Según Sidot, el óxido de níquel se reduce por el calor sólo, como los óxidos de los demás metales preciosos.

El *sexquióxido* (Ni_2O_3) es negro; calentado fuertemente desprende oxígeno y se transforma en protóxido; tratado por ácido clorhídrico forma cloruro de níquel con desprendimiento de cloro. Se prepara calcinando moderadamente el nitrato de níquel; haciendo actuar el cloro sobre el protóxido hidratado y en suspensión en agua, se forma un polvo azul obscuro casi negro, que es el hidratado del sexquióxido [$Ni''_2(OH)'_6$] o sea el hidróxido niquélico.

Según Baubigny, existe un *óxido niqueloso niquélico*, u óxido mag-

nético de níquel (Ni_3O_4), que se produce cuando actúa el oxígeno a 449° sobre el níquel metálico o sobre su cloruro. Se cree existe un *bióxido de níquel* (NiO_2).

Los *sulfuros de níquel* se producen cuando se calienta el metal con azufre al rojo obscuro, reduciendo el sulfato por el carbón o o precipitando una sal de níquel por un sulfuro soluble.

780. Sulfato de níquel.—SO_4Ni''.—Es amarillo claro, soluble, dando disoluciones verde esmeralda, que concentradas dejan depositar cristales prismáticos rectos romboidales, con siete moléculas de agua, verdes e isomorfos con los del sulfato de magnesio; puede cristalizar con menos agua a temperaturas más elevadas; se descompone al rojo; forma con el sulfato amónico un sulfato doble [SO_4Ni, $SO_4(NH_4)_2$, $6H_2O$] que por electrolisis deja depositar níquel metálico, por lo que se le emplea para el niquelado. Se prepara tratando el níquel, su óxido o su carbonato por ácido sulfúrico.

781. Caracteres de las sales de níquel.—Anhidras son amarillas; las hidratadas, verde esmeralda; su sabor es azucarado al pronto, y estíptico después; son venenosas. Sus principales reactivos son los siguientes:

Ácido clorhídrico: no dan precipitado.
Ácido sulfhídrico; ídem id. si las disoluciones son ácidas.
Sulfuro amónico: precipitado negro de sulfuro de níquel, algo soluble en exceso de reactivo.
Carbonatos solubles: precipitado verde de carbonato de níquel.
Potasa o sosa: precipitado verde manzana, de hidrato de níquel.
Amoníaco: precipitado verde, soluble en exceso de reactivo, y la disolución es azul.
Ferrocianuro potásico: precipitado blanco verdoso de ferrocianuro de níquel.
Metil-Xantogenato potásico (al $1°/_{oo}$): precipitado amarillo de metilxantogenato de níquel *aun en presencia de 100 partes de cobalto* (*A. del Campo y J. Ferrer*)
Dimetilglioxima en disolución alcohólica, sobre las disoluciones amoniacales o acéticas de níquel, precipitado cristalino rojo escarlata extraordinariamente sensible (Tschugaef).

COBALTO.—Co = 58,97 (59).

782. Historia y estado en la naturaleza.—Brandt (1733) fué el primero que designó este cuerpo como un metal particular; su nombre viene de *kobóldt*, denominación que daban los mineros de la Edad Media al sulfoarseniuro de cobalto. Se le encuentra formando sulfuros, arseniuros y sulfoarseniuros, de lo que es notable el llamado *cobalto gris* o *cobaltina*, porque no contiene níquel; también se le halla en los aerolitos, pero en cantidad pequeña.

783. Propiedades.—Blanco argentino, tenaz, dúctil y maleable; su densidad 8,6, es magnético, se funde a 1500°, el aire no le altera a la temperatura ordinaria, pero al rojo le oxida; los ácidos le ata-

can con lentitud, excepto el ácido nítrico, que le disuelve con rapidez; se hace también pasivo en este ácido; forma compuestos *cabaltosos*, en los que funciona como bivalente, y *cobálticos* en que posee la valencia tres; éstos últimos son poco numerosos y los no complejos, ofrecen poco interés.

784. Extracción.—Se extrae calentando el óxido de cobalto con carbón, en corriente de hidrógeno o por óxido de carbono, en cuyo caso queda el metal en polvo, o descomponiendo por el calor el oxalato de cobalto ($C_2O_4CO'' = 2CO_2 + Co$), queda el cobalto esponjoso que se funde en crisol de cal para formar un botón metálico. Actualmente se emplea el método *Goldschmidt* (aluminio-termia.) El tratamiento de los minerales de cobalto, hasta llegar a obtener aquel óxido, muy parecido al de los minerales de níquel, o bien el del producto industrial llamado *esmalte* empleado en el decorado de las porcelanas y para dar color a los vidrios, es objeto de las obras de Química aplicada.

Se utiliza para preparar ciertas aleaciones como la Fe_2Co que posee una permeabilidad magnética diez veces mayor que el mejor hierro dulce: agregado en pequeñas porciones al hierro evita su corrosión a la intemperie y los depósitos galvánicos de cobalto son más adherentes y argentinos que los de níquel.

785. Cloruro de cobalto.—Cl_2Co.—Se presenta en escamas azules, soluble en agua, dando líquidos de color rosa, que dejan depositar cristales delicuescentes de color grosella con 6 moléculas de agua; el anhidro se volatiliza al rojo; calentando el hidratado se vuelve azul, porque pierde aquélla; en esta propiedad se funda su empleo como tinta simpática, porque escribiendo con sus disoluciones muy diluídas no se perciben los caracteres que aparecen de color azul cuando se calienta el papel, volviendo a desaparecer al enfriarse e hidratarse de nuevo. El anhidro se prepara haciendo actuar el cloro sobre el cobalto en polvo al rojo obscuro; el hidratado disolviendo el anterior en agua o tratando el carbonato por ácido clorhídrico.

Se emplea para impregnar ciertos tejidos; con los que se hacen flores artificiales, cuyo color varía del rosa al azul, según la humedad de la atmósfera.

Se conoce un *cloruro cobáltico* (Cl_3Co).

786. Oxidos de cobalto.—Los mejor conocidos son el *protóxido* (CoO) y el *sexquióxido* (Co_2O_3). El *protóxido* u *óxido cobaltoso* es verde agrisado, inalterable en el aire a la temperatura ordinaria; al rojo absorbe el oxígeno y se transforma en óxido cobáltico negro; se disuelve en el bórax fundido, dando vidrios azules, 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, verde con el óxido de cinc (*verde de Rinmann*) y azul el que forma con la alúmina. Se conoce un hidrato de color rosa que se produce cuando se precipita una sal de cobalto por la potasa. El óxido se prepara calcinando dicho hidrato o el carbonato.

El *sexquióxido* (Co_2O_3) es el cuerpo negro que resulta de calcinar suavemente el nitrato de cobalto. Cuando se hace pasar cloro por agua que tenga en suspensión hidrato de cobalto, se forma un hidrato ne-

gro del sexquióxido [$Co(OH)'_3$], que pierde con facilidad agua y se transforma en óxido cobáltico. No forma sales más qus con el ácido acético; los demás ácidos le descomponen; no forma alumbres.

Se emplea para la fabricación del vidrio y del esmalte azul y para la pintura sobre la porcelana.

787. Sulfato de cobalto.—SO_4Co''.—Cristaliza en prismas rojos que contienen siete moléculas de agua y son isomorfos con el sulfato ferroso: solubles en agua y eflorescentes. Se prepara tratando el óxido o el carbonato de cobalto por ácido sulfúrico diluído.

788. Nitrato de cobalto.—$(NO_3)_2Co''$.—Cristaliza en tablas romboidales oblícuas, de color grosella, que contienen 6 moléculas de agua, delicuescentes y muy solubles, dando líquidos de color rosado; por el calor se deshidrata, tomando color violado, y a mayor temperatura se descompone. Se prepara tratando el carbonato de cobalto por ácido nítrico. 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.

789. Compuestos complejos de cobalto: *complejos inorgánicos.* Existen multitud de compuestos inorgánicos metálicos (pasan de 2.000), en los que se ponen de manifiesto los dos géneros de dinamicidades existentes en los átomos, (pág. 52) respondiendo a la fórmula general [MXn]Ry, donde M, representa un átomo del metal, X una molécula neutra de un cuerpo compuesto, *n* el número de estas últimas unidas al metal M por medio de valencias *secundarias*, R un metaloide o anión compuesto cuya valencia multiplicada por el subíndice *y*, sea igual a la valencia *principal* del átomo M que es la misma del catión complejo contenido dentro del corchete. Los metales que más suelen originar este género de compuestos son el Co, Cr, Pt, Cu, etc.; los compuestos más frecuentes que pueden ocupar el lugar de X en la fórmula anterior son NH_3, H_2O, etc., originando las *ammínas* en el primer caso e *hidrinas* en el segundo; estas moléculas enteras y neutras pueden ser no obstante reemplazadas por *iones*, pero en este caso disminuye la *valencia principal* exterior del complejo en tantas unidades cuantas sean las valencias introducidas en la zona de atracción interna del átomo metálico, pudiendo en algunos casos hasta cambiar el carácter del ion complejo que llega a convertirse en anión. Puede comprenderse bien todo esto, examinando una serie de *Werner* (así llamada por ser este químico quien más se ha ocupado de este género de compuestos) correspondiente al cobalto trivalente cuyos complejos gozan de una gran estabilidad:

1.° $\left[Co\ (NH_3)_6\right]'''\ Cl_3$; 2.° $\left[Co\ \begin{matrix}(NO_2)'\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]''\ Cl_2$; 3.° $\left[Co\ \begin{matrix}(NO_2)'_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]'\ Cl$;

Cloruro de cobalti-exammina — Cloruro de cobalti-nitro pentammina — Cloruro de cobalti-dinitro tetrammina

4.° $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]^{o}$; Cobalti trinitro-triammina

5.° $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]^{-}K'$; Cobalti diammoni-tetranitrito potásico

6.° $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_5\\(NH_3)\end{matrix}\right]^{=}K''_2$; Cobalti ammonio pentanitrito potásico

7.° $\left[Co\,(NO_2)_6\right]^{\equiv}K'_3$ Cobaltinitrito potásico

En los 7 términos de cada serie, que no siempre son todos conocidos, se observa que en los tres primeros el complejo metálico actúa como catión cuya valencia disminuye de 3 a 1 porque las moléculas neutras NH_3 han sido reemplazadas de 0 a 2 por el anión $(NO_2)'$ del ácido nitroso; el término 4.° tiene de valencia, *cero* o sea que no es electrolito; los tres términos finales en que continúa la sustitución del NH_3 por el NO_2 sigue disminuyendo la valencia positiva del principio (o lo que es igual, aparece y aumenta la valencia negativa) pasando a ser anión el grupo complejo que encierra el átomo metálico.

Existen también series en que el amoníaco puede estar parcialmente reemplazado por el agua; así, se conocen desde antiguo los compuestos denominados *luteo-cobálticos* que son los que corresponden a la fórmla 1.ª de la serie anterior, y son sales amarillas; *róseo-cobálticos*, que son sales rosadas, que responden a la fórmula

$$\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]'''R_3;$$

purpúreo cobálticos, compuestos rojos cuya constitución es

$$\left[Co\begin{matrix}R'\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]''R'_2$$

o sea análoga a la fórmula 2.ª de la serie anterior; *róseo-purpúreo-cobálticos* que tienen la constitución siguiente: $\left[Co\begin{matrix}R'\\H_2O\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]''R'_2$; *práseo cobálticos* de color verde cuya fórmula, semejante a la tercera de la serie anterior, es $\left[Co\begin{matrix}R'_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]'R'$, etc.

Según la naturaleza del anión que sustituye al amoníaco o agua, resultan además las series de compuestos *cróceo, flavo, xanto, dicroco*, etc., cobálticos, dando lugar a notabilísimos casos de isomería de todas clases, incluso estereoquímica y constituyendo, juntamente con los compuestos enteramente semejantes de otros metales, una química inorgánica totalmente diferente del resto y sumamente parecida por su estructura y trabazón a las que veremos presenta la química orgánica.

790. Caracteres de las sales de cobalto.—Las anhidras son azules y las hidratadas de color rosa o rojas; sus principales reactivos son:

Acidos clorhídrico y sulfhídrico: no dan precipitado.
Sulfuros solubles: precipitado negro de sulfuro de cobalto.
Carbonato potásico o sódico: precipitado rosa, de hidrocarbonato de cobalto.
Carbonato amónico: precipitado rosa, soluble en exceso de reactivo.
Potasa o sosa: precipitado azul, que con exceso de álcali se vuelve rosado.
Amoniaco: ídem íd., soluble en exceao de reactivo.
Nitrito potásico y ácido acético: precipitado amarillo de cobalti-nitrito potásico.
Sulfocianato amónico en disolución concentrada y alcohol amílico: se tiñe éste por agitación de color azul (muy sensible)
Bórax: al soplete, perla azul.

TERCERA FAMILIA

791. Metales trivalentes comprendidos en esta familia.—Deben realmente figurar en ella, además del *oro*, el *bismuto*, que durante mucho tiempo se ha estudiado entre los metaloides, y podría también incluirse el *talio* por sus compuestos tálicos, en los que actúa como trivalente, si bien por el isomorfismo de sus compuestos monovalentes con los de potasio, se le estudia al lado de los monodínamos.

El *aluminio*, *galio* e *indio* cuya valencia, sobre todo por lo que al primero respecta, fué durante algún tiempo motivo de dudas y discusión, es forzoso colocarlos actualmente en este grupo después de bien conocidos sus compuestos.

Otro tanto puede decirse respecto a los metales de las tierras raras.

El *cromo* y *hierro*, pueden ser estudiados, sin duda alguna, entre los divalentes y entre los trivalentes por formar iones de ambas valencias, como les sucede al manganeso níquel y cobalto del grupo anterior; pero a la inversa que estos últimos, los compuestos *crómicos* y *férricos* (iones trivalentes) poseen la máxima estabilidad, en tanto que son sumamente alterables los compuestos *cromosos* y *ferrosos* (divalentes). Por esta circunstancia el sitio adecuado para su estudio es en esta familia, pues aunque también a veces tienen dinamicidades superiores a cuatro (6, 7 y 8), en muy contados casos se encuentran actualmente químicos que los consideren como tetravalentes con átomo doble exavalente, según un criterio que duró bastante tiempo en la ciencia.

Por consiguiente, en esta familia haremos cuatro grupos: 1.°; *oro;* 2.°, *bismuto;* 3.°, *aluminio*, *galio* e *indio*, y como apéndice los metales de las tierras raras; y 4.°, *cromo* y *hierro*.

ORO.—Au = 197,2.

792. Historia.—Conocido desde la más remota antigüedad, puesto que hacen mención de él los libros sagrados de los tiempos bíblicos. Los alquimistas le hicieron el objetivo de sus investigaciones, pretendiendo transmutar en oro otros

metales de menos valor; y si no se realizaron sus aspiraciones, en cambio la ciencia consiguió con sus trabajos descubrimientos muy notables.

793. Estado en la naturaleza.—Existe libre *(oro nativo)* en ciertas rocas cuarzosas formando filones o vetas, en California, en Australia, en el Sur de Africa, etc., se le halla en algunas comarcas auríferas mezclado con tierras silíceas; las arenas de algunos ríos, como el Darro (Granada), el Sil (León), el Agueda (Salamanca), etc., contienen pajitas o pequeñas escamas de oro; a veces se presenta en forma de granos redondeados o de masas cuyo peso varía desde pocos gramos hasta algunos kilogramos, que reciben el nombre de *pepitas de oro*, y son notables algunas por su magnitud (hasta de 84 kilogramos, alguna hallada en Australia) se le encuentra también formando seleniuro y telururo *(calaverita)* áuricos, y aleado con el platino, el iridio, la plata, el cobre, el plomo, etc.; en general, puede decirse que se halla muy difundido en la naturaleza, pero sólo conviene extraerlo en donde es muy abundante.

794. Propiedades físicas. — Cristaliza en cubos de color amarillo característico cuando está puro; reducido a polvo tiene color purpúreo obscuro; su densidad, 19,26; es el más dúctil y el más maleable de todos los metales; se le puede extender en láminas de 0,^{mm},0005 de espesor; es bastante blanco y muy tenaz; reducido a hojas muy delgadas *(panes de oro)* es algo traslúcido, dejando pasar rayos verdes; conduce bien el calor y la electricidad; se funde a 1064; a mayor temperatura se volatiliza, y su vapor es verde; la chispa eléctrica puede volatilizarle también.

Se ha preparado el oro en solución *coloidal* de color *rojo* tratando una disolución diluída de una sal de oro con aldehido fórmico o silicato sódico; de color *azul* reduciendo una disolución al 1/10000 de cloruro áurico por otra de 1/2000 de hidrato de hidracina.

795. Propiedades químicas.—Es de los metales más electro negativos y funciona en las reacciones unas veces como *trivalente* y otras con una dinamicidad inferior *(monovalente)*; a los compuestos en que funciona como trivalente se les denomina *áuricos*, y a los otros *aurosos*. Se combina directamente con los halógenos; el oro en panes arde en atmósferas de cloro; no se altera en el oxígeno puro ni en el aire a todas temperaturas; con el fósforo, arsénico, antimonio y bismuto, se combina a temperaturas elevadas; con casi todos los metales forma aleaciones; no se disuelve en los ácidos, aun en los más enérgicos, hecha excepción del ácido selénico, pero sí en el agua regia (pág. 275), que le transforma en cloruro áurico.

796. Extracción.—Se extrae de las arenas auríferas, sometiéndolas a lavados, cuyo objeto es ir separando las substancias menos densas de las pajitas y granos de oro más densos que estaban interpuestos entre aquéllas; cuando el agua sale clara, se agrega al sedimento mercurio, para que se amalgame con el oro; esta amalgama se exprime en pieles de gamuza para separar el azogue excedente, quedando masas pastosas, que calentadas se volatiliza el mercurio y queda libre el oro.

Para extraerle de las rocas cuarzosas, se empieza por disgregar éstas mediante fuertes chorros de agua a 405 atmósferas de presión, se las tritura y coloca con mercurio y agua en depósitos hemisféricos metálicos (fig. 130), a los que se imprime un movimiento de rotación; en estos depósitos se colocan también dos bolas de hierro, que por el

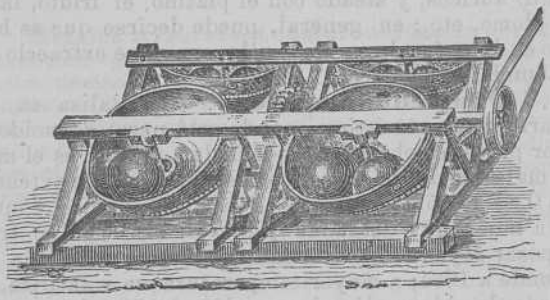


Fig. 130.—Extracción del oro de las rocas cuarzosas.

movimiento de aquéllos, reducen a polvo casi impalpable los trozos de mineral, polvo que queda en suspensión en el agua; las porciones más ligeras van saliendo por aberturas que hay junto a 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 explotar el oro que contienen algunos cobres, se les trata por plomo para formar tortas que, fundiéndolas, el plomo arrastra consigo al oro; sometiéndole después a la copelación (véase Plata), se oxida, quedando el oro puro, a no ser que el plomo o el cobre contengan plata, que resulta aleada con el oro.

Para refinar éste se le añade más plata, hasta que esté en la proporción de tres partes por una de oro (*incuartación*); se funde la aleación para reducirla a granalla, se la trata por ácido sulfúrico, que ataca a la plata, formando sulfato argéntico, y no al oro, que se deposita en polvo y se funde después.

Electrometalurgia del oro.—El procedimiento que se emplea en el

Transwaal consiste en tratar el mineral pulverizado finamente, o los residuos de la amalgamación por disoluciones de cianuro potásico al 3 %; el oro se disuelve por la influencia del cianuro y del oxígeno del aire, formándose un doble cianuro de oro y potasio, que se trata por cinc en virutas o se somete a la corriente eléctrica (que sustituye al cinc), recogiéndose el oro en cátodos formados por láminas delgadas de plomo, de las que se separa por copelación.

797. Aplicaciones.—Casi siempre se emplea el oro aleado con otros metales, porque siendo muy blando cuando está puro, se desgastaría pronto. La más importante es para la fabricación de la moneda, que está constituída por una aleación de oro y cobre, cuyas proporciones constituyen la ley de la moneda, de los diferentes países. Para la construcción de vajillas, de alhajas, etc., se hacen aleaciones de oro y cobre, cuya ley es variable (pág. 354). Se le emplea también para el dorado.

La producción mundial de oro antes de la guerra europea representaba un valor de unos 2.300 millones de pesetas anuales, de los cuales corresponden $^1/_3$ a Africa, $^1/_6$ a Australia y $^1/_8$ a E. U.; su precio que era de 3,437 pesetas el kilogramo, apenas experimentó variación durante los 100 años anteriores a la guerra por lo cual se había adoptado como patrón monetario en multitud de países.

798. Dorado.—Puede hacerse por cuatro procedimientos: 1.°, *dorado a fuego* o por el mercurio, que consiste en frotar los metales que se van a dorar (limpiándolos bien antes con disolución de nitrato ácido de mercurio), con amalgama formada de una parte de oro y 8 de mercurio, calentándoles después para que se volatilice éste y quede el oro, que se bruñe; 2.°, *dorado al temple*, que se practica introduciéndoles durante medio minuto, en disoluciones hirviendo que contengan 100 gramos de oro disuelto en agua regia, 7,5 kilogramos de bicarbonato potásico) que puede reemplazarse por cianuro, fosfato o borato) y 20 litros de agua, se les lava después y se desecan entre serrín caliente; 3.°, *dorado galvánico*, que se efectúa colocando los objetos que se van a dorar, perfectamente limpios, en el polo negativo de una pila eléctrica, cuya corriente descompone una disolución formada por un gramo de cianuro de oro, 10 de cianuro potásico y 100 de agua; el polo positivo debe estar constituído por una lámina de oro que se va disolviendo a medida que el baño va perdiendo este metal. 4.° El dorado que se llama *por aplicación*, se utiliza para decorar el vidrio y la porcelana, empleando el oro en polvo o en panes, adicionado de esencia de trementina y de un fundente.

799. Cloruros de oro.—Se conocen tres: el *monocloruro* (ClAu), que se forma cuando se calienta el tricloruro a 185°, y es blanco amarillento: el *bicloruro* (Cl_2Au), que es el primer cuerpo que resulta de la acción del cloro sobre el oro en polvo, y que hervido con agua se desdobla en monocloruro y en clórido áurico, y el *tricloruro*.

800. Tricloruro de oro (*clórido áurico, sal de oro*).—Cl_3Au.—Cristaliza en prismas amarillo-rojizos, delicuescentes,

muy solubles en agua y en alcohol, y más en éter; a 185° pierde parte de su cloro, convirtiéndose en monocloruro; a mayor temperatura se descompone completamente, quedando el oro libre; es electro-negativo (*clórido*), y forma con el ácido clorhídrico el ácido *cloro-áurico* ($Cl_4AuH = Cl_3Au + ClH$), y con los cloruros electro-positivos, como el potásico, el sódico y el amónico, cloruros dobles o mejor dicho, *cloro-auratos*, de fórmulas análogas, cristalizables. Los reductores le descomponen, separando el metal; tratando una disolución de tricloruro de oro por sulfato ferroso se forma un precipitado pulverulento obscuro de oro metálico:

$$2Cl_3Au + 6SO_4Fe,7H_2O = 2(SO_4)_3Fe_2 + Cl_6Fe_2 + 42H_2O + 2Au.$$

Cuando cae sobre la piel una gota de su disolución se produce una mancha morada de oro reducido.

Se prepara disolviendo el oro en agua regia y concentrando la disolución en baño de vapor hasta que cristaliza.

Se emplea como reactivo en los laboratorios y en la fotografía.

801. Oxidos de oro.—Se conocen un *óxido auroso* (AuO o Au_2O_2) y un *óxido sub-auroso* (Au_2O), poco importantes, y además el *anhidrido áurico* (Au_2O_3), llamado también *óxido áurico* y *peróxido de oro*, sólido, pulverulento, de color obscuro, insoluble en agua; el calor le descompone, los ácidos no le atacan, con el amoníaco forma un compuesto de una molécula de anhidrido áurico y cuatro de amoníaco, que es un polvo gris obscuro muy detonante (*oro fulminante*), siendo preciso manejarle con mucha precaución; su hidrato constituye el ácido áurico y forma *auratos* con algunas bases, que son sales poco importantes. Se prepara tratando el aurato de potasio o el de magnesio (obtenidos calentando el Cl_3Au con MgO) por ácido nítrico, que deja libre el ácido áurico o *hidrato áurico* [$Au(OH)'_3$], y éste, desecado a 100°, se reduce a anhidrido áurico.

802. Sulfuros de oro.—El precipitado pardo obscuro que produce el gas sulfhídrico cuando actúa sobre las disoluciones hirviendo de cloruro áurico, se le considera como un sub-sulfuro de oro (SAu_2); si actúa en frío, el precipitado negro que se obtiene es considerado como un sulfuro auroso (S_2Au_2), y otros creen es el sulfuro áurico (S_3Au_2); se disuelve en los sulfuros alcalinos, formando sulfuros dobles o sulfo-auratos.

803. Caracteres de las sales de oro.—Sus principales reactivos son:

Acido clorhídrico: no dan precipitado.
Acido sulfhídrico: precipitado pardo obscuro soluble en los sulfuros alcalinos.
Potasa o sosa: precipitado amarillo de hidrato de oro.
Sulfato ferroso: precipitado obscuro de oro reducido en polvo, que frotado con cuerpos duros adquiere brillo.

Acido oxálico: precipitado de oro reducido.
Cloruro estannoso con algo de cloruro estánnico: precipitado purpúreo (*púrpura de Cassius*).

Cassius de Leide descubrió este cuerpo en 1638, que por eso lleva su nombre; se le prepara en grande, tratando una disolución neutra de tricloruro de oro por estaño en hojas o 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 precipitado purpúreo que se lava y deseca. No están conformes los químicos acerca de la constitución de este cuerpo; se creía era un *estannato doble de oro y estaño*, pero Debray opina que es una laca formada por el ácido estánnico, al que tiñe el oro reducido coloidal. Se emplea para decorar la porcelana y para dar color rosa o granate al vidrio.

BISMUTO.—Bi = 208.

804. Historia y estado en la naturaleza.—Descubierto por Jorge Agrícola a principios del siglo XVI; pero se le confundió con el antimonio y con el estaño hasta 1740, en que Pott le diferenció de aquéllos. Se le encuentra nativo, y también en estado de óxido, de sulfuro y de telururo.

805. Propiedades.—Cristaliza en romboedros cuboides, que se reúnen formando tolvas; es blanco, brillante, parecido al antimonio, con viso amarillo rojizo y otras veces presenta hermosos reflejos irisados debidos a una película de óxido que les cubre; su densidad, 9,8; se funde a 270°, y líquido es más denso que sólido, por lo que al solidificarse aumenta de volumen 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 a volatilizarse.

Se combina directamente con los halógenos y con el oxígeno, azufre, selenio, telurio y fósforo a temperaturas más o menos elevadas; el ácido clorhídrico le ataca con dificultad, y el sulfúrico en caliente le transforma en sulfato de bismuto, desprendiendo gas sulfuroso.

Las disoluciones acuosas de sus sales dejan depositar sales básicas insolubles (hidrólisis) (**517**) al diluirlas, por cuyo carácter se asemeja este metal al antimonio.

Forma aleaciones *fácilmente fusibles* (pág. 354).

806. Obtención.—Generalmente se le extrae de los minerales que contienen el bismuto nativo.

Se les calienta en tubos de hierro A, dispuestos en plano inclinado en horno largo (fig. 131): el metal se funde y se reúne en la parte inferior de aquéllos, de donde se le extrae por un orificio, recibiéndole en vasijas, B.

Se le purifica, fundiéndole con carbonato sódico y nitro, y mejor aún disolviéndole en ácido nítrico para formar nitrato, que tratado por exceso de agua, se precipita subnitrato de bismuto; se lava éste y deseca, reduciéndole después a temperatura moderada, por el flujo negro.

Se le cristaliza fundiéndole en cápsula o en crisol, 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 reflejos irisados.

807. 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 aquéllos y estas se emplean variando sus proporciones y puntos de fusión para tapones de seguridad en las calderas de vapor, fabricación de hilos fusibles, grabados, etc.

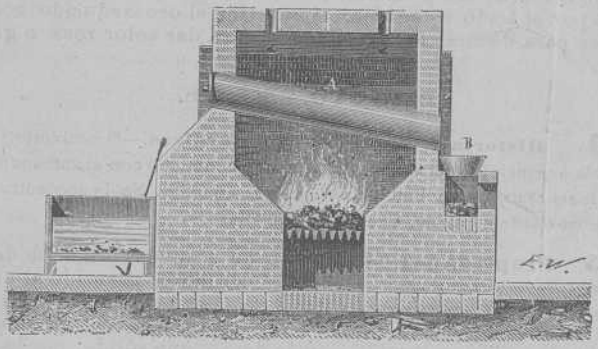


Fig. 131.—Extracción del bismuto.

808. Compuestos halogenados del bismuto.—El *trifluoruro de bismuto* (Fl_3Bi) se prepara tratando el óxido de bismuto por ácido fluorhídrico.

El *tricloruro* (Cl_3Bi) es blanco, opaco, de estructura granujienta, fusible y volátil; se disuelve en poca agua o en mayor cantidad si está acidulada con ácido clorhídrico, pues de lo contrario se fracciona como el tricloruro de antimonio, precipitándose *oxicloruro* de bismuto (ClOBi). Se prepara por la acción directa del cloro sobre el bismuto o tratando éste en polvo por el cloruro mercúrico.

El *tribromuro* (Br_3Bi) es sólido, de color gris; con el agua da *oxibromuro* (BrOBi); se prepara por la acción del bromo sobre el bismuto.

El *triyoduro* (I_3Bi) se obtiene precipitando la disolución de una sal de bismuto por la de un yoduro alcalino; da también *oxiyoduro* (IOBi) y *sulfoyoduro* (ISBi).

809. Oxidos e hidratos de bismuto.—Se conocen un *protóxido de bismuto* (Bi_2O_3) poco importante, y otros tres óxidos correspondientes a los de antimonio: el *sexquióxido de bismuto* (Bi_2O_3), el *bi-óxido* (BiO_2) y el *penta-óxido* (Bi_2O_5) o *anhidrido bismútico*, y además el *hidróxido* $Bi(OH)_3$, el *meta-hidrato de bismuto* (BiO_2H) y el *ácido metabismútico* (BiO_3H).

El sexquióxido de bismuto (Bi_2O_3) existe natural formando el *ocre de bismuto;* es sólido, amarillo, más en caliente; su densidad 8,2; insoluble en 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 bismúticas; con el agua forma el *hidrato de bismuto* (BiO_2H) blanco pulverulento, que se combina con las bases, formando *bismutitos*, y con los ácidos, las sales correspondientes. Se prepara calcinando el bismuto en contacto del aire, o mejor, hirviendo una sal de este metal con exceso de lejía alcalina. El hidrato se obtiene precipitándole de sus disoluciones salinas por una base. Se aplica para sustituir al Pbo en la fabricación del cristal al que hace más refringente.

El tetraóxido o bióxido de bismuto *o bismutato de bismuto* (Bi_2O_4) o $Bi\,O_2$ se forma cuando se calcina el anhidrido bismútico, que pierde un átomo de oxígeno; está poco estudiado.

El anhidrido bismútico *o penta óxido de bismuto* (Bi_2O_5) es sólido, amorfo, pardo, insoluble en agua, con la que forma un hidrato (BiO_3H), que es el *ácido bismútico*; el calor le descompone, transformándole en tetra-óxido de bismuto. Se prepara calcinando el ácido bismútico a 130° para que pierda una molécula de agua.

El ácido bismútico (BiO_3H) corresponde por su fórmula a los ácidos nítrico, meta-fosfórico y meta-antimónico. Se forma cuando se hace pasar cloro por agua que tenga en suspensión hidrato de bismuto; se obtiene así una mezcla de ácido bismútico y de hidrato de bismuto, que se trata por ácido nítrico para que disuelva a éste, quedando como residuo un polvo de color de sangre, que es el ácido bismútico.

310. Sulfuros, seleniuro y telururo de bismuto.—Se conocen el *bisulfuro* (S_2Bi_2) y el *trisulfuro* (S_3Bi_2), que son poco importantes, así como el seleniuro y el telururo.

311. Oxisales de bismuto.—El sexquióxido de bismuto combinándose con los ácidos forma las sales correspondientes, de las que unas son neutras y otras básicas.

Sulfatos de bismuto.—Se conocen un *sulfato neutro* [$(SO_4)_3\,Bi_2'''$], 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* [$SO_4(BiO)'_2$]. Se prepara el sulfato neutro tratando el metal por el ácido sulfúrico.

Existe además un *sulfato ácido* [$SO_4H\,(BiO)'$, H_2O] que se forma cuando se trata el nitrato de bismuto por ácido sulfúrico en exceso.

Nitrato de bismuto.—El *neutro* [$(NO_3)_3\,Bi'''$, $5H_2O$], cristaliza en prismas transparentes, incoloros; el calor le descompone transformándole primero en subnitrato y después en óxido, con desprendimiento de vapores nitrosos, de oxígeno y de nitrógeno; el agua le transforma en subnitrato, con separación de ácido nítrico:

$$(NO_3)_3Bi''' + 2H_2O = NO_3(HO)'_2Bi''' + 2NO_3H$$

Se prepara el nitrato neutro tratando el metal por ácido nítrico.

El *subnitrato* $[(NO_3)(HO)'_2Bi''']$ o $[NO_3(BiO), H_2O]$ es un polvo blanco, insoluble; se prepara tratando el nitrato neutro por mucha agua; se pone ésta lechosa, formándose por el reposo un sedimento (*magisterio de bismuto*) que se deseca, dándole la forma de conos pequeños (trociscos).

Es muy usado en Medicina.

Se conocen además el *fosfato*, *arseniato*, *arsenito*, etc., *de bismuto*, que se preparan precipitando una sal soluble de este metal por un fosfato, un arseniato, un arsenito, etc., solubles.

812. Caracteres de las sales de bismuto.—No precipitan por *ácido clorhídrico*; con el *sulfhídrico* dan precipitado negro de sulfuro de bismuto, insoluble en los sulfuros alcalinos: con los *carbonatos alcalinos* y con los *álcalis*, precipitado blanco, insoluble en exceso de reactivo: con el *yoduro potásico*, precipitado pardo obscuro, soluble en exceso de yoduro; con el *estannito sódico* precipitado negro.

813. Metales trivalentes del grupo tercero.—Forman este grupo, además del *aluminio*, *galio* e *indio*, los metales de las tierras raras (*itrio*, *cerio*, *erbio lantanio*, y algunos otros), todos ellos sin importancia bastante, hasta ahora, para ser incluídos en una obra elemental; tampoco tienen mucha el *galio* e *indio*, por lo cual no se dará de todos ellos más que una idea breve, quedando casi reducido el estudio de este grupo, al *aluminio*, que tiene ciertas analogías con el boro.

ALUMINIO.—Al = 27,1, (27).

814. Historia.—Fué descubierto por Wöhler en 1827; se le obtuvo en un principio mezclado con substancias extrañas, que modificaban de tal manera sus propiedades, que se creyó era un mental que descomponía el agua a temperatura poco superior a la ordinaria y no podría recibir aplicaciones. H. Sainte-Claire Deville le obtuvo puro en 1854, pudiendo apreciar en él cualidades que le hacen uno de los metales más útiles; desde dicha época se le extrae en grandes cantidades, porque cada día recibe nuevas aplicaciones.

815. Estado en la naturaleza.—No se le ha encontrado libre; en combinación es el metal más abundante, puesto que existe en las arcillas, kaolín, en los feldespatos, en la criolita y en otros minerales; su óxido cristalizado y puro forma el *corindón* y teñido por óxidos metálicos, forma el *rubí* o el *zafiro* y otras piedras preciosas.

816. Propiedades.—Es blanco, azulado, muy ligero, su densidad 2,56, que puede llegar a 2,67 cuando se le martilla, muy tenaz, dúctil y maleable, se le puede extender en láminas muy delgadas, como al oro y la plata; conduce bien el calor y la electricidad, se funde a 645° y se volatiliza en el horno eléctrico.

No se altera en el aire húmedo, ni tampoco a temperaturas muy elevadas, debido según parece a una tenue capa de óxido que

le recubre y le preserva; el azufre le ataca con dificultad, forma aleacciones con algunos metales, sobre todo con el cobre. El ácido clorhídrico le disuelve formando el cloruro alumínico y desprendiendo hidrógeno; el ácido sulfúrico y el nítrico, no le atacan sino en caliente; el agua no tiene acción sobre él; las disoluciones alcalinas le disuelven, desprendiendo hidrógeno y formando aluminatos; a temperaturas elevadas reduce a los anhídridos bórico y silícico y a diferentes óxidos metálicos, según se ha indicado al tratar de la *alúmino-termia* (**492**). Con el mercurio forma una amalgama muy brillante que se oxida en el aire y descompone en el agua a la temperatura ordinaria; basta sumergir una lámina de aluminio bien limpia en una disolución de cloruro mercúrico al $^1/_2$ por 100, durante un instante, lavándola después, para que reaccione con el aire y el agua, con gran producción de calor, y se recubra inmediatamente de unas a modo de vegetaciones blancas, constituidas por *alúmina*, que se las ve brotar materialmente, y crecer hasta alcanzar a veces algunos centímetros de longitud. *(Aluminio activado).*

Empleado el aluminio como electrodo en un voltámetro, sólo deja pasar la corriente (entre ciertos límites) si actúa como cátodo, por lo cual se le utiliza para *rectificar las corrientes alternas.*

817. Extracción del aluminio.—Se le extraía reduciendo el cloruro alumínico anhidro por el sodio; se perfeccionó este procedimiento sustituyendo al cloruro por el doble cloruro de aluminio y sodio, y habiéndose perfeccionado a su vez la metalurgia del sodio, sobre todo desde que se le extrae por la electrolisis de su cloruro fundido (**536**), su precio disminuyó considerablemente, y por lo tanto el del aluminio. Otra modificación fué la del procedimiento Netto, en el que se empleaba la *cryolita* (fluoruro doble de aluminio y sodio) en vez del cloruro doble; y estos adelantos permitieron vender a menos de 10 francos el kilogramo de aluminio, que en 1854 costaba 3.000 francos.

Se obtiene hoy casi todo el aluminio que figura en el comercio por electrolisis de un baño formado de alúmina pura y de criolita (fluoruro doble de aluminio y sodio), *mantenido en fusión por el calor producido al paso de la misma corriente eléctrica* (método *Heroult).* Se asegura la constancia en su composición añadiendo poco a poco alúmina y fluoruro de aluminio; las vasijas que se emplean son crisoles de hierro recubiertos interiormente de grafito (que hace de cátodo) o de alúmina (en este caso el cátodo es una plancha de hierro situada en el fondo, que pronto se recubre de aluminio fundido que hace de electrodo); el ánodo está formado por un grueso cilindro de carbón o por un haz de láminas paralelas de carbón; cada kilogramo de metal necesita un gasto de energía igual a 31 kilowatios hora.

Dedícase actualmente a la obtención de aluminio la energía eléctrica producida por los grandes saltos de agua del mundo (Niágara y Rhin).

818. Aplicaciones.—El empleo del aluminio no ha correspondido a las esperanzas que sus propiedades hicieron en un principio concebir, debido principalmente a que dichas propiedades cambian extraordinariamente por la menor impureza; se le utiliza por la propiedad de no alterarse en contacto del aire, por la de ser tan ligero y tan tenaz; se le emplea para preparar barnices en forma de purpurinas y algunas aleaciones, como el bronce de aluminio, que posee la tenacidad del acero y el brillo del oro y la denominada *magnalium* (Al y Mg), muy usada en aparatos físicos; reducido a láminas delgadas, se emplea como envoltura higiénica en sustitución del papel de estaño (que tiene plomo); para fabricar *termitas* (**492**) con óxido férrico, que se emplean para soldar carriles de hierro; para *válvulas eléctricas*, que permiten utilizar como contínuas las corrientes alternas. Ultimamente se le ha utilizado en grandes cantidades en la fabricación de piezas diversas para aviación, para construir zeppelines, y para vasijas de economía doméstica.

Puede soldarse con una soldadura hecha de 64 partes de estaño, 30 de cinc, 1 de plomo y 1 de aluminio, aunque es preferible la soldadura autógena con el soplete oxi-acetilénico.

La producción mundial, que en 1880 era de 2 toneladas anuales, llegó a 18.000 en 1908, y hoy es muy próxima a 100.000: su precio, que en 1860 era superior a 1250 pesetas kg., fué en 1874 de 200 pesetas, y llegó en 1910 a 1,75.

819. Fluoruro de aluminio.—Fl_3Al.—Cristaliza en romboedros, muy parecidos a cubos, insolubles en agua; se conoce una variedad que contiene 7 moléculas de aquélla, que es soluble; el anhidro es inatacable por el ácido sulfúrico concentrado y caliente. Forma fluoruros dobles, algunos muy notables, como la *cryolita* o fluoruro doble de aluminio y sodio. Se prepara el fluoruro de aluminio tratando la alúmina por el ácido fluorhídrico.

820. Cloruro de aluminio.—Cl_3Al.—Cristaliza en prismas exagonales transparentes, incoloro o blanco, ligeramente amarillento, si no es completamente puro; muy soluble en agua con gran desprendimiento de calor, porque se combina con ella para formar el $Cl_3Al,6H_2O$; emite humos blancos en el aire húmedo y se delicuesce; se funde a 200° y es volátil, dando vapores, cuya densidad es 9,35: calentada su disolución se descompone, desprendiéndose ácido clorhídrico y dejando libre el óxido de aluminio; se combina con los cloruros alcalinos, formando cloruros dobles, de los cuales el alumínico sódico se ha empleado para la extracción del aluminio (**817**).

Se prepara el anhidro, descomponiendo el óxido de aluminio por la acción combinada del carbón y del cloro; el hidratado se obtiene disolviendo el hidróxido de alumiuio en el ácido clorhídrico.

Se emplea en Química orgánica para efectuar muchas síntesis orgánicas, y para depurar la lana de los resíduos vegetales que contiene

porque el ClH que se produce al evaporar las disoluciones destruye a los últimos y no a la primera.

821. Oxido e hidróxido de aluminio *(alúmina).*—Al_2O_3.—Constituye el *corindon,* el *rubí oriental* cuando tiene color rojo, el *zafiro* cuando es azul, el *topacio oriental* cuando es amarillo, la *amatista oriental* cuando es violado, el *esmeril*, etcétera; también existe en estado de hidrato, constituyendo el *diasporo*, la *bauxita*, la *gibbsita*, etc. Es sólido, pulverulento, blanco, inodoro, insípido y se adhiere a la lengua, muy duro, hasta el punto de rayar el vidrio, siendo, después del diamante, el más duro de todos los cuerpos naturales; es insoluble en agua, pero muy higrométrico; se funde con el soplete oxhídrico y se funde y volatiliza fácilmente en el horno eléctrico, cristalizando rápidamente por enfriamiento de la masa fundida.

El óxido de aluminio *en vapor* es reducido por el carbón en el horno eléctrico; la reducción se produce cuando los vapores de los dos cuerpos actúan a temperatura muy elevada, en un horno de tubo como el de la fig. 100 (pág. 306); obteniéndose aluminio metálico y algo de carburo de aluminio. La reducción de la alúmina se produce a temperaturas menos elevadas, haciendo actuar simultáneamente sobre ella el carbón y el cloro o el azufre, originándose cloruro o sulfuro de aluminio y óxido de carbono; los ácidos le atacan con dificultad cuando ha sido calcinado fuertemente; la potasa y la sosa cáusticas, le disuelven a temperaturas más o menos elevadas, formando aluminatos; la alúmina que ha sido calcinada no tiene afinidad para el agua.

El *hidróxido aluminico* $Al(OH)_3$ obtenido por precipitación es sólido, gelatinoso, blanco, insoluble en agua; es base poco enérgica que se disuelve fácilmente en los ácidos para formar sales, y también en las bases, formando *aluminatos;* es, por lo tanto, un óxido indiferente; algunos ácidos débiles, como el carbónico y el sulfhídrico, no se combinan con él ni directa ni indirectrmente, y cuando se quieren obtener sus compuestos por doble descomposición, se desprenden dichos ácidos, quedando libre la alúmina hidratada; se combina 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 a la dialisis el cloruro de aluminio, en el que se haya disuelto un exceso de alúmina, o cuando se descompone una disolución de su acetato en vasos cerrados, se obtiene una modificación de la alúmina, llamada alúmina líquida, o *metalúmina* (Graham), *alúmina coloidal*, que es neutra y muy inestable, coagulándose transcurridos algunos días: se coagula inmediatamente

adicionándole pequeñísimas cantidades de un ácido, de un álcali o de una sal.

Se prepara el óxido de aluminio sometiendo el hidrato a la acción del calor para que pierda el agua, también calcinando el sulfato alumínico amónico (alumbre amoniacal). El cristalizado se obtiene por varios procedimientos: por el método de *Ebelmen* (página 11); por aluminio-termia (pág. 350); *Verneuil* ha conseguido obtener artificialmente el *rubi oriental* por fusión de la alúmina con el soplete *oxhídrico* en presencia de óxido de *cromo* y el *zafiro* por el mismo procedimiento, en presencia del óxido de *titanio*. El hidrato se obtiene precipitando la disolución de una sal de aluminio (el alumbre ordinario, por ejemplo), por el amoníaco.

Las variedades naturales de alúmina se utilizan como piedras preciosas, y el esmeril para el bruñido de algunos metales, para deslustrar el vidrio, etc.

822. Sulfato alumínico. — $(SO_4)_3Al_2$. — Cristaliza en agujas muy delgadas o en láminas de aspecto nacarado que contienen 18 moléculas de agua; de sabor ácido y astringente; muy soluble en aquélla; el calor le hace perder el agua de cristalización, y después le descompone, desprendiendo anhidrido sulfúrico y dejando un residuo de alúmina; puede unirse al hidróxido alumínico para formar sulfatos básicos, y con los sulfatos alcalinos forma alumbres.

Se prepara en los laboratorios disolviendo la alúmina en ácido sulfúrico; en la industria se obtiene tratando en caliente las arcillas blancas (silicatos de aluminio) por dicho ácido, decantando para separar la sílice y concentrando las disoluciones.

Se emplea para preparar los alumbres y el acetato de aluminio; para el encolado de los papeles; en la tintorería, en la impermeabilización de tejidos y para la purificación de las aguas (pág. 162).

823. Alumbres.—Se da este nombre a los *sulfatos dobles de un metal trivalente y un monovalente, con doce moléculas de agua de cristalización*, cu fórmula general es:

$$(SO_4)_2M''' M' , 12H_2O = \begin{matrix} SO_4 = M''' \\ SO_4 < M' \end{matrix} , 12H_2O.$$

El metal trivalente puede ser el aluminio, cromo, manganeso, hierro, indio, etc., y el monovalente, el potasio, rubidio, cesio, talio, o el amonio y algunos derivados orgánicos de este último. El tipo de todos ellos es el de *alumbre ordinario* o sulfato alumínico potásico.

Son isomorfos (**16**) y se pueden reemplazar unos a otros en los cristales, sin que la forma de éstos se modifique sensiblemente. Los

ácidos selénico y telúrico, análogos al sulfúrico, pueden formar también seleniatos y teluratos dobles, de la misma constitución que los alumbres.

824 Sulfato alumínico potásico (*alumbre de potasa, piedra alumbre*).—$(SO_4)_2AlK$, $12H_2O = \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4 \end{matrix} \!\!> Al \\ < K \; 12H_2O$.

Es el alumbre que se conoció primero; existe en la naturaleza un mineral, llamado *alunita*, que contiene los componentes del alumbre y además un exceso de alúmina y seis moléculas de agua, que se utiliza para preparar esta sal.

Cristaliza en octaedros o en cubos *(alumbre de Roma)*, transparentes, incoloros, de sabor muy astringente; soluble en agua, más en la caliente; a 92° experimenta la fusión acuosa, y si se le deja enfriar lo hace en masas vítreas, que reciben el nombre de *alumbre de roca;* continuando la acción del calor pierde toda el agua de cristalización, elevándose mucho la masa, que se vuelve blanca y opaca, constituyendo el *alumbre calcinado;* por último, al rojo se descompone, desprendiendo anhidrido sulfuroso y oxígeno, dejando como residuo una mezcla de alúmina y de sulfato potásico; da reacción ácida con el papel azul de tornasol. Calcinando el alumbre mezclado con negro de humo se obtienen masas esponjosas, constituídas por una mezcla de alúmina, sulfuro potásico y carbón, que proyectada en el aire húmedo se inflama y produce chispas muy brillantes, debidas a la oxidación del sulfuro potásico dividido *(pirróforo de Homberg)*.

Se prepara uniendo directamente las disoluciones de los dos sulfatos en proporciones convenientes y haciéndolas cristalizar juntas.

Preparación industrial del alumbre.—Calcinando moderadamente la alunita, se consigue destruir la combinación del hidróxido alumínico con el alumbre; tratando el producto de la calcinación por agua y concentrando las disoluciones, se obtienen cristales cúbicos que aún retienen cantidades insignificantes de hidróxido alumínico, a lo que se atribuye la diferencia en la forma cristalina. Tostando las pizarras aluminosas, el azufre de los sulfuros que contienen se transforma en ácido sulfúrico, y éste a su vez convierte en sulfatos a la alúmina y al hierro; se trata por agua para disolver estos sulfatos, y concentrando cristaliza antes el del hierro, que es menos soluble; adicionando a las aguas madres sulfato potásico, se depositan cristales de alumbre, que se purifican por nuevas cristalizaciones, pero que siempre resultan con algo de hierro, las arcillas más puras, calcinadas ligeramente para deshidratarlas y peroxidar el poco de hierro que siempre contienen y tratadas después por ácido sulfúrico de

52° B.e, 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, y en otras artes.

El *sulfato alumínico amónico* $(SO_4)_2Al(NH_4)$, $12H_2O$ es muy parecido al anterior, y se prepara tratando las disoluciones de sulfato alumínico por sulfato amónico. Es el *alumbre amoniacal*.

825. Silicatos de aluminio.—Este grupo de sales es muy importante, porque en él están comprendidos el *caolín*, las arcillas, los feldespatos $(SiO_3)_2AlK,SiO_2$ y otros compuestos cuyo estudio corresponde a la Mineralogía, tales como la *leucita* $(SiO_3)_2AlK$, *albita* $(SiO_3)_2AlNa,SiO_2$, etc.

Arcillas.—La arcilla pura es un silicato alumínico hidratado, constituído por dos moléculas de anhidrido silícico, una de alúmina y dos de agua $(2SiO_2 + Al_2O_3 + 2HO) = \begin{matrix} O : Si < O \,.\, Al = (OH)_2 \\ O : Si < O \,.\, Al = (OH)_2 \end{matrix}$; existe en la naturaleza, constituyendo el *caolín*, procedente de la descomposición de los feldespatos por la acción prolongada del agua. Es blanca, compacta, suave al tacto, que absorbe el agua con facilidad, sobre todo si ha sido calcinada; debido a lo cual se adhiere a la lengua, forma con aquélla pastas plásticas fáciles de moldear, que al desecarse se contraen mucho y se abren; por la acción del calor disminuye bastante de volumen, siendo su contracción tanto mayor, cuanto más elevada es la temperatura a que se la somete, de cuyo hecho se ha sacada partido para la construcción del pirómetro de Wedgwood; se funde difícilmente 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 *estaurólida*, la *distena* o *cianita*, la *andalucita*, etc.

Generalmente las arcillas se encuentran mezcladas con substancias extrañas (óxidos de hierro y de magnesio, silicato de hierro, sílice, cal, etcétera), que las dan color amarillo o verdoso, y modifican sus cualidades plásticas; estas arcillas impuras reciben distintos nombres, según las propiedades que las comunican las substancias extrañas que las acompañan; se llaman *arcillas plásticas*, cuando forman con el agua pastas suaves y elásticas que, sometidas a la acción del calor, adquieren gran dureza y se hacen frágiles, sin llegar a fundirse, por cuyas 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 pastas poco adherentes que no sirven para construir aquellos objetos, se funden o 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, a 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 íntimas 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 o alcalinotérreos; deben mencionarse entre ellos el *feldespato orthosa*, que constituye gran parte de la costra terrestre, y que es un silicato alumínico potásico; cristaliza en prismas oblícuos, poco fusibles, y por la acción prolongada del agua y del ácido carbónico, se transforma en silicato aluminico; de esta manera se explica el origen de los caolines y de otras arcillas; este feldespato tiene gran importancia práctica por sus aplicaciones. Se conocen además el doble silicato aluminico sódico *(feldespato albita)* y el alumínico cálcico *(labradorita)*.

Estas substancias tienen numerosas e importantes aplicaciones en las artes cerámicas, cuyo estudio detallado corresponde a las obras de Química aplicada.

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 construídos con ellas; por eso se las adiciona arena, cuarzo reducido a polvo y algunas otras substancias que evitan aquel inconveniente, se las cubre de barnices fusibles, que tienen el doble objeto de hacerles impermeables y que la superficie sea más lutrosa y pulimentada. Las *lozas* son de varias clases, según la pureza mayor o menor de las arcillas empleadas en su fabricación, las condiciones de esta fabricación, etc.; reciben el nombre de *porcelanas* las fabricadas con *caolín*, 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 las haga algo translúcidas. La *loza blanca* se fabrica con arcillas plásticas mezcladas con algo de cuarzo reducido a polvo impalpable; se la cubre con barnices transparentes si las arcillas son blancas, o con esmaltes, o barnices opacos, en los que entra el óxido de estaño, si aquéllas tienen color. La *loza común* se fabrica con arcillas muy ferruginosas mezcladas con arena y margas: se las da el vidriado por medio de la galena, que forma 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.

Ultramar —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* o *piedra de azur*, de magnífico color azul, empleado como piedra preciosa y en la pintura. Se ha conseguido reproducirle artificialmente, por lo cual su precio ha descendido mucho; su constitución química, y aún la verdadera causa de su color es aún problema no resuelto satisfactoriamente.

826. Caracteres de las sales de aluminio.—Las solubles son incoloras, de sabor astringente y venenosas; sus principales reactivos, son:

Acidos clorhídrico y sulfhídrico: no dan precipitado.

Sulfuros solubles: precipitado de *alúmina hidratada,* desprendiéndose SH_2.

Carbonatos alcalinos: precipitado de *alúmina hidratada,* desprendiéndose CO_2.

Potasa, sosa o amoníaco: precipitado blanco de alúmina hidratada, soluble en exceso de potasa o sosa, insoluble en el amoníaco.

Sulfatos potásico y amónico: depósito cristalino de alumbre.

Soplete: adicionadas, en estado sólido, de una gota de nitrato de cobalto y dirigiendo el dardo del soplete, toman color azul.

GALIO.—Ga. INDIO.—In.

827. Breve noticia de estos metales.—El *galio* fué descubierto en 1875 por Lecoq de Boisbaudran en una blenda de la mina de Pierrefitte (Pirineos), en la que existe en muy pequeña cantidad, acompañando al cinc; también se le halla en las blendas de Asturias, en las de *Cuadrón* (Madrid) y otras de España (A. Campo). Cristaliza generalmente en láminas de color y brillo metálico parecido al del níquel; su densidad, 5,96, se funde a 29°; el cloro se combina directamente con él, formando un *cloruro* (Cl_3Ga) cristalizado y volátil; se oxida difícilmente en contacto del oxígeno o del aire, aún a temperatura elevada, formando un *óxido* (Ga_2O_3) que a semejanza del de aluminio, produce alumbres [$(SO_4)_2GaNH_4$, $12H_2O$]; por este carácter y por algún otro se coloca este metal al lado del aluminio, al que acompaña constantemente. Se prepara descomponiendo por la corriente eléctrica las disoluciones alcalinas de óxido de galio.

El *indio* fué descubierto por Reidz y Richter (1863), examinando al espectógrafo un cloruro de cinc preparado con la blenda de Freyberg; observaron una raya azul *índigo* (véase la lámina A) que no correspondía a ninguno de los elementos conocidos. Es amorfo, blanco argentino, blando y dúctil; su densidad 7,4, se funde a 176° y es menos volátil que el cinc y el cadmio. Forma varios compuestos, no bien estudiados aún; deben mencionarse un *cloruro* (Cl_3In), un *óxido* (In_2O_3), un *sulfuro* (S_3In_2) amarillo, parecido al oro musivo, y varias sales incoloras, muy solubles casi todas y difícilmente cristalizables, entre las que deben mencionarse el *sulfato* $(SO_4)_3In_2$ y el alumbre de amoníaco [$(SO_4)_2InNH_4$, $12H_2O$]; este hecho, unido a su peso atómico y a su calórico específico, son las razones en que se han fundado los químicos para colocar en este grupo al indio. Se le extrae de las blendas, tostándolas, tratando el producto por agua para disolver los sulfatos formados, entre los que está el de indio, precipitándole de esta disolución por cinc metálico y purificándole después de los metales que le acompañan.

Recientemente se ha obtenido una aleación líquida de estos dos metales, reduciendo los residuos que quedaban en las retortas de purificación del cinc por destilación, en una fábrica de los Estados Unidos, habiéndose separado ambos metales por la distinta volatilidad de sus cloruros.

ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS

328. Breve noticia de estos elementos: Designanse con este nombre, o con más propiedad de las *tierras escasas* (por la pequeña cantidad en que se les ha encontrado durante muchísimo tiempo), un grupo bastante numeroso de elementos cuya característica principal es la de ser muy parecidos en sus propiedades, y de tan difícil separación entre sí, que aun hasta en épocas relativamente recientes se han tenido por simples, verdaderas mezclas, dudándose aún actualmente de la individualidad química de algunos de ellos.

Se les puede clasificar en dos grupos: el del *cerio*, que comprende a más de éste, al *lantano*, *praseodimio*, *neodimio* y *samario;* y el del *ytrio*, en el que se incluyen a más del citado, al *europio*, *terbio*. *disprósio*, *holmio*, *gadolinio*, *erbio*, *tulio*, *escandio*, *yterbio* y *lutecio*.

Estos elementos se les encuentra mezclados, principalmente en los minerales de Suecia y Groenlandia, *Cerita*, *Gadolinita*, *Euxenita*, *Orthita*, *Xenotima*, etc.; también se les ha encontrado en la *Monacita* que se halla en grandes cantidades (por lo que realmente ya no son tan raros como antes) en los Estados Unidos, Canadá y Brasil, cuyo mineral es una especie de arena, en la que junto a silicatos y fosfatos de torio, se encuentran fosfatos de Ca, Sa, Pr, Nd, etc.

La mayor parte de estos metales poseen un solo óxido que responde a la fórmula $M_2'''O_3$; pero Ce, Pr y Tb forman también otros óxidos más oxigenados de los que solo el $Ce\ O_2$ forma sales.

Para obtener estos óxidos, se tratan los minerales pulverizados por SO_4H_2 concentrado, a la temperatura del rojo; los sulfatos obtenidos, se disuelven en agua a 0°, para separarlos de la sílice, y se precipitan por el ácido oxálico, como oxalatos insolubles cuya calcinación da los óxidos correspondientes. Para la separación de ellos entre sí, se ha utilizado principalmente, entre otros procedimientos, la insolubilidad de algunos de sus sulfatos y la solubilidad de otros en disoluciones saturadas de sulfato sódico; la desigual descomponibilidad por el calor de sus nitratos; la precipitación fraccionada de sus disoluciones por el amoníaco o el cromato potásico. La separación de las tierras del grupo ytrico, mucho más difícil que la de las céricas, fué realizada por *Urbain* que aisló y descubrió algunos de sus elementos, provocando la formación de nitratos dobles magnésico-raros y bismuto-magnésicos isomorfos con aquéllos y sometiendo la mezcla a cristalizaciones fraccionadas.

El mejor método para distinguir estos metales entre sí, es el espectroscópico, utilizando la región ultravioleta, y el examen de la fosforescencia producida al actuar los rayos catódicos sobre las disoluciones sólidas de sus sales en diluyentes tales como el fluoruro u óxido cálcicos.

La importancia de las tierras raras es actualmente muy grande, por sus ya numerosas aplicaciones, entre las que sobresalen, la fabricación de porcelanas, vidrios y esmaltes coloreados, fabricación sintética de SO_4H_2, ClH, NH_3, quinoleina, etc., en que se usan como catalizadores; la fabricación de redecillas para el alumbrado por in-

candescencia, la de aleaciones piroféricas utilizadas en los encendedores automáticos, la de filamentos de ciertas lámparas eléctricas, revestimientos de hornos y aisladores eléctricos, aplicaciones medicinales (cerio), etc., etc.

CUARTO GRUPO DE METALES TRIVALENTES

CROMO. — Cr. = 52,0.

829. Historia y estado en la naturaleza.—Fué descubierto (1797) por Vauquelin, analizando el cromato de plomo (plomo rojo de Siberia); recibió este nombre, que significa *color*, porque todos sus compuestos son coloreados. Existe además en el *hierro cromado* (Cr_2O_3,FeO) que corresponde por su composición al óxido magnético de hierro. Moissan fué el primero que lo aisló en 1894.

830. Propiedades.—Las del metal puro obtenido por afinación de los carburos de cromo en el horno eléctrico, difieren algo de las que se le atribuían, que son las que corresponden al metal más o menos carburado. Su color es blanco agrisado, brillante, pudiéndose limar y pulimentar fácilmente; su densidad, 6,92 a 20°; raya con dificultad el vidrio; es menos fusible que el platino, y fundido en el horno eléctrico tiene el aspecto y la movilidad del mercurio; se empaña ligeramente en el aire húmedo; a 2000° arde en el oxígeno con más intensidad que el hierro; también arde en el vapor de azufre a 700°, formándose sulfuro de cromo; se combina a temperaturas elevadas con el boro, el carbono y sicilio, dando compuestos cristalizados muy duros; el gas ácido clorhídrico le ataca en caliente, formándose cloruro cromoso; el ácido disuelto en agua le disuelve, en frío con lentitud, y rápidamente en caliente; con el ácido sulfúrico forma sulfato cromoso o sulfato crómico y gas sulfuroso, según las condiciones en que actúa; reduce al óxido de carbono a 1200°; arde con mucho brillo en el nitrato y en el clorato potásico fundidos.

831. Obtención.—Se obtiene reduciendo el sexquióxido de cromo por el carbón en el horno eléctrico; resulta el metal carburado que se afina por la cal fundida, que forma carburo de calcio. En la actualidad se obtiene casi exclusivamente reduciendo el sexquióxido Cr_2O_3 por el aluminio, según el método alumino-térmico de Goldschmidt (pág. 850); por este método el precio del kilogramo de cromo, que en 1898 era de 1.500 francos, se ha reducido hoy a 10.

832. Aplicaciones.—El cromo metálico no ha recibido hasta ahora otras que la de adicionarse en ciertas proporciones al hierro fundido porque su presencia contribuye a dar mejores cualidades a los aceros que con aquéllos se fabrican.

833. Cloruros de cromo.—El *cloruro cromoso* (Cl_2Cr), cristaliza y sus cristales que parecen pajitas blancas, son solubles en agua; su disolución es azul cuando no ha estado sometida a la acción del

aire, pero en presencia de éste se vuelve verde; es volátil. Se prepara por la acción del ácido clorhídrico sobre el cromo al rojo o por la del hidrógeno sobre el cloruro crómico.

El *cloruro crómico* Cl_3Cr anhidro cristalizado se presenta en escamas delgadas, untuosas al tacto, de color violado, como el de la flor del alberchigo, insoluble en agua fría, a no ser que ésta contenga una pequeña cantidad de cloruro cromoso, en cuyo caso se disuelve totalmente; se prepara dirigiendo cloro sobre una mezcla de óxido crómico y carbón, colocada en un tubo a temperatura elevada: se desprende óxido de carbono y el cloruro sublimado se condensa en un recipiente.

Se conocen otros tres cloruros de cromo cristalizados y solubles en agua; uno, cuyas disoluciones son de color violeta y responde a la constitución $[Cr(H_2O)_6]'''Cl_3$, en donde los tres átomos de cloro son iontizables, descubierto por Recoura; se obtiene, saturando de gas ClH a baja temperatura, una disolución de sulfato de cromo violeta (A. del Campo); otro, $[Cr(H_2O)_5Cl]''Cl_2$, descubierto por Bjerrum, que sólo tiene dos átomos de Cl iontizable, es muy inestable y se produce en la transformación del anterior en el siguiente; el cloruro verde de Recoura $[Cr(H_2O)Cl_2]'Cl$ que sólo tiene un átomo de cloro iontizable, se produce por la acción del calor sobre el primero. Estos cloruros constituyen tres términos de una serie de Werner (**789**), en donde el agua reemplaza al amoníaco, y pertenecen al grupo que *Urbain* ha denominado *hidrinas*.

834. Oxidos de cromo.—Se conocen varios, de los que los más importantes son el *sexquióxido de cromo* y el *anhídrido crómico*. El *óxido cromoso* no ha sido obtenido aún, y sólo se conoce su *hidrato* ($Cr(OH)_2$) que se produce cuando se trata el cloruro cromoso por la potasa o la sosa, y es poco importante; forma con el ácido sulfúrico el sulfato cromoso ($SO_4Cr'',7H_2O$), isomorfo con el sulfato ferroso.

835. Sexquióxido de cromo.—Cr_2O_3.—Cristaliza en romboedros brillantes de color verde intenso, casi negro; se presenta además en polvo amorfo verde obscuro; el calor le funde a temperatura muy elevada, pero no le descompone; cuando se le calcina fuertemente no es atacado por los ácidos.

Forma tres hidratos uniéndose con una, dos o tres moléculas de agua; el bihidrato es el más estable, y se emplea en la pintura *(verde Guignet)*. Es un óxido indiferente; forma con los ácidos sales crómicas, y con los álcalis, *cromitos;* por eso se disuelve en algunos álcalis y se combina a temperatura elevada con la cal, para formar el *cromito cálcico*.

El sexquióxido de cromo se prepara calcinando el cromato mercurioso. Sometiendo a la acción del calor una mezcla de bicromato potásico y flor de azufre, se forma sulfato potásico, que se disuelve en agua, quedando insoluble el sexquióxido de cromo: $Cr_2O_7K_2 + S = SO_4K_2 + Cr_2O_3$.

El hidratado, tratando la disolución de cloruro crómico por amoníaco.

Para tenerle cristalizado se disuelve el óxido amorfo en cloruro sódico fundido y se hace volatilizar éste, o se descompone por el calor el oxicloruro de cromo (CrO_2Cl_2).

Se emplea para dar color verde a ciertos esmaltes y alguno de sus hidratos como color en la pintnra y en el estampado de las telas.

836. Anhídrido crómico *o trióxido de cromo.*—CrO_3. Cristaliza en prismas de color rojo intenso, de sabor amargo y acerbo; muy soluble en agua y delicuescente: su disolución es anaranjada; es algo soluble en alcohol poco concentrado; sometido a la acción del calor, comienza por tomar color negro, volviendo a ser rojo cuando se enfría; se funde a 103°, y a 250° se descompone en óxido crómico y oxígeno que se desprende.

Es el anhídrido de un ácido bibásico (CrO_4H_2), análogo al anhídrido sulfúrico, y sus derivados lo son también a los de éste; los cromatos tienen la misma fórmula que los sulfatos respectivos; es oxidante enérgico, haciendo caer sobre este anhídrido, seco, alcohol concentrado o éter, arden, y él se transforma en sexquióxido de cromo.

Indirectamente el cloro transforma a este cuerpo (pág. 127) en anhídrido *cloro-crómico* (CrO_2Cl_2), en el que un átomo de oxígeno ha sido reemplazado por dos de cloro; es líquido de color rojo de sangre, que hierve a 120°, y que el agua descompone en ácido clorhídrico y anhídrido crómico; este compuesto, que es el correspondiente al cloruro de sulfurilo (**247**), se forma tratando una mezcla de sal común y de bicromato de potasio por ácido sulfúrico.

El ácido clorhídrico transforma el anhídrido crómico en agua y cloruro de cromo; el gas sulfuroso le reduce, produciendo sulfato crómico, y también es descompuesto en caliente por el ácido sulfúrico, que produce desprendimiento de oxígeno, formándose sulfato crómico; puede, sin embargo, disolverse a la temperatura ordinaria en el ácido sulfúrico concentrado, sin descomponerse; se admite que en esta disolución existe un compuesto (CrO_3,SO_4H_2), correspondiente al ácido pirosulfúrico (SO_3,SO_4H_2). Reduciendo esta disolución por vapores de éter en frío, se obtiene el sulfato crómico violeta. El agua oxigenada le transforma en *ácidos percrómicos* (**184**), que por lo general son azules y muy inestables, a los que se asignan las fórmulas CrO_5H, CrO_7H_3 y CrO_8H_3.

Se prepara el anhidrido crómico tratando una disolución acuosa, saturada en frío, 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 a escurrir sobre placas de por-

celana sin barnizar. También se prepara por el cromato de plomo y el 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; su disolución se usa en Medicina.

837. 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 o bicromatos; insolubles en agua, excepto los alcalinos y los de estroncio y magnesio. Se preparan por doble descomposición la mayor parte, y algunos oxidando a ciertos compuestos de cromo. Se caracterizan los solubles por los precipitados que dan con las sales de plomo, con las mercúriosas y con las de bario; tratados por ácido clorhídrico y una substancia reductora, como el alcohol, dan líquidos de color verde esmeralda.

838. Cromato neutro de potasio *(cromato potásico)*. CrO_4K_2.—Cristaliza en prismas romboidales amarillos de limón y de sabor amargo desagradable; se disuelve mucho en agua, y su disolución es amarilla, siendo tan grande su poder colorante, que basta una parte de cromato para dar color amarillo apreciable a 40.000 partes de agua; se funde sin descomponerse; los ácidos, aun los poco enérgicos, le dan color rojo, porque le transforman en 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.

839. Bicromato potásico *(dicromato de potasio)*.—$Cr_2O_7K_2$.—Cristaliza en prismas oblicuos anhidros de color rojo anaranjado, muy solubles en agua y fusibles; sometido a temperaturas muy elevadas se descompone en cromato neutro, óxido crómico y oxígeno. Es muy oxidante y venenoso; el ácido nítrico le oxida a su vez, transformándose en *tricromato de potasio* $Cr_3O_8(OK)NO_2$); el ácido sulfúrico le convierte en sulfato crómico potásico (*alumbre de cromo*) (**841**).

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 a esta disolución se añade ácido sulfúrico para transformar el cromato en bicromato, que cristaliza por evaporación del líquido.

Se emplea como mordiente en la tintura de lana por la lizarina,

como reactivo para preparar muchos cromatos, en la fotografía llamada *al carbón* y en el curtido de pieles.

840. Sulfato crómico.—$(SO_4)_3Cr_2$.—Se conocen dos variedades, como de todas las sales crómicas: una verde y otra violada. la verde es incristalizable, muy soluble en agua, se disuelve también en el alcohol, y lo mismo también, que todas las sales verdes de cromo, posee una parte de su anion disimulado en el cation complejo; la violada cristaliza en octaedros regulares, solubles en agua y es en realidad el único sulfato soluble iontizable, bien conocido: su constitución es $[Cr(H_2O)'''_6]_2 SO_4)'_3 3H_2O$ o sea la que corresponde al cloruro violeta. Una y otra variedad se unen al sulfato potásico para formar el alumbre de cromo.

Se prepara la verde disolviendo el hidrato verde de cromo en el ácido sulfúrico diluído; la variedad violeta se obtiene mezclando en una vasija anhidrido crómico, ácido sulfúrico concentrado y agua, en las proporciones que indica su fórmula de constitución, introduciendo en el líquido una vasija abierta que contenga éter, *evitando todo contacto* para evitar una reacción muy viva y tapando la vasija se obtiene al cabo de algunos días una masa sólida que se lava con alcohol en el cual es insoluble el sulfato violeta; esta sal pasa a verde si se la calienta a más de 50°.

Se conocen otros sulfatos de cromo combinados con ácido sulfúrico y una multitud de combinaciones complejas de este metal parecidas a las del cobalto trivalente (**789**).

841. Sulfato crómico potásico. — $(SO_4)_2CrK,12H_2O$. — El *alumbre de cromo* cristaliza en octaedros regulares de color rojo violado, soluble en agua; a 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 a poco; pasado algún tiempo se depositan cristales octaédricos; si la temperatura se eleva mucho, el líquido toma color verde y tarda muchos días en cristalizar.

842. Caracteres de las sales crómicas.—Son verdes o violadas; sus principales reactivos son los siguientes:

Acidos clorhídrico y sulfhídrico: no dan precipitado.
Sulfuro amónico: precipitado verdoso de hidrato de cromo, desprendiéndose SH_2.
Carbonatos solubles: precipitado verdoso de hidrato de cromo, desprendiéndose CO_2.
Potasa o sosa: precipitado verde de hidrato de cromo, soluble en exceso de reactivo, pero reprecipitable por ebullición.
Amoniaco: precipitado gris verdoso o azulado, algo soluble en exceso, con color purpúreo, y reprecipitable por ebullición.
Borax con el soplete, perla verde esmeralda. Las sales de cromo juntamente oxidadas por los halógenos, hipobromitos, Na_2O_2 etc., se transforman en cromatos y presentan sus caracteres.
Caracteres de los cromatos y dicromatos: son amarillos y rojos res-

pectivamente; los primeros son insolubles salvo los alcalinos, pero los segundos son todos solubles; en presencia de ácidos, los reductores los transforman en sales crómicas.

Acido sulfhídrico: precipitado de azufre y formación de sal crómica verde.

Sales solubles de plomo, bario, plata y mercuriosas: precipitado amarillo con las dos primeras y rojo con las siguientes.

HIERRO. — Fe = 55,85 (56).

843. 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 a éste 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 ella en sus escritos.

844. Estado en la naturaleza.—Es uno de los cuerpos que más abundan: se halla el hierro metálico en los aerolitos unido al cromo, níquel y cobalto y en masas de 20 toneladas en Groenlandia; se ha demostrado que un polvo negro de origen cósmico que cubría la nieve en Suecia y en la Siberia septentrional, contenía escamas pequeñas de hierro con algo de cobalto; estos hechos y el análisis espectral demuestran que el hierro existe en el sol y en las estrellas fijas; se ha encontrado en algunas localidades hierro nativo en pequeña cantidad acompañando a otras substancias; son numerosos los minerales formados por compuestos de hierro, algunos de los cuales constituyen extensas formaciones; los que más abundan son los óxidos e hidratos (*hematites roja, óxido magnético, hematites parda, hierro oolítico*, etc.), los sulfuros (*piritas*), ya solos, ya unidos a los de cobre y a otros minerales, y algunas sales, como el carbonato ferroso (*hierro espático*), los silicatos de hierro, etc. Existe en el organismo vegetal formando diversos compuestos, y en el organismo animal se le encuentra en la sangre y en casi todos los líquidos y tejidos; por esta razón se le halla en las cenizas de casi todas las substancias orgánicas.

845. Propiedades físicas.—Cristaliza en cubos o en octaedros, su color es blanco azulado, asemejándose a la plata cuando está bruñido; su densidad 7,2, que puede elevarse a 7,84 martillándole; cuando está puro es bastante blando, muy tenaz, dúctil y maleable; su estructura es granujienta, pero se hace fibrosa cuando se le forja; el calor rojo continuado, las vibraciones, etcétera., transforman al hierro fibroso en granujiento; sometido al rojo se ablanda antes de fundirse y entonces se le puede soldar consigo mismo; se funde a unos 1600° y se volatiliza fácilmente en el horno eléctrico; el hierro fundido disuelve al carbono y al si-

licio, es magnético, y esta propiedad disminuye a medida que se eleva la temperatura, de tal manera, que al rojo ya no es atraído por los imanes.

846. Propiedades químicas.—El hierro en los compuestos *ferrosos* es *divalente* (Fe''); en los *férricos* trivalente. El hidrógeno puede ser absorbido por el hierro, produciéndose verdadera oclusión (**88**); se ha indicado la existencia de un hidruro de hierro (FeH_2). Los halógenos le atacan a temperaturas más o menos elevadas, transformándole en las sales correspondientes. El oxígeno y el aire secos no le alteran a la temperatura ordinaria, a no ser que el metal esté muy dividido, como el que se obtiene reduciendo su óxido por el hidrógeno a poca temperatura (*hierro pirofórico*), pero a la del rojo arde en oxígeno puro, transformándose en óxido ferroso-férrico; en el aire húmedo y en presencia de CO_2, se cubre el hierro de *orin* o *herrumbre*, por lo cual es necesario preservar al que ha de estar expuesto a la humedad, cubriéndole con pintura, con alguna grasa o con otros metales como el estaño (1). Con el azufre se combina a temperatura elevada pudiendo arder el hierro en atmósferas de su vapor; cuando están húmedos y divididos se combinan a la temperatura ordinaria y en uno y otro caso forman sulfuro de hierro. Con los demás metaloides se combina generalmente a temperatura elevada; se conocen pocas aleaciones de este metal, que se le emplea casi siempre aislado; sin embargo, actualmente se hace gran consumo de la aleación de Cerio y Hierro (21 a 30 % de este último) por la propiedad que posee de ser *pirofórica*, circunstancia que ha sido prácticamente utilizada por su descubridor *Auer*, para inflamar los vapores de *bencina de petróleo* en los modernos encendedores automáticos (2).

Los ácidos le atacan formando las sales respectivas, unas ve-

---

(1) La *hojalata* se prepara limpiando perfectamente las hojas o láminas de hierro para lo cual se las sumerge en ácido sulfúrico diluído, que disuelve la capa de óxido que cubre al metal; se las frota después con arena, se las sumerge en un baño de sebo fundido y, por último, durante hora y media 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 éste una verdadera aleación, que queda a su vez cubierta por el exceso de estaño; si se disuelve éste lavando la hojalata con ácido clorhídrico adicionado de unas gotas de nítrico: queda al descubierto la aleación cristalizada formando agujas, que es lo que constituye el que se llama *moaré metálico*. La hojalata no se oxida interin no quede el hierro al descubierto; pero si esto ocurre, se oxida más rápidamente que el hierro solo.

(2) Esta aleación, más dura que la de magnesio y cerio, también empleada con igual fin, se gasta muy lentamente; 1 gramo es suficiente para encender un mechero 5 o 6.000 veces; esto no obstante, el consumo anual de esta materia en el mundo era en 1910 (al año casi, de empezarse a usar) de 4.000 kilogramos vendidos a 315 francos uno.

ces 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 con aquél. Es atacado por el ácido nítrico ordinario y no por el fumante; introduciéndole en éste adquiere la propiedad de no ser ya atacado por aquél *(hierro pasivo)*, lo que se cree sea debido a que cubre el metal una envoltura ténue de oxígeno, que impide el contacto con el ácido nítrico. (1)

Descompone el agua al rojo, formándose óxido ferroso-férrico y desprendiéndose hidrógeno.

817. Extracción del hierro.—Se funda en la reducción por el carbón en caliente, de los óxidos de hierro, quedando este libre fundido, que disuelve al carbón en exceso, para formar la *fundición*, mientras se desprende CO y CO_2. Los minerales que se utilizan para extraer este metal son sus óxidos anhidros o hidratados y el carbonato ferroso; su ganga está constituída generalmente por sílice o silicatos, o por carbonato cálcico, y se elimina mediante la adicción de sustancias capaces de formar escorias fácilmente fusibles y separables.

Dos son los procedimientos que se pueden seguir para extraerle: el de la *forja* y el de los *altos hornos:* el primero muy usado en las antiguas *ferrerías* de España no tiene ya más que un interés histórico, pues ha sido desplazado totalmente por las grandes instalaciones del segundo.

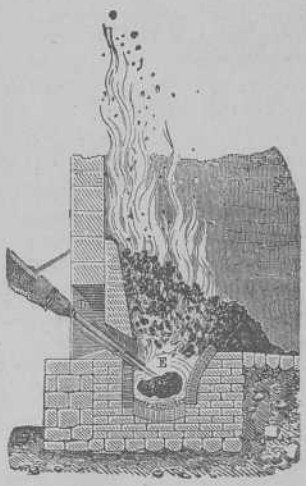


Fig. 132.—Forja catalana.

En las forjas se verificaba la reducción en una especie de crisol cuadrangular E (fig. 13), hecho en un macizo de piedras unidas con arcilla, en el que penetraba una corriente de aire por la tobera D, situada en uno de sus lados; lleno aquél de carbón, cuando estaba bien encendido, se iba echando más carbón por el lado de la tobera y

(1) Actualmente está muy admitida la idea de que la mayor parte de los metales en estado *purísimo* son *pasivos* y se vuelven *activos* por la acción catalítica de los iones hidrógeno.

mineral por el opuesto; de este modo el anhidrido carbónico se transforma en óxido de carbono con el exceso de carbón; aquel gas, al atravesar por el óxido de hierro, le reduce dejando el metal libre salvo una parte que se combinaba con la sílice, formando una escoria de silicato ferroso o alumínico-ferroso, fusible, produciendo una pérdida;

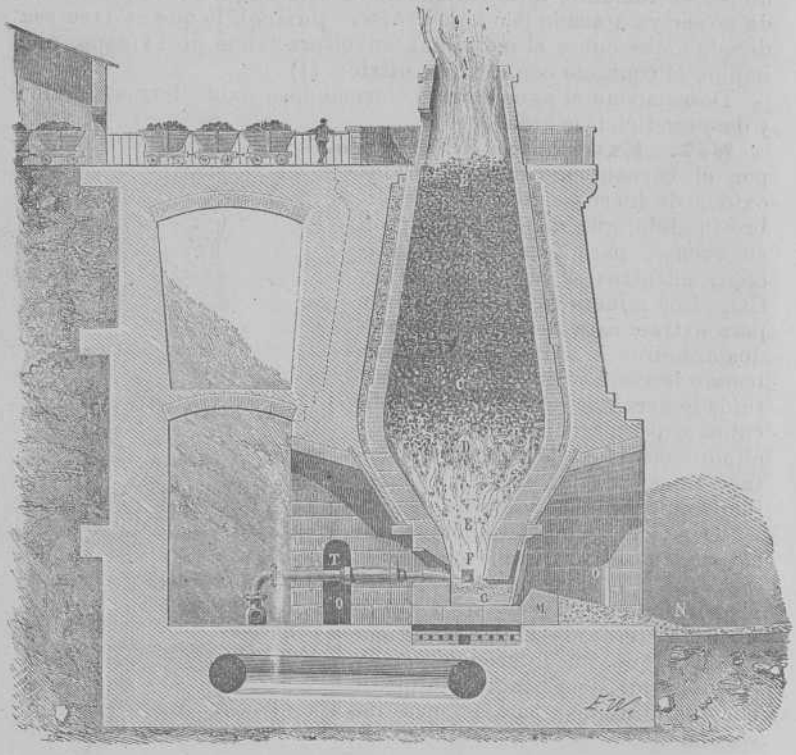


Fig. 133.—Extracción del hierro en los altos hornos.

la masa metálica esponjosa resultante tenía interpuesta parte de la escoria, de la que se privaba golpeando con un martillo de gran potencia (*martinete*) que hacía salir fuera a las porciones de aquélla; durante siglos fueron célebres en el mundo los hierros de Damasco y Toledo, así obtenidos.

Altos hornos.—Por este procedimiento se pueden explotar toda clase de minerales, porque se evita la pérdida de hierro en las escorias.

Los altos hornos (fig. 133) tienen la forma de dos conos truncados, unidos por sus bases mayores; por la abertura superior *boca del horno* o *tragante*, se van echando capas alternadas de carbón y de mineral triturado y mezclado con cantidades convenientes de carbonato cálcico *(castina)*, si su ganga es silícea, o con arcilla o escorias de fragua, si aquella es caliza; la adición de estas substancias tiene por objeto que se formen escorias de silicato doble de aluminio y calcio, en vez de las de silicato ferroso o alumínico-ferroso, que se formarían si no se adicionasen aquéllas; por medio de toberas se inyecta el aire *caliente* destinado a alimentar la combustión; en la parte inferior, donde ésta es más activa, porque es donde están situadas las toberas, la temperatura es muy elevada (unos 2600°) y se produce anhídrido carbónico que asciende, y en la porción D más ancha (*vientre*) del horno se transforma en óxido de carbono por el carbón incandescente; en la parte en que el horno vuelve a estrecharse y en la que la temperatura no es más que la del rojo obscuro, el óxido de carbono reduce al de hierro, formándose masas esponjosas de hierro metálico, que al descender fundido, disuelve al carbono, formando la *fundición;* se une también con algo de silicio, procedente de la reducción del anhídrido silícico, y al mismo tiempo se producen los silicatos que han de constituir las escorias. La masa fundida se va reuniendo en la cavidad C, llamada *crisol*, situada debajo de las toberas, ocupando la parte inferior el metal, que es más 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 da salida, recibiéndola en moldes de arena abiertos en el suelo, en los que se solidifica, formando medios cilindros, llamados *goas*.

Los gases del alto horno, ricos en CO, que antes (como representa la figura) se perdían en la atmósfera y que llevan también H y CH_4, se aprovechan actualmente, conducidos convenientemente, primero, para recalentar el aire que va a inyectarse por las toberas y después como combustible para los motores de gas que han de mover los potentes compresores de aire que inyectan éste, en el alto horno.

La descripción detallada de los hornos altos y de las reacciones químicas que tienen lugar en las zonas en que se supone dividido su interior, son objeto de las obras de Química aplicada.

848. Fundición de hierro o hierro colado.—Resulta de la unión del carbono con el hierro en proporciones diversas, que varían entre 2 y 5,5 por 100; contiene además silicio y otros cuerpos extraños, que la dan caracteres diferentes de los del hierro puro.

El hierro colado es muy duro, frágil y se funde fácilmente; cuando está fundido, y a temperatura elevada, tiene la propiedad de disolver el carbono, dejándole depositar al enfriarse en cristales de grafito; el ácido clorhídrico le ataca, desprendiéndose hidrógeno carbonado, que tiene olor desagradable.

Cuando la fundición se ha obtenido a temperatura poco eleva-

da se reduce poco silicio y se 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, y queda el carbono combinado con el hierro, formando una mezcla de diversos carburos. Si, por el contrario, la temperatura a que se obtiene es muy elevada, se reduce más silicio y disuelve más carbón; y durante el enfriamiento, si se hace más 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 a las obras de Química aplicada.

Afinación del hierro colado: *hierro dulce.*—La fundición de hierro o *hierro colado,* obtenido en los altos hornos, se transforma en *hierro dulce,* es decir, se *afina*, separando de ella la mayor parte del carbón y del silicio que contiene. Al efecto, se la funde sobre una capa de escorias en hornos rotatorios y de reverbero en corriente de aire, agitándola continuamente para que experimente una oxidación parcial; el carbón se quema, formando anhídrido carbónico, y el silicio se convierte en anhídrido silícico, que con el óxido de hierro que se ha añadido, forma un silicato fusible, que se elimina sometiendo la masa, que resulta mucho menos fusible, a la acción de un martillo de gran potencia; este método constituye la *pudelación* o *pudelado* que se practica desde 1674 en que fué iniciado en Inglaterra; actualmente se consigue más rápidamente el *hierro dulce* en los convertidores *Bessemer* de que se hará mención al hablar del acero.

849. Hierro maleable: *Acero.*—El primero es un hierro menos carburado que la fundición; no contiene más que 0,5 a 2 por 100 de carbono; funde tanto más difícilmente cuanto menos carbono tiene; es blanco, brillante y susceptible de buen pulimento, más duro y maleable que el hierro, pero menos dúctil y más fusible que éste (1300°—1800°); puede soldarse consigo mismo en caliente, de cuya propiedad no goza la fundición. Es magnético y puede convertirse en imán. Su cualidad más estimada es la de hacerse muy duro, frágil y elástico por el *temple*, convirtiéndose en *acero,* para lo que basta someterle al rojo y enfriarle después bruscamente en agua, aceite, etc.; esta cualidad varía algo, según sea mayor o menor la diferencia entre la temperatura a que se le calienta y aquella a que se le enfría; sometido a un enfriamiento lento pierde más o menos completamente el temple. Durante el recocido del acero toma éste colores diferentes, debidos a una oxidación superficial, que corresponde a determinadas temperatu-

ras; estos colores varían desde el blanco amarillento (221°) hasta el azul obscuro (316°).

Se conocen varias clases de acero, dependiendo éstas del modo de ser obtenidos o de su composición particular.

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 a parte del carbón de aquél.

Se llama *acero de cementación* el que procede de la carburación de hierro dulce, para lo cual se colocan en cajas hechas con ladrillos refractarios, capas alternadas de barras de hierro y de carbón de madera en polvo, mezclado con pequeñas cantidades de ceniza, sal común y diversas materias carbonosas nitrogenadas; cerradas las cajas se someten al rojo para que el metal se impregne del carbón necesario y se convierta en acero. Recientemente se ha propuesto la calciocianamida para obtener la cementación.

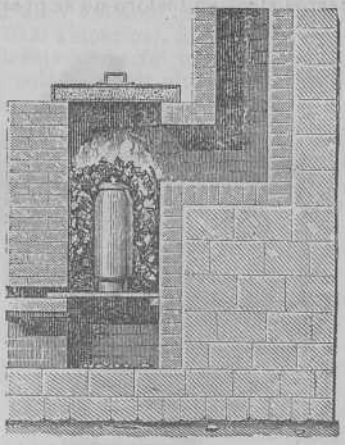


Fig. 134.—Horno de viento para obtener el acero fundido.

El *acero fundido*, o de crisol, que es el más estimado por su homogeneidad y otras cualidades, se obtiene fundiendo el acero de cementación en crisoles colocados en un horno de viento (fig. 134) y vaciándoles después en rieleras o moldes calentados de antemano.

Henry Bessemer, ingeniero inglés, dió a conocer (1855) un procedimiento para la fabricación del acero, rápido y económico, que lleva su nombre, fundado en dirigir corrientes de aire sobre la fundición en estado líquido, para descarburarla y transformarla en acero en poco tiempo.

Se emplea para ello una vasija ovoidea de palastro, llamada *convertidor* (fig. 135), revestida en su interior de ladrillos refractarios, que puede girar alrededor de un eje y en cuya parte inferior desemboca una tobera por la cual se puede inyectar una corriente de aire muy intensa. Se la llena primero de cok, cuya combustión se activa con la corriente de aire, hasta ponerle al rojo blanco; después se le extrae sustituyéndole por la fundición líquida, dando a la vasija la inclinación conveniente para que aquélla no penetre en la tobera; el aire inyectado sobre la fundición quema el carbono de ésta, una pequeña cantidad de hierro y las demás substancias extrañas que éste 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 ésta; según sea su duración (diez a quince minutos) se producirá *acero* o *hierro dulce*. Parece ser más conveniente llegar a obtener este último y añadirle después la cantidad necesaria de una fundición convenientemente escogida, para que resulte el conjunto con la riqueza en carbón deseada. Tiene este procedimiento la ventaja de que el acero resulta líquido y se le puede verter en seguida en moldes.

En los primeros tiempos del método *Bessemer*, se observó que los hierros ricos en fósforo no se prestaban bien al tratamiento, porque el *fósforo* no se oxidaba, no pasaba a las escorias, y hacía inservibles los aceros; estudiada esta grave dificultad, que impedía tratar por este método multitud de minerales que contenían fósforo, resultó que la causa estaba en el *revestimiento* refractario del convertidor, que era rico en sílice o anhidrido silícico, el que descomponía los fosfatos y el ácido fosfórico era luego fácilmente reducido por el hierro: descubierto este hecho por el inglés *Thomas* puso inmediatamente el remedio empleando en esos casos revestimientos *básicos* (magnesia, dolomita, cal viva, etc), con los que todo el fósforo se separa en las escorias como fosfato cálcico, cuyas escorias finamente pulverizadas constituyen un abono fosfatado de primer orden (pág. 439). Los convertidores Thomas con revestimiento *básico*, constituyeron el complemento indispensable de los Bessemer de revestimiento *ácido* y entrambos originaron un progreso formidable en la industria siderúrgica.

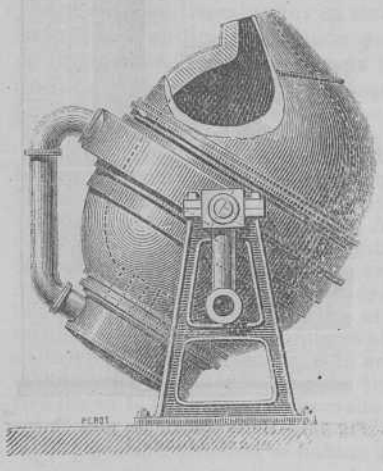


Fig. 135.—Convertidor Bessemer.

Con el mismo objeto se emplea también el procedimiento *Siemens Martin*, en cuyo horno especial modificado por Pernot se funden juntas la fundición y la cantidad justa y calculada de hierro dulce, bien con un lecho ácido (sílice) o básico (magnesia, cal, etc.), según que la fundición carezca o no de fósforo. Estos procedimientos son los que permiten obtener en poco tiempo las enormes cantidades de acero que necesita la industria para construir los cañones monstruos, los blindajes de acorazados, los órganos importantes de la maquinaria en general, y para las numerosas aplicaciones, en fin, que hoy tiene este cuerpo tan importante.

Se conocen y emplean ya algunos procedimientos *eléctricos* de obtención de acero que parecen adornados de singulares ventajas económicas.

Estos aceros llamados *eléctricos* son de una gran pureza y tenacidad aun cuando suelen tener $^1/_8$ de carbono más que los demás. Los hornos eléctricos empleados son de diferentes tipos: unos en los que se calienta exteriormente el recipiente donde se practica la fusión; otros donde el calor es producido por la propia resistencia que al paso de la corriente eléctrica ofrece la masa metálica; otros donde se utiliza el calor desarrollado por la inducción de la corriente eléctrica, y donde la masa fundida ocupa el lugar del devanado secundario (con mayor intensidad y menor tensión) de un transformador; otros, en fin, donde la fusión es originada por el calor del arco voltaico, utilizando grandes intensidades de corriente (2000 a 7000 amperios). Algunos de estos hornos se aplican a producir acero directamente del mineral, pero en la mayoría se parte de la fundición colada de los altos hornos, y de hierro dulce, mezclados en proporciones calculadas previamente.

850. Variantes en la composición de los aceros.—Las propiedades del acero, varían mucho, por la presencia en su masa de pequeñas cantidades de diferentes cuerpos, lo cual permite actualmente fabricaciones especiales destinadas a usos determinados. Ya se ha dicho antes, al tratar de los convertidores Bessemer y Thomas, que el *fósforo* (en proporciones superiores al 0,1 %) hace inservibles los aceros; lo mismo pasa con el *nitrógeno* y el *azufre* (0,2 %); en cambio la presencia del *manganeso* (hasta 8 %) es estimada como muy beneficiosa por actuar como una especie de antídoto contra los efectos perniciosos de los anteriores. El *aluminio* al 0,1 % evita las burbujas de gas en el acero fundido. El *níquel* (hasta 6 %) lo vuelve más tenaz y resistente; con 0,25 % de carbono, 3,2 % de níquel y 2 % de *cromo* resultan unos aceros durísimos de gran resistencia al choque, por lo que se utilizan para válvulas de motores, topes de vagones, etc. El *vanadio* (hasta 0,5 %) aumenta aún considerablemente la resistencia a la rotura y a la tensión; los aceros al níquel-vanadio, o cromo-vanadio, son *rápidos*, susceptibles de elevado temple, y se emplean para órganos de maquinaria que sufre choques y cambios rápidos de velocidad, como engranajes de automóviles, ejes de ruedas, etc. Los aceros al *silicio* (5-15 %) son sumamente elásticos, pero frágiles; el *volframio* (6-9 %) añadido a los aceros al cromo, mantiene su dureza *aun en caliente;* el *molibdeno* (4-5 %) da también *aceros rápidos* aunque más frágiles que los de volframio. Los aceros al níquel-manganeso y cromo se templan espontáneamente al aire por lo que se llaman *autotemplados;* los aceros al níquel-vanadio (6 0,2 %) o níquel-cromo (4-1 %) templados en agua o aceite, se emplean para corazas, proyectiles de grueso calibre, árboles de trasmisión, etc. Cantidades excesivas de manganeso y de carbono hacen fragilísimo al acero, pero en estos casos el recocido después del temple les comunica gran elasticidad y resistencia.

Sometiendo las diversas clases de hierros y aceros a la acción de una muela de esmeril que gire con gran velocidad, dejan desprender *chispas que presentan formas diferentes*, y permiten distinguir algunos de aquellos sin recurrir al análisis químico; así, el hierro dulce forjado lanza un haz de trazos rectilíneos más luminosos en el centro

del mismo; el acero común sin más que carbono, produce un efecto análogo, pero intercalándose en los trazos rectilíneos una multitud de estrellas luminosas en tanto mayor número cuanto mayor sea la riqueza del acero en carbono; los aceros al cromo-volframio dan chispas muy cortas, sin estrellas y poco brillantes, porque dichos elementos necesitan una gran temperatura para ponerse incandescentes; los aceros al manganeso, dan trazos rectos con pocas estrellas, pero éstas muy ramificadas a manera de ramas u hojas; los aceros rápidos al cromo, dan chispas largas gruesas, de color rojo obscuro, con poquísimas estrellas; los aceros al níquel se asemejan al acero común, a estos efectos.

851. Metalografía del hierro y acero.—El estudio micrográfico de las superficies bruñidas de los distintos aceros, corroídas por diferentes reactivos, realizado paralelamente al estudio térmico y químico de los mismos, realizado entre otros por Roozeboom Charpy y Austen, ha conducido a un conocimiento del sistema hierro-carbono cuya trascendencia, así teórica como industrial, crece de día en día. En virtud de los estudios citados se admite hoy que en el sistema mencionado pueden existir según su composición y circunstancias a que se haya sometido:

1.°, la *ferrita*, o sea el hierro casi químicamente puro (existe abundante en el hierro dulce); 2.°, la *cementita*, o carburo de hierro CFe (quizás acompañada de otros carburos; existe abundante en la fundición blanca); 3.°, *grafito*, que se halla sobre todo en la fundición gris; 4.°, la *perlita*, mezcla eutéctica (pág. 351) de ferrita y cementita, heterogénea, formada por laminillas superpuestas alternativamente de una y otra; 5.°, la *martensita*, producto homogéneo, constituído por la disolución sólida del carbono en el hierro (2 % como máximo) que se halla siempre en el acero templado; 6.°, la *austenita*, que sólo se encuentra en los aceros muy carburados, y es probablemente un carburo cuya composición está comprendida entre CFe_6 y CFe_{10}. A estos productos principales hay que agregar otros, como la *troostita*, muy importante en los aceros templados en agua, la *sorbita*, intermedia entre la anterior y la perlita, etc.

Como consecuencia de estos estudios, el examen metalográfico de un hierro o acero, practicado según los métodos, que no es posible detallar aquí, permiten conocer las propiedades del acero y su composición, las aplicaciones que puede o no tener y aun las operaciones ulteriores a que debe ser sometido para conseguir determinados resultados y completa, reemplazándole ventajosamente en muchos casos al análisis químico.

852. Obtención del hierro puro.—Se obtiene reduciendo el óxido férrico puro por el hidrógeno, para lo cual se le somete a una corriente de este gas bien seco en un tubo de vidrio poco fusible o de porcelana, formándose agua y *hierro reducido por el hidrógeno*, que es pirofórico (pág. 522), es decir, arde en el aire cuando se le ha obtenido a temperatura que no pase de 250° a 300°. También puede obtenerse hierro puro reduciendo el cloruro

férrico por el hidrógeno a temperatura elevada o sometiendo a *la electrolisis* disoluciones de sulfato ferroso-amónico (sal de Mohr) o de fundición en ácido sulfúrico; en estos casos, el hierro se deposita en escamas de color gris claro.

853. 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 a la industria, a las artes y a la economía doméstica son tan importantes, que se ha dicho con razón que puede apreciarse el progreso de un pueblo por la cantidad de hierro que consume; la producción mundial entre fundición (que va disminuyendo) y acero (que va aumentando), excedía antes de la guerra europea de cien millones de toneladas, ocupando los Estados Unidos el primer lugar por casi la mitad de la cifra y Alemania el segundo por la cuarta parte, siguiendo Inglaterra con 1/5 y Francia con 1/20.

854. Cloruros de hierro.—El *cloruro ferroso* (Cl_2Fe) se cree existe en el jugo gástrico; se presenta en escamas cristalinas nacaradas, muy solubles en agua, dando disoluciones verdes, que concentradas dejan depositar cristales prismáticos verde-azulados con cuatro moléculas de agua de cristalización; es volátil y se altera rápidamente en el aire. Se prepara anhidro haciendo pasar gas ácido clorhídrico por hierro calentado al rojo; el hidratado tratando el hierro por aquel ácido disuelto en agua.

El *cloruro férrico* (Cl_3Fe) cristaliza en láminas pequeñas violáceas obscuras con aspecto metálico, de sabor muy astringente, se delicuesce y es muy soluble en agua, siendo su disolución de color amarillo rojizo, y por evaporación espontánea se depositan cristales de color amarillento rojizo, que contienen seis moléculas de aquélla: es también soluble en alcohol y en éter; al rojo, el anhidro se volatiliza, y el hidratado se descompone, desprendiéndose ácido clorhídrico y dejando un resíduo ocráceo de oxicloruro de hierro; sometido a una corriente de vapor de agua, se descomponen uno y otro, produciéndose ácido clorhídrico y óxido férrico cristalizado; el ácido sulfhídrico le transforma en cloruro ferroso, separándose azufre $2Cl_3Fe + SH_2 = 2Cl_2Fe + 2ClH + S$.

Se prepara el anhidro haciendo actuar un exceso de cloro sobre torneaduras de hierro, calentadas en tubo de porcelana, o sobre el cloruro ferroso; el hidratado disolviendo el anterior en agua o tratando el óxido o el hidrato férrico por ácido clorhídrico.

El color amarillo rojizo de las disoluciones acuosas de cloruro férrico y de otras sales férricas, que se intensifica por el calor, parece ser debido, no al ion Fe''', sino a las moléculas no disociadas de la sal por una parte, y por otra al hidróxido existente en virtud de hidrolisis.

Ambos cloruros se emplean en los laboratorios como reactivo y en Medicina.

855. Yoduros de hierro.—El *yoduro férrico* (I_3Fe) no tiene importancia. El *ferroso* (I_2Fe) se prepara tratando el hierro por el yodo en presencia del agua; resulta una disolución verde que se enturbia muy pronto en el aire, tomando color amarillento. Se emplea mucho en Medicina.

856. Cianuros de hierro.—Los dos cianuros de hierro correspondientes a los cloruros, no se les conoce aislados, sino unidos entre sí o con otros, formando cianuros complejos importantes; ya se ha dado a conocer (**481**) la constitución de estos cuerpos, conocidos entre otros nombres, con el genérico de *ferrocianuros* y *ferricianuros*, porque existen en ellos los aniones *ferrocianógeno*, tetradínamo $(Cy_6Fe'')^{IV}$ y *ferricianógeno*, tridínamo $(Cy_6Fe'')^{III}$. Sus derivados resultarán, por lo tanto, de la saturación de sus cuatro o de sus tres dinamicidades por cuatro o por tres átomos monovalentes o por la cantidad correspondiente de átomos polivalentes.

857. Acido ferrocianhídrico.—Cy_6FeH_4.—Es blanco nacarado, muy soluble en agua y en alcohol, 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. $(Cy_6Fe)Pb_2 + 2SH_2 = 2SPb + Cy_6FeH_4$.

858. Ferrocianuros.—$(Cy_6Fe'')M'_4$.—Se les supone derivados del ácido ferrocianhídrico, sustituyendo su hidrógeno por los radicales. Unos son blancos y otros tienen colores característicos; solubles los alcalinos e insolubles los demás. Los insolubles se preparan por doble descomposición y los alcalinos, tratando el ácido ferrocianhídrico o el azul de Prusia por los álcalis o los carbonatos alcalinos. Se caracterizan los solubles porque con las *sales férricas* dan precipitado de *azul de Prusia* y con las de *cobre* le dan de color castaña.

859. Ferrocianuro potásico *(cianuro ferroso-potásico, cianuro o prusiato amarillo).*—$(Cy_6Fe'')K_4$.—Cristaliza en octaedros aplastados, de base cuadrada, de color amarillo de limón, que contienen tres moléculas de agua; es soluble en ésta e insoluble en el alcohol; a 100° pierde el agua de cristalización, quedando reducido a un polvo blanco; al rojo se descompone en cianuro potásico y carburo de hierro (**572**); el cloro le hace pasar a 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 diluído, ácido cianhídrico (**479**), el ácido nítrico le convierte en nitroprusiato.

Se prepara calcinando al rojo obscuro substancias orgánicas

nitrogenadas (sangre, trozos de cuero, de cuerno, etc.), y carbonato potásico; se trata después la masa por agua caliente para disolver 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, formándose sulfato y ferrocianuro potásicos: $6CyK + SO_4Fe = SO_4K_2 + (Cy_6Fe)K_4$.

En Química se emplea como reactivo y para preparar el cianuro y sulfocianato potásico y otros ferrocianuros; en las artes y en la industria tiene muchos usos.

860. Ferrocianuros de hierro.—Se conecen los *ferrocianuros férrico* y *ferroso potásico*. El primero *(azul de Prusia)* $[(Cy_6Fe)_3\ Fe'''_4\ 18H_2O]$, es el precipitado azul obscuro que se forma cuando se trata la disolución del ferrocianuro potásico por otra de una sal férrica;

$$4Cl_3Fe''' + 3Cy_6Fe''K_4 = 12ClK + (Cy_6Fe'')_3Fe_4'''$$

Se presenta después de seco en masas de color azul con reflejos cobrizos, insoluble en agua, en el alcohol y en los ácidos débiles, soluble en el ácido oxálico, cuya disolución se utiliza como tinta azul, y en el tartrato amónico, dando una tinta de color violeta; el calor le descompone, dejando como residuo óxido férrico. Puede unirse con el ferrocianuro potásico para formar el *ferrocianuro férrico-potásico* (*azul de Prusia soluble*) $(Cy_6Fe'')_3Fe_2'''K_2$, que se prepara vertiendo la sal férrica sobre un exceso de ferrocianuro alcalino.

Tiene aplicaciones en las artes y en la industria.

El *ferrocianuro ferroso potásico* $(Cy_6Fe\ Fe''K_2$ es el precipitado blanco que se forma cuando se trata una sal ferrosa por el ferrocianuro potásico; es muy inestable, transformándose en seguida en contacto del oxígeno del aire, en azul de Prusia.

861. Ferricianuro potásico (*cianuro o prusiato rojo, sal de Gmelin*).—$(Cy_6Fe'')''K_3$.—Cristaliza en prismas romboidales oblícuos alargados, de color rojo jacinto, soluble en agua; el calor le descompone; da con las sales ferrosas precipitado azul (*azul de Turnbull*) cuya composición es $(Cy_6Fe''')_2'''Fe''_3,nH_2O$.

Se prepara tratando la disolución de ferrocianuro potásico por cloro hasta que tome color pardo verdoso: concentrándola después cristaliza el ferricianuro potásico: $Cy_6Fe''K_4 + Cl = Cl\ K + Cy_6Fe'''K_3$. Se emplea en los laboratorios como reactivo.

Se conocen los *perferricianuros* $[Fe\ Cy_5H_2O]\ K_2$ que se obtienen tratando los ferricianuros por cloro.

862. Nitroferrocianuros o nitroprusiatos.—Se les supone derivados del ácido nitroferricianhídrico $[Cy_5(NO)\ Fe\ H_2]$, y éste a su vez resulta de la acción del óxido nítrico sobre el ácido ferricianhídrico. El más importante es el *nitroferrocianuro sódico* o *nitroprusiato*,

que se forma cuando se trata el ferrocianuro potásico por el ácido nítrico y carbonato sódico; se obtienen cristales rojos, cuya fórmula es $Cy_5 (NO) Fe Na_2$; es el mejor reactivo de los sulfuros solubles, con los que produce coloración violada, que no la da con el ácido sulfhídrico (pág. 175).

863. Oxidos de hierro.—Son el *ferroso*, el *férrico*, el *ferroso-férrico*, y otro óxido ferroso-férrico, llamado *óxido de las batiduras* ($Fe_2O_3 6FeO = Fe_8O_9$). Se ha indicado además la existencia de un *ácido férrico* (FeO_4H_2), que no ha sido aislado, así como tampoco su anhidrido (FeO_3), conociéndose únicamente algunos *ferratos* de la fórmula FeO_4M_2' poco importantes. Algunos de estos óxidos, uniéndose al agua, forman los hidratos correspondientes.

El *óxido ferroso* FeO, es un polvo negro cuando está anhidro; combustible por el calor, transformándose en óxido ferroso férrico y algunas veces pirofórico; hidratado [$Fe(OH)'_2$], es blanco, muy inestable, tomando en el aire color verdoso sucio que termina por ser ocráceo; forma con los ácidos las sales ferrosas. Se prepara el anhidro calentando el óxido férrico en una mezcla formada por partes iguales de anhidrido y óxido carbónico, y descomponiendo el anhidrido carbónico por el hierro al rojo, en cuyo caso se le obtiene cristalizado; el hidratado, precipitando una sal ferrosa por un álcali.

El *óxido férrico*, (*oligisto*, *hematites roja*, *hierro especular*) Fe_2O_3, cristaliza en romboedros agudos; otras veces se presenta amorfo; su color varía desde el rojo pardo al rojo violáceo; se funde en el horno eléctrico, algunas veces es magnético; calentado al rojo intenso, se transforma en óxido ferroso férrico; los ácidos le atacan fácilmente, pero con dificultad si ha estado sometido a temperaturas elevadas; forma varios *hidratos férricos* de color ocráceo, que pueden suponerse derivados del hidrato normal $Fe(OH)_3$, separándose una o más moléculas de agua; algunos de éstos existen en la naturaleza formando la *hematites parda*, la *herrumbre*, la *gœthita*, la *limonita*, etc.

Se conoce una variedad de *hidrato férrico soluble* o coloidal; se obtiene sometiendo a la dialisis el acetato de hierro, que se descompone pasando el ácido acético a través de la membrana y quedando sobre ésta el hidrato férrico coloidal que tiene aplicaciones en Medicina; también puede obtenerse por dialisis del cloruro férrico, o cuando se calienta a 70° una disolución muy diluída de dicho cloruro.

Se prepara el ácido anhidro y amorfo (*cólcotar*) calcinando el sulfato ferroso (**865**); el hidratado precipitando las sales férricas por los álcalis, con tal que no se las haya adicionado algún ácido orgánico, como el tartárico, pues en este caso no precipitan.

Las variedades naturales de óxido férrico se emplean para la extracción del hierro, algunas para la pintura y el cólcotar para el bruñido de ciertos metales

El *óxido ferroso-férrico* (*óxido magnético de hierro*, *piedra imán*) Fe_3O_4, existe en la naturaleza cristalizado en octaedros regulares; también se le halla amorfo. Tiene color pardo obscuro y su polvo es casi negro; es magnético, si bien le hay que carece de esta propiedad; se funde sin descomponerse. Se prepara haciendo arder el hierro

en oxígeno y tambien haciendo actuar el vapor de agua sobre hierro al rojo (pág. 102); se obtiene una variedad de este óxido de hierro, llamado *etiope marcial*, oxidando en el aire el hierro húmedo reducido a limaduras.

Se le emplea para la extracción del hierro, porque es el mineral de este metal que suele encontrarse más puro, dando aceros de excelente calidad.

861. Sulfuro ferroso.—SFe.—Se halla en algunas piedras meteóricas, en muchas hullas y formando parte de ciertas piritas. Se presenta en masas cristalinas negruzcas, con irisaciones metálicas; es fusible e inalterable por la acción del calor solo; tampoco se altera en el aire seco a la temperatura ordinaria, pero sí en el húmedo, transformándose en sulfato ferroso; a temperatura elevada se quema su azufre, desprendiéndose gas sulfuroso y dejando como residuo óxido férrico; tratado por los ácidos, desprende gas sulfhídrico (**190**).

Se prepara tratando el hierro al rojo por azufre; la masa fundida se vierte en rieleras o 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.

865. Sulfato ferroso.—SO_4Fe''. —Cristaliza en prismas romboidales oblícuos, con 7 moléculas de agua ($SO_4Fe'',7H_2O$. de color verde (*caparrosa o vitriolo verde*), de sabor estíptico muy marcado, soluble en agua, más en la caliente, insoluble en alcohol; a la temperatura ordinaria pierde parte de su agua de cristalización, eflorescièndose, y sus cristales se cubren de un polvo blanco; a 100° no retiene más que una molécula de agua, la que pierde a 300°, convirtiéndose en un polvo blanco; a mayor temperatura se descompone, desprendiendo gas sulfuroso, anhidrido sulfúrico, y dejando como residuo óxido férrico (*cólcotar*); en el 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, o teniendo los cristales dentro de alcohol o entre azúcar; el cloro le oxida rápidamente, convirtiéndole en sulfato férrico; absorbe el óxido nítrico, tomando coloración café obscura, o solo rosada si el óxido nítrico actúa en pequeña cantidad por formarse el compuesto $SO_4[Fe\ NO]''$.

Forma sales dobles bien cristalizadas y poco alterables, entre las que se cuenta el sulfato ferroso-amónico o sal de Mohr $(SO_4)_2\ Fe\ (NH_4)_2,\ 6H_2O$ muy importante en análisis química.

Se prepara sometiendo a la oxidación en el aire húmedo el

sulfuro ferroso o algunas piritas de hierro; también se prepara disolviendo el hierro metálico en ácido sulfúrico diluído.

Se emplea en Química como reductor; en Medicina como medicamento y desinfectante económico; en la industria para fabricar el ácido sulfúrico fumante y el cólcotar; para preparar las tintas ordinarias de escribir; en tintorería para obtener varios colores, sobre todo los negros, el azul de Prusia y las cubas de añil, etc.

866. Sulfato férrico.—$(SO_4)_3Fe_2$.—Se presenta en masas blancas ligeramente amarillentas, solubles en agua, de cuya disolución, que es de color amarillo obscuro, se deposita en cristales amarillentos y delicuescentes; forma varios sulfatos férricos básicos insolubles, uniéndose al hidrato férrico, y con los sulfatos alcalinos los *alumbres de hierro*, de los que el más importante es el sulfato férrico-potásico $(SO_4)_2Fe\,K$, $12\,H_2O$, que cristaliza en octaedros violados.

Se prepara el sulfato férrico disolviendo el hidrato férrico en ácido sulfúrico o 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; es el principal componente del *orín* que se emplea en la tintura de la seda y el algodón.

867. Carbonato ferroso (*hierro espático, siderosa*).—CO_3Fe''. Existe en la naturaleza acompañado generalmente de otros carbonatos, y en disolución en algunas aguas llamadas ferruginosas carbonatadas; cristaliza en romboedros, como el espato de Islandia; su color es amarillento y a veces pardo muy obscuro; cuando se le obtiene amorfo es un polvo blanco que se altera rápidamente en el aire, desprendiendo anhidrido carbónico y transformándose en hidrato férrico; es insoluble en agua, pero se disuelve cuando contiene un exceso de ácido carbónico. Se prepara precipitando las sales ferrosas por los carbonatos alcalinos.

868. Caracteres de las sales ferrosas y férricas.—Las *ferrosas* son verdes azuladas, y las *férricas*, amarillas o amarillo-rojizas; tienen sabor astringente estíptico; sus principales reactivos son los siguientes:

Acido clorhídrico: no se alteran ni las *ferrosas* ni las *férricas*.

Acido sulfúrico: las *ferrosas*, nada; las *férricas*, precipitado de azufre.

Sulfuro amónico: unas y otras, precipitado negro de sulfuro de hierro; insoluble en exceso de reactivo, soluble en los ácidos.

Carbonatos solubles: las *ferrosas*, precipitado blanco de carbonato ferroso; las *férricas*, precipitado ocráceo de hidrato férrico, desprendiéndose anhidrido carbónico.

Alcalis: las *ferrosas*, precipitado blanco de hidrato ferroso, que en seguida se vuelve verdoso sucio (en presencia del cloruro amónico no precipitan por el amoníaco, como las de magnesio); las *férricas*, precipitado ocráceo aun en presencia de sales amónicas.

Ferrocianuro potásico: las *ferrosas*, precipitado blanco que se vuelve azul; las *férricas*, precipitado de azul de Prusia.

Ferricianuro potásico: las *ferrosas*, azul; las *férricas*, coloración verdosa.
Sulfocianato potásico: las *ferrosas*, nada; las *férricas*, coloración roja de sangre.
Acido tánico: las *ferrosas*, nada; las *férricas*, precipitado negro (tinta).

CUARTA FAMILIA

869. Metales tetravalentes.—Compréndese en esta familia dos grupos de elementos: el primero, formado por *Estaño*, *Titanio*, *Germanio*, *Circonio* y *Torio;* el segundo, por los metales denominados de la *mina de Platino*, *Rutenio*, *Rodio*, *Paladio Iridio* y *Platino*.

Los elementos del primer grupo se han estudiado en otros tiempos entre los metaloides tetravalentes, lo cual indica que existen grandes analogías con aquéllos, sobre todo en muchos de sus compuestos.

Por su mayor importancia se hará estudio especial solamente del Estaño entre los del primer grupo, y del Platino entre los del segundo dando de los demás una breve noticia de sus caracteres más salientes.

Casi todos los elementos de esta familia actúan también a veces como *divalentes*, originando, por tanto, dos géneros de iones, *estannosos* y *estánnicos*, *platinosos* y *platínicos*, etc.; algunos forman además compuestos que se asemejan a los del último grupo de la familia anterior.

ESTAÑO.—Sn = 119.

870. Historia.—Conocido desde la más remota antigüedad, pero se le confundió con el plomo *(plumbum album);* fué dedicado a Júpiter, con cuyo nombre lo designaron los alquimistas.

871. Estado en la naturaleza.—Se le encuentra rara vez nativo, casi siempre combinado con el oxígeno, formando el anhídrido estánnico *(casiterita)*, en Inglaterra (islas Casiterides).

872. Propiedades físicas.—Cristaliza en prismas de base cuadrada, color blanco argentino, con brillo metálico; frotado, despide olor fétido; su densidad varía de 7,13 a 7,29; es poco tenaz y dúctil y muy maleable; se puede extender en láminas delgadas (*papel de estaño*), que pueden llegar a tener 27 cienmilésimas de milímetro de espesor; su estructura es fibrosa y cristalina, y se modifica por los descensos de temperatura; cuando se dobla una barra de este metal, se percibe un ruido particular (*grito del estaño*), debido al roce y rotura de los cristales que hay en su interior. Para cristalizarle por vía húmeda se vierte con cuidado agua sobre la disolución concentrada de cloruro estannoso y se suspende en el líquido una lámina o barra de estaño; parte de éste

se disuelve y es reemplazado por agujas largas prismáticas, que se forman en la zona de separación de los dos líquidos. Es buen conductor del calor y de la electricidad; a 228° se funde y se volatiliza en el horno eléctrico. A —40° se transforma en la variedad pulverulenta, *estaño gris*, de menor peso específico.

873. Propiedades químicas.—Por sus caracteres físicos y por algunos químicos, este cuerpo debe figurar entre los metales; pero tiene otros que le asemejan a los metaloides tetravalentes, deducidos de la estructura de muchos de sus compuestos; funciona en éstos de dos maneras; en unos, llamados *estánnicos*, como tetravalente, y en otros, llamados *estannosos*, como divalente.

No se conoce ningún compuesto de estaño e hidrógeno; con los halógenos forma las sales *estannosas* y *estánnicas* correspondientes; el estaño puede arder a temperatura elevada en atmósferas de cuerpos comburentes, como el cloro y el oxígeno; no es venenoso; en el oxígeno, a temperatura elevada, arde con llama muy brillante, produciéndose anhidrido estánnico; a temperatura ordinaria se oxida lentamente y sólo en la superficie, perdiendo gran parte de su brillo metálico; calentado con azufre, selenio y telurio y con fósforo o 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; vertiendo ClH sobre una superficie estañada, resultan por evaporación manchas de cristales radiados y entrecruzados, que constituyen el llamado *moaré metálico;* descompone el agua a temperaturas muy elevadas, y si aquélla tiene en disolución algún álcali, como la potasa o la sosa, se disuelve en ella con desprendimiento de hidrógeno; el ácido sulfúrico le ataca a 150°, desprendiéndose gas sulfuroso, y si está diluído desprende gas sulfhídrico; el ácido nítrico le convierte en ácido meta-estánnico, produciéndose vapores nitrosos; si está diluído forma nitrato de estaño, y al mismo tiempo nitrato amónico y algo de hidroxilamina formándose ésta o el amoníaco, por la reducción del NO_3H; el agua regia disuelve al estaño, transformándole en cloruro estánnico.

874. Extracción del estaño.—La metalurgia del estaño está fundada en la reducción por el carbón del óxido natural, que se tuesta previamente para separar el azufre y el arsénico y se lixivia con ClH para eliminar Fe, Cu y Bi.

$$SnO_2 + C = CO_2 + Sn.$$

La operación final se practica en un horno de cuba o reverbero a cuyo fondo fluye el metal fundido, que pasa a un depósito separado del horno.

El estaño así obtenido no es puro; puede contener hierro, cobre, plomo, arsénico, antimonio, etc.; se le refina fundiéndole de nuevo y agitando con ramas de madera verde; el estaño que funde primero va 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 por el carbón de un crisol brascado el anhidrido estánnico puro.

Es actualmente bastante importante, la recuperación del estaño de los desperdicios de la hojalata; esto puede hacerse de varios modos: el primero usado consistía simplemente en la fusión, pero es mejor tratarla por una mezcla de 10 p de ClH bruto, 1 de NO_3H bruto y 10 de agua por 100 de hojalata; de la disolución neutralizada se precipita el estaño por el cinc; ahora se emplea la electrolisis en la que el ánodo son los pedazos de hojalata, y el baño, ac. sulfúrico diluído (1 % de ac. libre), el cátodo una lámina de cobre estañado y la corriente 100 amperios por m^2; también se hace la electrolisis en baños calientes de sosa cáustica con cátodo de hierro. El hierro de los retazos se aprovecha fundiéndole de nuevo.

Recientemente, se ha puesto en práctica un método antiguo consistente en tratar por *cloro seco* y a presión los residuos, que ataca al estaño y deja libre el hierro.

875. Aplicaciones.—En Química se 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 las soldaduras, los bronces, ya aislado para la construcción de muchos aparatos y utensilios, para el estañado de algunos metales, y en estado de hojas o papel de estaño para cubrir algunas substancias alimenticias.

El consumo mundial de estaño excede actualmente de 120.000 toneladas anuales y pasan de 160.000 toneladas de desechos, los que se someten anualmente al aprovechamiento.

876. Fluoruros de estaño—Se conocen dos: el *fluoruro estannoso* (F_4Sn_2) y el *fluoruro estánnico* (F_4Sn) poco interesantes, así como los *bromuros* y *yoduros* de estaño.

877. Cloruro estannoso (*protocloruro de estaño*).—Cl_2Sn.—Es sólido, blanco y a veces transparente y brillante; a 250° se funde y a 607° hierve, dando un vapor cuya densidad corresponde a la fórmula Cl_2Sn. Es muy reductor, porque tiene tendencia a pasar a cloruro estánnico; transforma las sales férricas, mangánicas, mercúricas, etc., en ferrosas, manganosas y mercuriosas, 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* ($Cl_2Sn,2H_2O$), cuyas disoluciones acuosas se fraccionan o hidrolizan, precipitándose *oxicloruro de estaño* (Cl_2OSn), que se disuelve añadiendo ácido clorhídrico; con algunos cloruros forma cloruros dobles.

Se prepara tratando el estaño por ácido clorhídrico seco o en disolución, según que se quiera obtener el cloruro anhidro o el hidratado; se produce una reacción bastante enérgica, desprendiéndose hidrógeno; concentrando la disolución cristaliza el cloruro estannoso. Se conservan sus disoluciones sin alterar por el aire, teniendo siempre un exceso de estaño metálico.

Es muy usado en Química como reactivo reductor, y en tintorería como mordiente.

878. Cloruro estánnico *(tetracloruro de estaño)*.—Cl_4Sn. Es líquido incoloro fumante al aire (*líquido fumante de Libavius*); tiene por densidad 2,28, hierve a 114°, dando un vapor muy denso. Es electro-negativo; se combina con otros cloruros para formar cloruros dobles; cuando se le vierte sobre agua produce un ruido como el de un hierro candente; se combina con cinco moléculas de aquélla para formar un compuesto cristalizado, que se destruye por el calor, desprendiendo ácido clorhídrico.

Se prepara tratando el estaño a temperatura elevada por el cloro seco en el aparato fig. 88, pág. 258, y también por la acción del cloruro mercúrico sobre el estaño en hojas.

$$2Cl_2Hg + Sn = 2Cl_2Hg_2 + Cl_4Sn$$

Disolviendo este metal en agua regia se forma el cloruro estánnico combinado con cinco moléculas de agua: $Cl_4Sn\,,5H_2O$ de consistencia pastosa, llamado *manteca de estaño*.

879. Oxidos, ácidos y sales de estaño.—El *óxido estannoso* o *protóxido de estaño* (Sn O), se presenta unas veces en cristales negros, otras en polvo cristalino de color verdoso y otras en polvo rojo; insoluble en agua; arde como la yesca, combinándose con el oxígeno, para transformarse en anhidrido estánnico; con el agua forma un hidrato ($Sn\,O_2H_2$), blanco pulverulento, que se deshidrata por el calor, convirtiéndose en óxido estannoso; se disuelve en los ácidos dando las *sales estannosas*, y con las bases forman los *estannitos* ($Sn\,O_2M_2'$): se prepara este hidrato precipitando una disolución de cloruro estannoso por el amoníaco o el carbonato sódico. El óxido estannoso se obtiene deshidratando el anterior o haciéndole hervir con amoníaco.

El *anhidrido estánnico* ó *bióxido de estaño* (SnO_2) se encuentra en la naturaleza constituyendo la *casiterita*. Cristaliza en octaedros de base cuadrada o en prismas romboidales rectos, transparentes u opacos, de color obscuro, casi negro; otras veces es

amorfo y blanco amarillento; su densidad, 6,96; no se disuelve en agua, con la que forma varios 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 estánnicos para deshidratarlos, o 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 es el anhidrido impuro.

Se emplea para extraer el estaño, para pulimentar el vidrio y el cristal y para la fabricacion de ciertos vidrios y esmaltes.

Acidos estánnicos.—Se conocen el *ortho-estánnico* ($Sn\ O_4H_4$), correspondientes al *ortho-silícico* ($Si\ O_4H_4$) y al *ortho carbónico* (CO_4H_4); el *meta estánnico* ($Si\ O_3H_2$), que corresponde al *meta silícico* ($Si\ O_3H_2$) y al *meta carbónico* o *carbónico* ordinario, (CO_2H_2), y los ácidos *poli-estánnicos* ($n\ Sn\ O_4H_4 - m\ H_2O$), correspondientes a los *polisilícicos*.

El *ácido ortho-estánnico* ($Sn^{IV}(OH)'_4$) se admite que es el precipitado blanco gelatinoso que se forma cuando se trata el cloruro estánnico por el amoníaco o la disolución de un estannato alcalino por un ácido. Es muy inestable, porque en cuanto se intenta desecarle se transforma en ácido meta-estánnico, perdiendo agua.

El *ácido meta estánnico* ($Sn\ O(OH)'_2$) también llamado α — *metaestánnico* es amorfo, translúcido y gelatinoso; enrojece débilmente al tornasol; se disuelve en los ácidos y bases enérgicas, formando con éstas α — *meta estannatos* ($Sn\ O_3M_2'$), de los que los de potasio y sodio son solubles. Se prepara precipitando el cloruro estánnico por la potasa o descomponiendo un meta-estannato por un ácido. Los meta-estannatos se obtienen calcinando el estaño con un nitrato o 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 colorantes.

El *ácido penta meta-estánnico* o β — metastánnico ($Sn_5\ O_{15}\ H_{10}$ o $Sn_5O_{13}H_8(OH)'_2$)$=5Sn\ O_3H_2$ corresponde a los *poli-estánnicos*, y es de éstos el único que ofrece algún interés. Se presenta en forma de polvo cristalino, blanco, insoluble en agua; a 100° pierde cuatro moléculas de ésta; de sus diez átomos de hidrógeno solo dos pueden ser reemplazados por los metales, y es, por lo tanto, bibásico: los ácidos enérgicos, excepto el nítrico, le disuelven, y con los álcalis forma sales solubles. Se prepara tratando el estaño en granalla o en hojas por ácido nítrico concentrado.

Según algunos, la diferencia entre los ácidos α y β-metastánnicos, reside únicamente en el tamaño de las partículas que se separan de las disoluciones coloidales alcalinas, ácidas o neutras del hidróxido estánnico.

880. Sulfuro de estaño.— El *sulfuro* o *súlfido estannoso* (S_2Sn_2 o SSn); es pulverulento unas veces y de estructura laminosa otras: de color gris obscuro o pardo. Se prepara por vía seca, calentan-

do el estaño con azufre, y por vía húmeda precipitando una sal estannosa por ácido sulfhídrico.

El *sulfuro* o *súlfido estánnico* (*bisulfuro de estaño, oro musivo*) (S_2Sn) cristaliza en láminas exagonales que se reunen formando masas blancas y suaves al tacto; su color es amarillo de oro y tiene brillo metálico; el calor le descompone al rojo en azufre y sulfuro estannoso. Forma con los sulfuros alcalinos sulfosales (*sulfo estannatos*), por lo que se le considera como el anhidrido del ácido *sulfo estánnico;* estas sales son solubles y se descomponen por los ácidos, precipitándose el súlfido estánnico. Se prepara por vía seca, sometiendo a la acción del calor, en un crisol o en una sublimatoria, una mezcla bien íntima de amalgama de estaño, cloruro amónico y flor de azufre; por vía húmeda, precipitando por gas sulfhídrico una disolución de una sal estánnica.

Se emplea para el bronceado de estatuas y de adornos de yeso y para frotar las almohadillas de las máquinas eléctricas de disco.

881. Caracteres de las sales de estaño. —No precipitan por el *ácido clorhídrico;* con el *hidrógeno sulfurado* dan las *estannosas* precipitado de color castaño obscuro y las *estánnicas*, amarillo, ambos solubles en los sulfuros alcalinos (los estannosos solo en el caso de estar éstos últimos polisulfurados) con el *sulfuro amónico*, los mismos precipitados solubles en exceso de reactivo (polisulfurado para las estannosas); con los *carbonatos alcalinos*, precipitados blancos; con la *potasa* también precipitan en blanco, y estos precipitados se disuelven en exceso de reactivo; con el *cloruro mercúrico*, las *estannosas* dan precipitado blanco que después se va obscureciendo de cloruro mercurioso primero y mercurio libre al final; las *estánnicas*, no precipitan; con el *cloruro áurico*, las *estannosas* precipitado purpúreo obscuro, las *estánnicas* nada. Introducido en las disoluciones de las sales de estaño una *lámina de cinc*, se deposita el estaño metálico.

882. Breve noticia de los demás elementos de este grupo.—El *titanio* que aunque en pequeña proporción está muy difundido en la naturaleza; es un cuerpo de aspecto parecido al acero, de densidad 5,2, fusible a 2400°, y buen conductor de la electricidad, que por muchos de sus caracteres se parece al silicio; es muy duro y se obtiene por fusión del fluotitanato potásico F_6TiK_2, con sodio; sus principales compuestos son, a más del citado, el nitruro NTi, obtenido al calentar el elemento en corriente de nitrógeno y el cloruro Cl_4Ti, líquido fumante al aire, que resulta por la acción del cloro sobre una mezcla candente de carbón y *anhídrido titánico;* éste último, TiO_2, existe cristalizado en la naturaleza, constituyendo el *rutilo*, la *anatasa* y la *brookita;* el ácido titánico $Ti(OH)_4$, parecido al ortosilícico, y que se transforma por desecación en metatitánico TiO_3H_2, resulta por la acción del amoníaco sobre las disoluciones clorhídricas de los titanatos. Se conocen también compuestos de las fórmulas $ClTi_2$, Cl_6Ti_2, Ti_2O_3, etc.

El titanio se emplea mezclado con el hierro para fabricar aceros especiales, y aleado con el volframio, para filamentos de lámparas eléctricas.

El *germanio* es un elemento muy escaso, descubierto por *Winkler* en la *argirodita* $S_2Ge,2SAg_2$, mineral de Freiberg; se halla, no obstante, en multitud de blendas españolas y, sobre todo, en la de *Cuadrón* (Madrid), (*Urbain* y *Del Campo*). Cristaliza en octaedros agrisados con brillo metálico; su densidad es 5,47 y funde a 900°; no se altera en el aire, pero arde al rojo, transformándose en GeO_2. Su estudio está aún muy incompleto, pero se conocen los óxidos GeO y GeO_2, el hidruro GeH_4 y el cloroformo germánico $GeHCl_3$ (por lo que se asemeja al carbono); también se conocen un cloruro Cl_4Ge y un sulfuro S_2Ge y algún otro compuesto menos importante.

El *circonio*, es muy escaso en la naturaleza, en la que se encuentra como silicato SiO_7Zr (circón); se obtiene de un modo parecido al titanio; se conocen los compuestos F_4Zr, Cl_4Zr y los Fluocirconatos $F_6ZrM'_2$; el $Zr(OH)_4$ y los metacirconatos $ZrO_3M'_2$; el sulfato $(SO_4)_2Zr$ y el bióxido ZrO_2; este último existe cristalizado, y al ponerse candente emite una luz vivísima, por lo que se ha utilizado para fabricar manguitos para el alumbrado; también para crisoles que resisten 2400° sin alterarse.

El *torio*, existe en la *torita* ($SiO_4Th,{}^1/_2H_2O$) mineral algo raro, y en la *monacita* (**828**), que contiene hasta 13,5 % de óxido de este metal; se extrae del cloruro o fluoruro doble de torio y potasio; tratado por sodio o potasio metálicos; el elemento libre es pulverulento pero de aspecto metálico, cuyo peso específico es 11, inalterable en el aire hasta la temperatura de 1.2°, pasada la cual se inflama, produciendo luz vivísima y transformándose en bióxido ThO_2 (*torina*); tanto este último cuerpo como el hidróxido $Th(OH)_4$, carecen en absoluto de carácter ácido, a diferencia de los anteriores metales; en cambio, se disuelven en los ácidos, formando cloruros, sulfatos, nitratos, etc. El nitrato de torio $(NO_3)_4Th,6H_2O$, es una sal importante, porque constituye la base de la fabricación de los manguitos para alumbrado por incandescencia; *Auer von Welsbach* fué el primero en darse cuenta de que el óxido de torio producía luz blanca intensísima a una temperatura muy inferior a la que exige el circón, creando las redecillas que llevan su nombre, las cuales se fabrican sumergiendo unos tegidos cónicos de algodón, lino, o mejor seda artificial, en una disolución concentrada de nitrato de torio (con 1 o 2 % de óxido de cerio); una vez secos se quema la materia orgánica y el esqueleto restante que tiene la misma forma que el tejido primitivo, se calcina fuertemente en una llama de gas comprimido. La producción mundial anual de redecillas *Auer*, pasa actualmente de 200 millones, y si bien en 1910 una mitad de la producción total era alemana, en la actualidad se ha extendido la fabricación por multitud de países y los precios han descendido notablemente, si bien a veces la calidad deja bastante que desear.

El *torio* es uno de los elementos radiactivos, poseyendo los caracteres generales peculiares de este género de substancias (**48**) y sufriendo transformaciones que más adelante se detallarán (véase después del uranio), entre cuyos productos se hallan como más interesantes el *mesotorio* y *radiotorio*.

PLATINO. — Pt = 195,2

883. Historia. — Descubierto en Colombia (América) en 1735, en una arena azurífera; introducido en Europa (1741) por el inglés Wood, y descrito en 1748 por el célebre matemático español D. Antonio Ulloa; el primero que le designó como un metal particular, a que denominó *oro blanco*, fué el sueco Scheffer en 1752. Se le dió el nombre de *platina*, diminuto de plata, por color parecido al de ésta, nombre que después se cambió por el de *platino*.

884. 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 $^1/_2$ kilogramos; generalmente se le halla asociado a metales de otras familias como el oro, el cobre, el hierro y de la suya propia como el *rutenio rodio* y *paladio* (metales ligeros del grupo) y el *osmio* e *iridio* (metales pesados).

Se hallan principalmente en Sumatra, California, Australia y Urales (de donde se extrae casi exclusivamente todo el platino del mundo); recientemente fueron hallados yacimientos de platino en España (Serranía de Ronda) por *Orueta Piña y del Campo*.

885. Propiedades físicas. — Es blanco argentino, algo agrisado, se presenta algunas veces en masas esponjosas, sin brillo (*esponja de platino*), y otras en polvo negro (*negro de platino*); su densidad 21,50 y puede llegar a 21,70 martillándole; es más duro que la plata, pero menos que el hierro, muy tenaz y dúctil, pudiéndosele estirar en hilos de $^1/_{1200}$ de milímetro de diámetro: también es maleable; sometido a la acción del calor se ablanda al rojo blanco de tal manera, que como el hierro, se le puede soldar consigo mismo; a la temperatura del soplete oxhídrico 1775° se funde.

Un tubo de platino calentado al rojo deja pasar el hidrógeno a través de sus poros (pág. [illegible] este cuerpo posee además la propiedad de condensar algunos gases, poniéndose incandescente, a la que se deben ciertas acciones que antes se atribuían a la simple presencia del metal; el platino compacto absorbe al rojo 3,8 veces su volumen de hidrógeno; esta propiedad la tienen en mayor grado la *esponja* y el *negro de platino* (que puede condensar hasta 745 veces su volumen de gas hidrógeno), en cuyos estados el metal se presenta muy dividido. El platino fundido disuelve el oxígeno, y al solidificarse, el gas se desprende, produciendo asperezas en la superficie, como la plata.

Haciendo saltar el arco eléctrico entre dos hilos de platino sumergidos en agua pura, se obtiene una seudo disolución de *platino coloidal* que goza de muy curiosas propiedades *catalíticas* (página 25) como la de descomponer el agua oxigenada.

886. Propiedades químicas. — Resiste la acción de muchos agentes sin alterarse; el cloro no actúa sobre él sino en determinadas circunstancias y con poca energía; no se oxida en el oxígeno, ni en el aire a ninguna temperatura; calentado en vapor de azufre el metal muy dividido, se combinan ambos cuerpos con desprendimiento de calor; el fósforo, el arsénico, el boro y el silicio le atacan fácilmente; algunos metales como los alcalinos, el estaño, la plata, el cinc, el plomo, bismuto, antimonio y arsénico, le atacan con energía; estos hechos deben tenerse en cuenta para no calentar en vasijas de platino, substancias que contengan dichos cuerpos libres, o que puedan dar origen a 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 peso, porque se disuelve algo del metal en dicho ácido; el agua regia le disuelve, transformándole en ácido *cloroplatínico;* los álcalis le atacan formando platinatos, por lo que no se les debe calentar en vasijas de este metal; el cianuro potásico y los nitratos alcalinos también actúan sobre él; una disolución concentrada y caliente de cloruro férrico disuelve lentamente al platino.

887. Extracción del platino. —Se somete el mineral arenoso a levigaciones y lavados, para separar la mayor parte de la sílice; se trata el residuo denso, que suele tener hasta 80 % de Pt, por agua regia poco concentrada, que disuelve al cobre, al hierro y al oro; luego por otra más concentrada para disolver todos los demás metales, excepto una aleación de osmio e iridio; se concentra la disolución para desalojar el exceso de agua regia y el anhidrido ósmico volátil; el residuo se hierve con agua y se hace pasar por la disolución una corriente de SO_2 para transformar el tetracloruro de paladio en bicloruro; se añade después cloruro amónico, que precipita el platino y el resto del iridio en estado de cloruros dobles, que por la calcinación se transforman en esponja de platino iridiada; la cual comprimida fuertemente, después de triturarla con agua, y forjándola como el hierro, calentada al rojo blanco o bien fundiéndola en la forja (fig. 109, pág. 342), se emplea para construir los objetos de platino, a los que da más resistencia para los agentes químicos el iridio que contiene.

Se purifica el platino, fundiéndole con 6 a 10 veces su peso de plomo; se trata la aleación por agua regia, no muy concentrada, quedando sin atacar el iridio cristalizado; la disolución se trata por ácido sulfúrico, que precipita al plomo, y separado éste por cloruro amónico, que precipita el platino en estado de cloruro doble, se lava y calcina con lo que deja el platino puro.

888. Aplicaciones.—Se emplea para construir vasijas, masas catalíticas y una porción de utensilios muy usados en los laboratorios, en Medicina y en la ndustria; también se usa mucho en joyería. La extracción y comercio de platino se hallan mopolizados por un *trust*, que antes de la guerra europea producía unos 700 kgs. anuales (el 95 % de los Urales ocupando unos 20.000 obreros) cuyo consumo se repartía en partes iguales entre la industria química, la dentaria (aleación de dentistas) y la joyería. El precio que en 1860 era de 870 pesetas el kilogramo (lo que permitió en España falsificar las monedas de oro con este metal, dorado convenientemente después) y en 1890 de unas 1000 pesetas la misma unidad, fué creciendo durante el siglo actual hasta unas 7.500 pesetas que valía antes de la guerra europea; durante ésta, la reducción de la producción rusa, y el creciente empleo del metal en las fábricas de ácido sulfúrico catalítico, elevó de tal modo su precio que en España llegó a pagarse a más de 25000 pesetas el kilogramo.

889. Bicloruro de platino (*cloruro platinoso*).—Cl_2Pt. Es sólido, de color verde aceituna, insoluble en agua, soluble en el ácido clorhídrico concentrado y caliente, dando líquidos de color pardo obscuro; forma sales complejas con los cloruros alcalinos derivadas del ácido cloroplatinoso Cl_4PtH_2.

890. Tetracloruro de platino (y *ácido cloro-platínico*).—Cl_4Pt.—Es sólido, de color moreno rojizo intenso, muy soluble en agua y delicuescente; concentrando su disolución acuosa, se depositan agujas cristalinas de *ácido cloro-platínico* hidratado, se disuelve en alcohol y en 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 la disolución de tetracloruro de platino con carbonato potásico o sódico y alcohol o azúcar; tratado por los cloruros alcalinos da sales complejas, llamadas *cloroplatinatos* ($Cl_4Pt,2ClM' = Cl_6PtM'_2$).

Se prepara el tetracloruro de platino disolviendo el platino en agua regia y evaporando la disolución hasta sequedad en baño de vapor con lo que se obtiene el *ácido cloroplatínico* Cl_6PtH_2, de donde se derivan los cloroplatinatos; este cuerpo que cristaliza con $6H_2O$ y que en el comercio figura *indebidamente* con el nombre de *cloruro platínico*, es preciso calentarlo suavemente en el vacío con potasa fundida para que pierda $4H_2O$ y después someterlo en corriente de cloro a la temperatura de 360° para obtener como resíduo el Cl_4Pt verdadero. Se emplea en los laboratorios como reactivo.

891. Cloro-platinatos.—Los más importantes son el

cloro-platinato potásico (Cl_6PtK_2) y el *cloro-platinato amónice* [$Cl_6Pt(NH_4)_2$]. Se preparan tratando la disolución de cloruro platínico por otra del cloruro alcalino respectivo; los precipitados amarillos que se forman son poco solubles en agua e insolubles en el alcohol etéreo, sometidos a la acción del calor, se descomponen, dejando como residuo el primero, platino mezclado con cloruro potásico, y el segundo, *esponja de platino*. Estos cuerpos tienen mucha importancia en el análisis química cualitativa y cuantitativa. El cloruro sódico da un cloruro doble con el de platino (cloroplatinato), que es soluble en agua.

892. Oxidos de platino.—Se conocen dos: el *protóxido* y el *bióxido*. El primero, llamado también *óxido platinoso* (PtO), se prepara sometiendo a la desecación el precipitado de hidróxido platinoso [$Pt(OH)_2$], que se forma cuando se trata una disolución clorhídrica de protocloruro de platino por la potasa.

El segundo, llamado *óxido platínico* (PtO_2), es sólido, negro, insoluble en agua, y el calor le descompone en platino y oxígeno; se obtiene como el anterior, a partir del hidróxido platínico [$Pt(OH)_4$] amarillo obscuro, que se deriva de las sales platínicas por la potasa y que se disuelve en algunos ácidos, formando sales platínicas, y en las bases formando *platinatos* [$Pt(OM)_4$].

Hay dos *sulfuros de platino* correspondientes a los óxidos, que son *sulfidos*, puesto que se disuelven en los sulfuros alcalinos para formar sulfuros dobles o sulfosales.

Otros compuestos de platino.—Se conocen algunas sales anfígenas de este metal, pero son muy poco importantes; también se conocen numerosos compuestos platínico-amónicos, parecidos a los complejos de cobalto (789) y muchos platino-cianuros, como el de Bario [$Pt(CN)_4]Ba,4H_2O$, que se emplea para hacer visibles los rayos X por la fosforescencia que en él provocan aquellos, así como platinonitritos y otros compuestos numerosos, que hacen bastante complicada la química del platino.

893. Caracteres de las sales de platino.—Las *platinosas* son amarillo-verdosas o pardo-obscuras; las *platínicas* son anaranjadas o pardo-rojizas. Sus principales reactivos son los siguientes:

Acido clorhídrico: no dan precipitado.
Acido sulfhídrico y sulfuros solubles: precipitados negros de sulfuro de platino, soluble en los sulfuros alcalinos.
Cloruro potásico o amónico: precipitado amarillo del cloroplatinato respectivo.
Yoduro potásico: coloración roja de yodo platinato potásico.
Cuerpos reductores: (hierro, cinc, ácido fórmico, ácido tartárico, alcohol, etc.) precipitado de platino reducido.

894. Breve noticia de los demás metales de este grupo.—El *rodio* fué descubierto por Wollaston (1803) al mismo tiempo que el paladio, y le llamó así por el color rosado de sus sales; existe

aleado al oro y en los resíduos de la extracción del platino; se emplea para formar con el Pt pares, que se usan para pirómetros eléctricos.

El *rutenio*, descubierto por Claus (1846), existe también en los resíduos de la extracción del platino, asociado principalmente al osmiuro de iridio; funde a 2000°.

El *paladio*, descubierto como se ha dicho por Wollaston (1803), en el mineral de platino de Choco, se parece bastante por su aspecto a la plata y al platino, es menos denso que éste (11,13) y menos dúctil, pero más fusible, se combina con el hidrógeno (**88**), formando el *hidruro* (Pd_4H_2) y con otros metaloides; el ácido clorhídrico le ataca con dificultad, el yodhídrico le disuelve en caliente, lo mismo que el nítrico. Se le obtiene calcinando el cloruro de paladio; se ha empleado aleado con el oro (Pd 10 %), para sustituir al Pt en muchos usos.

Forma varios compuestos, de los cuales el que ofrece más interés es el *cloruro paladioso* (Cl_2Pd), que se emplea para determinar el yodo de los yoduros solubles, con los que da precipitado negro de yoduro de paladio, aún en disoluciones muy diluídas; esta reacción es tan sensible, que permite reconocer el yodo en las que no contienen más que una diezmilésima de yoduro potásico.

El *iridio*, descubierto por Tennant (1803) al mismo tiempo que el osmio, es blanco agrisado; su densidad, 2,41, poco fusible; se funde en la llama de gas hidrógeno cuando se quema en oxígeno, y más fácilmente añadiéndole fósforo; es inatacable por los ácidos y aún por el agua regia poco concentrada; forma varios óxidos. Se extrae del osmiuro de iridio que contienen los minerales de platino; se emplea aleado con el Pt para fabricar los utensilios de química que han de resistir la acción de los ácidos.

QUINTA FAMILIA

895. Metales de dinamicidad superior a cuatro.—Los metales que parecen funcionar con dinamicidades superiores a cuatro más importantes, son: el *molibdeno*, el *volframio*, el *uranio* y el *osmio;* forman los tres primeros un *pentacloruro*, y el *volframio*, además, un *hexacloruro*. Tienen estos metales otros caracteres que los hacen análogos a algunos de los incluídos en la familia tercera en el grupo del hierro. Se dará solo una idea breve de ellos.

896. Molibdeno.—Mo.—Aislado por Hjelm (1790) se encuentra formando un sulfuro (*molibdenita*), y el molibdato de plomo (*plomo amarillo*, *wulfenita*); el metal puro es argentino, tiene la densidad de 8,06; es tan maleable como el hierro; se le puede forjar como a éste en caliente, limar y pulimentar fácilmente; no raya ni al cuarzo ni al vidrio; el fluor, cloro y bromo le atacan, y con el cloro forma varios cloruros; no se oxida en el aire por debajo del rojo obscuro, y se le puede tener dentro de agua común o cargada de ácido carbónico sin alterarse; a 600° comienza a oxidarse, transformándose en anhidrido molíbdico volátil; calentado en tubo de porcelana durante bastante tiempo, concluye por transformarse todo el metal en dicho anhidrido,

que se condensa en las partes frías, forma con el oxígeno un *sexquióxido* (Mo_2O_3), un *bióxido* (MoO_2) y un *trióxido* (MoO_3), que es el *anhidrido molíbdico;* con el azufre forma varios sulfuros: con el boro, el silicio y el carbono se combina a temperatura elevada, formando con el último verdaderas fundiciones de molibdeno, más duras y menos densas que el metal.

Se le preparaba reduciendo el trióxido por el hidrógeno; hoy se obtiene reduciendo el bióxido por el carbón en el horno eléctrico y afinando el carburo que resulta, calentándole con exceso de dicho bióxido.

Su combinación con el carbono, compuesto muy parecido al acero, y como él susceptible de temple, así como su adición al acero mismo, constituye su principal aplicación.

Anhidrido molíbdico.—MoO_3.—Es blanco, suave al tacto, poco soluble en agua, a la que da reacción ligeramente ácida; el calor le hace tomar viso amarillo; es fusible y volátil; no le atacan los ácidos minerales, excepto el fosfórico; los agentes reductores le convierten en sexquióxido *azul*. Combinándose con el agua forma el *ácido molíbdico* (MoO_4H_2), y por sustitución de su hidrógeno por los radicales metálicos, se forman los *molibdatos*, de los que el más importante es el *molibdato amónico* [$MoO_4(NH_4)_2$], que disuelto en ácido nítrico se emplea como reactivo (*reactivo de Marcker*) del ácido fosfórico libre o combinado, porque produce un precipitado amarillo insoluble en el ácido nítrico (pág. 286); este precipitado es la sal amónica del *ácido fosfo-molíbdico* [$PO_4H_3(MoO_3)_{12},11H_2O$], cuya disolución acuosa se emplea para reconocer la presencia del amoníaco y de los óxidos alcalinos de potasio, rubidio, cesio y talio, y la de los álcalis orgánicos (*alcaloides*).

897. Wolframio o *tungstenio.*—W.—Fué aislado en 1783 por los químicos españoles hermanos Elhujar, reduciendo uno de sus óxidos por el carbón; existe en bastantes minerales, de los que debe citarse el *wolfram,* que es un tungstato ferro-manganoso. Se presenta en granos, muy denso (18,7), menos fusible que el molibdeno y difícilmente atacado por casi todos los ácidos enérgicos. Forma varios cloruros, entre ellos el *hexacloruro* (Cl_6W); con el oxígeno forma óxidos; de los que el más importante es el *anhidrido túngstico* (WO_3), que da origen al *ácido túngstico* (WO_4H_2) y a los *tungstatos,* compuestos análogos a los correspondientes del molibdeno. Se le obtiene puro reduciendo el anhidrido túngstico en exceso por el carbon en el horno eléctrico y también electrolizando una disolución de cloruro o fluoruro de este meta , en acetona.

El metal libre se ha utilizado solo y en aleación con otros para filamentos de lámparas eléctricas incandescentes de *poco consumo* y *gran poder lumínico*. También se ha empleado para preparar aceros muy duros.

898. Osmio.—El *osmio,* descubierto por Tennant (1803) como el *iridio* se presenta generalmente en polvo de color agrisado, de densidad 22,47 (el más denso de todos los metales), y menos fusible que aquél; después del cromo, es el metal que funde más alto (unos 2500°);

sus propiedades químicas le asemejan al arsénico; cuando se le calienta al rojo intenso en el aire, se oxida, transformándose en anhidrido ósmico (OsO_4), que es volátil; huele como los rábanos silvestres, y se sublima en agujas blancas; los vapores de este óxido son muy venenosos, por lo que es preciso evitar el respirarles. Se emplea en la técnica micrográfica.

Se prepara el osmio reduciendo el anhidrido ósmico en vapor por el óxido de carbono; el osmio se ha empleado por *Auer* en la fabricación de filamentos de lámparas eléctricas incandescentes, siendo este metal el primer sustitutivo del carbón, que fué empleado con éxito en esta industria.

899. Uranio.—Ur.—*Peso atómico.*—238,5.—Descubierto por Klaproth (1789) en la *pechblenda* (Ur_3O_8); es poco abundante, hallándosele en estado de óxido uranoso-uránico, da fosfato cálcico-uránico (*autunita*), de carbonato urano-cálcico (*liebigita*) y de vanadato de uranio (*carnotita*); sus principales yacimientos son Bohemia (Joachimstal), Utah y Colorado en E. U.

Blanco, menos azulado que el hierro; el nitrógeno del aire le hace tomar color amarillento; su densidad 18,4; es poco maleable y no raya el vidrio; calentado al rojo se pone incandescente, oxidándose y cubriéndose de óxido negro; el uranio en polvo arde a 170°, transformándose en óxido uranoso-uránico (Ur_3O_4) de color verde.

Se le obtiene reduciendo por el sodio el cloruro doble de uranio y sodio, también por electrolisis de este doble cloruro. Se le obtiene mejor reduciendo el óxido verde de uranio por el carbón en el horno eléctrico y afinando el metal obtenido, calentándole con más óxido.

Forma dos series de compuestos: unos *uranosos* verdes, y otros *uránicos*, amarillos y fluorescentes en verde. Se conocen tres cloruros y varios óxidos. Forma sales, entre las que debe mencionarse los *fosfatos* por las aplicaciones que de ellos se hacen para la determinación cuantitativa del ácido fosfórico.

Se han utilizado algunos de sus compuestos en Medicina, si bien teniendo en cuenta que son más venenosos que los de arsénico.

El *Uranio* y sus compuestos son los primeros cuerpos *radiactivos* que se conocieron; el estudio de sus radiaciones, descubiertas en 1896 por *Becquerel*, condujeron al matrimonio *Curie* al descubrimiento del *radio* (**665**) y del *polonio* (metal también radiactivo) y a admitir la existencia de otros elementos de análogas propiedades, como el *actinio*, *radiotorio*, *emanio*, *ionio* y algún otro; actualmente este estudio se halla muy completo con respecto a sus comienzos y el conjunto de todos los elementos que se conocen bien puede apreciarse en la tabla que acompaña al párrafo siguiente.

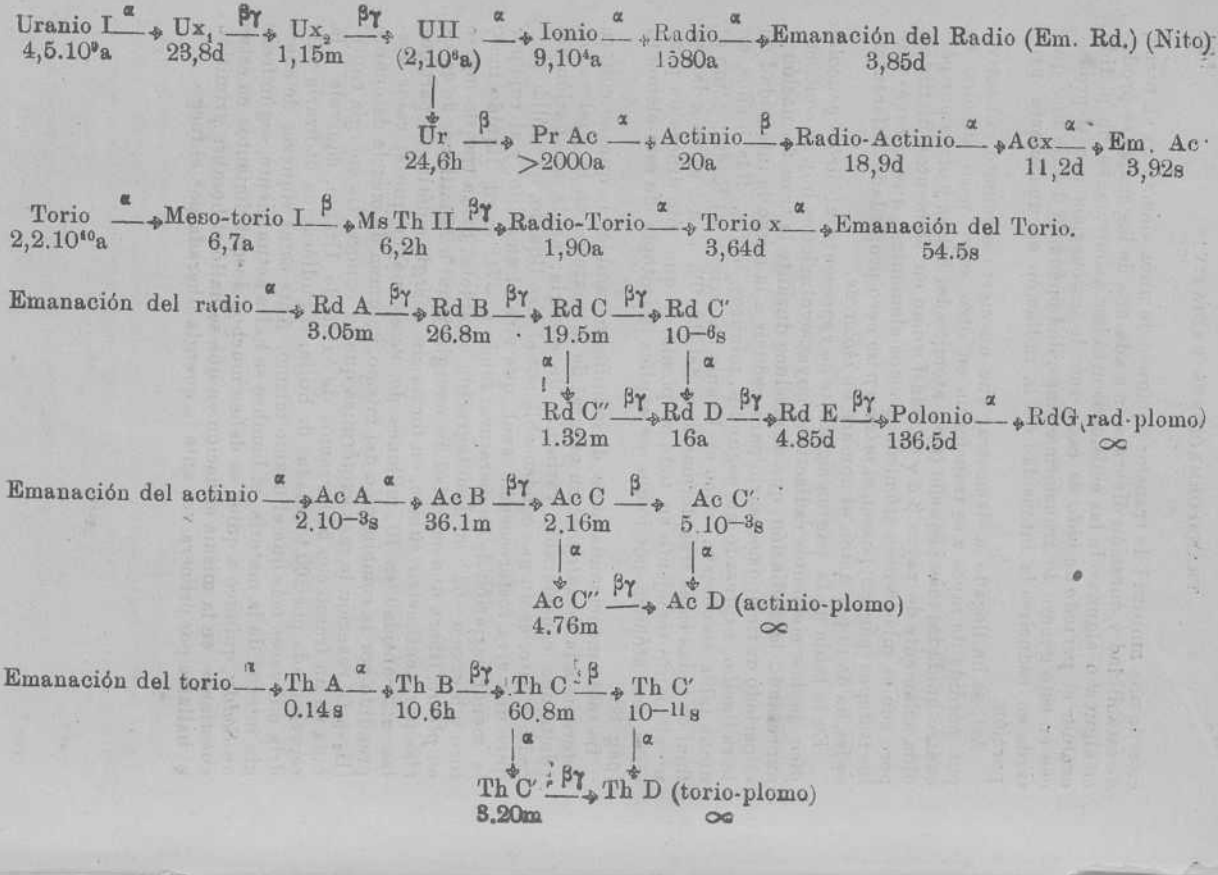
900. Transformaciones de los elementos radiactivos.—Ya se ha dicho (46) que una de las propiedades más salientes de los elementos radiactivos es la de emitir rayos α (átomos de helio con dos cargas eléctricas positivas), β (electrones) y γ (rayos x); el estudio detenido de tan interesante fenómeno ha permitido comprobar que no todos los cuerpos radiactivos emiten a la vez todas las radiaciones dichas, y que si la apariencia así nos lo muestra, es debido a la superposi-

ción de una multitud de transformaciones de unos elementos en otros, de estabilidad y duración diversas en cada una de las cuales se produce alguna o algunas de las emisiones citadas; asimismo, se ha podido evaluar el *periodo de vida* de cada uno de los cuerpos que se producen en este género de transformaciones, deduciéndolo del tiempo que tarda en reducirse la intensidad de la radiación en una cierta proporción.

Así, se ha llegado a demostrar que un cierto elemento radiactivo por pérdida de rayos α se transforma en otro, cuyo peso atómico es cuatro unidades más pequeño (peso atómico del helio); y otros por pérdida solamente de rayos β o γ se transforman en elementos distintos, pero con el mismo peso atómico. A estos elementos, que al revés que los *isotopos* (pág. 88) poseen el *mismo peso* pero propiedades diferentes, se les ha dado por Aston el nombre de *isobaros*.

En la tabla de la página siguiente se representa al *árbol genealógico* de los elementos radiactivos cuyas evoluciones hoy se conocen, expresando la radiación que se produce durante la transformación y el período de tiempo necesario para reducir a la mitad la intensidad de la radiación, expresado en segundos, minutos, horas, días o años; en dicha tabla se observa cómo el Uranio da origen al Radio; cómo al final de todas estas transformaciones del Rd, Th o Ac, se va a dar en un elemento semejante en todo al *plomo*, y que sólo difiere un poco en el peso atómico, por lo que se explica la isotopia de este elemento (pág. 88).

La tabla mencionada pone de manifiesto también lo que se conoce referente a la *desintegración* natural de la materia, en la cual va envuelta una considerable variación de energía; así la emanación del radio o Nito, es un gas condensable por el aire líquido, que sólido produce una viva fosforescencia azul, que vira al amarillo, y al rojo por la menor variación de temperatura; funde a —71° en un líquido incoloro y hierve a—62°; su desintegración completa, hasta transformarse en *plomo*, libera una cantidad de energía igual a 24 millones de calorías por centímetro cúbico, en forma de energía cinética de partículas α: cantidad es 10 millones de veces mayor que el calor desprendido por la combinación del mismo volumen de mezcla detonante ($H_2 + O$) reacción la más exotérmica que se conoce. La energía contenida en un frasco con 500 gramos de óxido de Uranio, equivale a la representada por 200 toneladas de hulla: si pudiéramos utilizarla valdría mil veces más que el uranio mismo. Ante estas riquezas de energía interna de la materia, el hombre se halla actualmente, según frase de *Soddy*, químico a quien se deben muchos descubrimientos en estas cuestiones, en la misma situación en que se halló el hombre primitivo al hallarse por primera vez ante la energía liberada por el fuego.


Uranio I α 4,5.10⁹a
Ux1 βγ 23,8d
Ux2 βγ 1,15m
UII α (2,10⁶a)
Ionio α 9,10⁴a
Radio α 1580a
Emanación del Radio (Em. Rd.) (Nito) 3,85d
Ur β 24,6h
Pr Ac α >2000a
Actinio β 20a
Radio-Actinio α 18,9d
Acx α 11,2d
Em. Ac 3,92s
Torio α 2,2.10¹⁰a
Meso-torio I β 6,7a
Ms Th II βγ 6,2h
Radio-Torio α 1,90a
Torio x α 3,64d
Emanación del Torio. 54.5s
Emanación del radio α
Rd A βγ 3.05m
Rd B βγ 26.8m
Rd C βγ 19.5m
Rd C' 10⁻⁶s
Rd C'' α 1.32m
Rd D βγ 16a
Rd E βγ 4.85d
Polonio α 136.5d
RdG (rad-plomo) ∞
Emanación del actinio α
Ac A α 2.10⁻³s
Ac B βγ 36.1m
Ac C β 2.16m
Ac C' 5.10⁻³s
Ac C'' βγ 4.76m
Ac D (actinio-plomo) ∞
Emanación del torio α
Th A α 0.14s
Th B βγ 10.6h
Th C β 60.8m
Th C' 10⁻¹¹s
Th C'' βγ 3.20m
Th D (torio-plomo) ∞

TERCERA PARTE

QUÍMICA ORGÁNICA

PRELIMINARES

901. Objeto de la Química orgánica.—Son varias las definiciones que se han dado de esta parte de la Química; según el concepto que de la misma se tenía en la época en que se dieron a conocer; este concepto ha ido variando con los adelantos de la ciencia, y aquellas definiciones se han hecho, si no inexactas, incompletas. Habiéndose demostrado que el origen de las especies orgánicas no es un carácter de gran valor, puesto que pueden formarse muchas de ellas con substancias minerales, y teniendo presente que todas contienen carbono como elemento indispensable para su constitución, se suele decir hoy, recordando la definición dada por Gerhardt, que *la Química orgánica tiene por objeto el estudio de los compuestos que forma el carbono* (1).

Es cierto que este concepto adolece de ser demasiado extenso, porque hay combinaciones del carbono (pág. 314) que no deben incluirse entre las substancias orgánicas; pero satisface mejor que ningún otro a esa tendencia que existe a hacer desaparecer la división de la Química en *inorgánica* y *orgánica* (7), división que no es lógica desde el momento en que se sabe son unas mismas las leyes que rigen a la combinación de todos los cuerpos, cualquiera que sea su origen; y si se la conserva, sobre todo en la parte descriptiva, es sólo por conveniencia de la enseñanza, puesto que los compuestos del carbono son tan numerosos, que su estudio detallado y completo 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 aquellos; por último, si se incluyen en la inorgánica los compuestos orgánicos después del carbono, se interrumpe de tal modo la exposición

(1) También suele definirse diciendo que es la química de *los hidrocarburos y sus derivados.*

de aquélla, que se dificulta mucho su estudio a los principiantes; las obras que siguen este método podrán servir para los que ya conocen esta ciencia, pero no para los que tratan de aprenderla.

902. Substancias orgánicas y organizadas.—Las especies químicas que se hallan formadas *naturalmente* en los seres orgánicos o que pueden formarse por las metamorfosis que aquéllas experimentan, se denominan *substancias orgánicas;* el progreso de la Química permite en la actualidad formar artificialmente substancias orgánicas iguales a las *naturales*, y además muchas otras *artificiales* que no existen en la naturaleza. Tanto unas como otras tienen caracteres físicos y químicos análogos a los de las substancias inorgánicas, y para su formación no es absolutamente necesario el concurso de las acciones fisiológicas; como ejemplos de estas substancias, pueden citarse el ácido acético, la morfina, el azúcar, el cloroformo, etc.

Las especies orgánicas que existen formadas en los seres dotados de vida, reciben el nombre de *principios inmediatos*, que generalmente no se hallan libres, sino unidos unos con otros, formando las *substancias organizadas*, y éstas sí que son propias de los organismos y sólo se originan mediante actos vitales.

903. Composición de las substancias orgánicas.—De todos los elementos químicos conocidos sólo cuatro son los que más principalmente entran a constituirlas (1), a 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; su tetravalencia junto a la cualidad que tienen sus átomos de polimerizarse (pág. 301) explica el gran número de compuestos que puede formar, cual no los forma ninguno de los elementos conocidos; 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 substancias orgánicas no nitrogenadas, sobre todo en el reino vegetal.

Además de los elementos anteriores, hay otros, como el *azu-*

---

(1) Fundándose en que el análisis de un alimento completo como la leche, revela en ella la existencia de catorce elementos, que son *hidrógeno, flúor, cloro, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, carbono, silicio, sodio, potasio, calcio, magnesio* y *hierro*. Algunos químicos como Preyer, han llamado a éstos elementos de *primer orden*, ya que se supone que son ellos los únicos cuyas acciones químicas tienen lugar en los seres vivos de más compleja organización.

fre, el *fósforo* y algunos *metales*, que entran a formar las substancias orgánicas *naturales;* respecto a las *artificiales*, se ha conseguido que formen parte de ellas casi todos los elementos químicos.

Unas substancias orgánicas son *binarias*, como los carburos de hidrógeno; siguen después las *ternarias*, de las que las más comunes son las constituídas por carbono, hidrógeno y oxígeno, como la celulosa, los azúcares, 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 éstas son bastante raras.

El número de átomos que de cada elemento entra en las substancias orgánicas es, por lo general, mayor que en las inorgánicas, habiendo algunas que tienen una composición muy compleja (pág. 52).

904. Formación de las substancias orgánicas.—Se ha dicho que unas especies orgánicas se forman en los seres dotados de vida y que otras se producen artificialmente por los procedimientos de la síntesis orgánica.

Los vegetales toman de los cuerpos que los rodean las substancias carbonadas, hidrogenadas, oxigenadas, nitrogenadas, etcétera, necesarias para su nutrición, que modifican en su organismo, dando origen a ese gran número de principios inmediatos 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 substancias de diverso origen, que experimentan por las acciones fisiológicas modificaciones profundas, a 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 *Química biológica*.

905. Metamorfosis orgánicas.—Se da este nombre a las transformaciones que experimentan las moleculas orgánicas cuando actúan sobre ellas los agentes físicos, químicos o fisiológicos; su resultado es la formación de nuevas substancias, más sencillas por lo general que las primeras, y de las que unas son iguales a las naturales y otras no; en muchas ocasiones las moléculas orgánicas se transforman en otras inorgánicas por la acción de dichos agentes.

Las metamorfosis orgánicas son de tres clases, según que las produzcan los agentes *físicos*, los *químicos* o los *organizados*.

906. Metamorfosis producida por agentes físicos.—1.° **Calor.**—Produce en las substancias orgánicas cambios

físicos y químicos; los primeros consisten en transformarse en vapor las que son *volátiles* y no las que son *fijas;* algunas se funden. Se ha demostrado que existen relaciones interesantes entre la constitución de las moléculas de las substancias y su volatilidad o fijeza, y su mayor o menor fusibilidad.

El calor descompone las substancias orgánicas; algunas experimentan antes modificaciones en su estructura molecular; tal sucede con el almidón, que calentado en el aire a temperatura poco elevada *(torrefacción)* se transforma en dextrina. Sometidas a temperaturas suficientemente elevadas, las fijas en aparatos destilatorios que permiten recoger los productos que se forman *(destilación seca)* y las volátiles haciendo atravesar sus vapores por tubos al rojo que contengan trozos de porcelana o de platino, se obtienen productos *pirogenados* muy diversos, según la naturaleza de la substancia y la intensidad de la temperatura *(períodos de la destilación)*, cuya composición es más sencilla que la del cuerpo sometido a la destilación seca, con lo que se realiza una especie de análisis *(análisis intermedio pirogenado)* de la substancia primitiva; dichos productos se diferencian de aquélla en una o más moléculas de agua, de anhidrido y óxido de carbono, de carburos de hidrógeno, de amoníaco en las nitrogenadas, de gas sulfhídrico en las sulfuradas, etc. Dejan como residuo carbón.

2.° **Luz.**—La luz modifica con más o menos rapidez la mayor parte de las substancias orgánicas, originando productos muy diversos que dependen de la constitución de las substancias sobre las que actúa. Las reacciones que determina en unos casos son reversibles, tal como la transformación del *antraceno* en *diantraceno*, que en la obscuridad regenera el *antraceno*. En otros no son reversibles; así los compuestos yodados dejan yodo libre por la acción de la luz. La luz actúa también como agente catalítico, aumentando la velocidad de muchas reacciones que en la obscuridad prácticamente no se verifican, y en este concepto es un precioso agente de síntesis química.

3.° **Electricidad.**—Este agente actuando sobre las substancias orgánicas producen en general descomposiciones, como en la preparación de hidrocarburos, según podrá verse oportunamente; es también un medio por el que pueden obtenerse de un modo indirecto multitud de transformaciones por agentes químicos, como oxidaciones, reducciones, cloruraciones, etc. Su importancia aumenta constantemente por su aplicación a la preparación artificial de substancias orgánicas.

907. Metamorfosis producidas por agentes químicos.—Pueden clasificarse de una manera general por sus resultados; en metamorfosis por *oxidación, reducción, sustitución, deshidratación*, etc. Aunque algunos agentes químicos producen

siempre una modificación determinada, otros actúan de diferente manera, según las condiciones en que lo hacen, es decir, originando unas veces oxidaciones, otras sustituciones, otras hidrataciones, etc. Por esta razón, y para no tratar de la acción de un mismo cuerpo en diversos puntos, se expondrán reunidas las que produce cada agente, comenzando por los cuerpos simples y estudiando después las de los compuestos.

1.º **Acción del oxígeno**.—Produce combustiones rápidas y lentas; en las primeras se transforman el carbono y el hidrógeno de la substancia en anhidrido carbónico y en agua; si es nitrogenada, se desprende nitrógeno libre o alguno de sus óxidos, y si contiene azufre, fósforo, etc., se forman compuestos oxigenados de estos elementos.

En las combustiones lentas o *eremacausias* se verifican los mismos fenómenos, pero con lentitud, formándose productos intermedios, de composición más sencilla, que contienen más cantidad absoluta o relativa de oxígeno; ejemplo de estas acciones es la transformación de los alcoholes en aldehidos y ácidos, la oxidación de las grasas, etc. Las efectúan el oxígeno puro o el del aire, ya directamente, ya por el intermedio de cuerpos catalíticos, como la esponja y el negro de platino, o de algunos fermentos. Otras veces se emplean con este fin, cuerpos oxidantes, como ciertos peróxidos, entre ellos el agua oxigenada, algunos ácidos (nítrico, crómico, yódico, etc.), ciertas sales, como el bicromato y el permanganato potásico, ya solas, ya adicionadas de ácido sulfúrico, etc.

2. **Acción de los halógenos**.—Sintetizándola en la del *cloro*, que es la más general, puede decirse que unas veces se combina integralmente con las substancias orgánicas [C_2H_4 *(etileno)* + $2Cl = C_2H_4Cl_2$ *(bicloruro de etileno)*]; otras se une a parte del hidrógeno, deshidrogenándolas [C_2H_6O *(alcohol)* + $2Cl = 2ClH + C_2H_4O$ *(aldehido)*]; otras, y es lo más frecuente, sustituye al hidrógeno, formando derivados por *sustitución* [CH_4 *(metano)* + $6Cl = 3ClH + CHCl_3$ *(cloroformo)*]; a veces destruye una parte de la substancia, cuyo oxígeno oxida a la no destruída (transformación del *ácido butírico en succínico)*. En presencia del agua actúa como oxidante (p. 110). Se le hace actuar unas veces directamente y otras por medio de cuerpos clorurantes, como los cloruros de fósforo.

El *fluor* actúa muy enérgicamente y las destruye; el *bromo* y el *yodo* actúan de manera análoga al cloro, pero con menos energía por regla general.

El *azufre*, el *fósforo* y otros cuerpos modifican las substancias orgánicas a temperaturas elevadas generalmente, dando compuestos sulfurados, fosforados, etc.

3.° **Acción de los ácidos.**—No puede formularse de una manera muy general; depende de su naturaleza, y además un mismo ácido actúa de diferente manera, según las condiciones en que lo hacen.

Los que se emplean más frecuentemente como agentes de metamorfosis son los inorgánicos enérgicos, como el sulfúrico y nítrico entre los oxácidos, y el clorhídrico entre los hidrácidos; otros que alguna vez suelen emplearse, como el hipocloroso, el clórico, el sulfuroso, el nitroso, etc., obran como oxidantes, como reductores o su acción puede referirse a la de los primeros.

Los ácidos *concentrados*, por su tendencia a hidratarse, *deshidratan* a sus substancias orgánicas, deshidratación que no se limita a apoderarse del agua que aquéllas contienen, sino de la que puede formarse a expensas del oxígeno e hidrógeno de sus moléculas, modificando profundamente éstas y dejando el carbono libre, es decir, las carbonizan; el ácido clorhídrico, *y sobre todo el sulfúrico,* concentrados, son buen ejemplo de esta manera de actuar (pág. 195). Estos mismos ácidos, *cuando están diluidos, producen hidrataciones,* como, por ejemplo, la transformación de la *celusosa* en *hidrocelulosa;* producen también cambios isoméricos, como el del almidón en dextrina.

A temperatura elevada y alguno, como el nítrico, aun a la ordinaria, actúan los oxácidos como oxidantes, desprendiéndose los productos de la reducción del ácido, como gas sulfuroso, vapores nitrosos, etc., además de anhídrido carbónico, agua, etc. Alguna vez el gas sulfuroso *(sulfurilo)* o el radical $(SO_3H)'$ y el peróxido de nitrógeno *(nitrilo)*, sustituyen, a parte del hidrógeno de la molécula, dando derivados sulfurados, y nitrados, algunos muy importantes.

Por último, hay substancias orgánicas que se combinan integralmente con los ácidos, dando los derivados correspondientes; tal sucede con los alcaloides, que se transforman en sales; con algunos hidrocarburos, que dan compuestos del grupo de los éteres, etc.

4.° **Acción de los álcalis.**—Si la substancia es ácida, se combinan con ella para formar una sal; si no lo es, suelen contribuir a que se forme un ácido, con el que se combinan, en cuya acción generalmente hay desprendimiento de hidrógeno y de amoníaco si es nitrogenada, produciéndose, por lo general, modificaciones profundas en la molécula, que explican la acción de los álcalis cáusticos sobre los tejidos orgánicos.

Hay otros agentes químicos, tales como el *cloruro de aluminio*, que se emplea con frecuencia para producir condensaciones de las moléculas orgánicas, sobre todo en la serie aromática, el *amonía-*

co e *hidroxilamina*, los *bisulfitos alcalinos*, etc., que obran como agentes de reducción y se utilizan como medios de producir metamorfosis.

908. Metamorfosis producidas por agentes organizados.—Las oxidaciones, reducciones, desdoblamientos, hidrataciones, etc., que producen los agentes químicos al actuar sobre las substancias orgánicas, se producen también por la acción de seres organizados y por substancias nitrogenadas que han formado parte del organismo viviente. Estas transformaciones reciben el nombre genérico de *fermentaciones*, cuyo estudio es muy importante.

909. Fermentaciones.—Se da el nombre de *fermentación* (de *fervere*, hervir), a las transformaciones que ciertas substancias *fermentescibles* experimentan por la acción de otra (*fermento*), que vive y se desarrolla a expensas de aquélla, originando diversos productos, o más bien por compuestos orgánicos amorfos y solubles (*diastasas*), segregados por los seres vivos y que actúan sobre las substancias fermentescibles, transformándolas en otra u otras diferentes.

Según esto, en toda fermentación hay que considerar: la *substancia fermentescible*, el *fermento* y el resultado de la acción de éste sobre aquélla; es decir, los productos a que da origen. Hay que tener presentes además las condiciones favorables para que la fermentación se efectúe.

910. Substancias fermentescibles.—Son todas aquellas capaces de transformarse por la acción de un fermento; no puede asignárseles caracteres comunes, porque su naturaleza, su composición y sus propiedades son muy diferentes; unas son inorgánicas (sulfatos y nitratos metálicos) y otras orgánicas u organizadas, y de éstas, unas no son nitrogenadas, como las féculas y los azúcares, y otras contienen nitrógeno, como la amigdalina, la urea, la albúmina, etc.

911. Fermentos.—Unas veces son seres organizados y vivos insolubles y figurados, muy pequeños (*microbios*), que se desarrollan a expensas de las substancias fermentescibles, a las que transforman más o menos profundamente, originando diversos productos. Se hallan diseminados por todas partes en cantidades innumerables: se encuentran en el aire (pág. 222), en las aguas (pág. 159), en el suelo, en la superficie y en el interior de los seres vivos y de todos los objetos que nos rodean (1).

---

(1) Schaarschmidt ha hecho (1885) investigaciones muy curiosas acerca de la *flora de los billetes de Banco*, examinando al microscopio los de Austria-Hungría y los de Rusia, en los que ha demostrado gran número de cryptogramas y diversos

Para que se desarrollen bien estos fermentos, son necesarias substancias hidrocarbonadas, nitrogenadas, solubles y ácido fosfórico o fosfatos. A esta clase pertenecen los mohos o mucedíneas (*aspergillus, penicillium, mucor, oidium*, etc.); las levaduras o saccharomyces (*saccharomyces cerevisiae, saccharamyces micoderma*, etc.), y las bacterias (*micrococus urea* o *torulacea amoniacal* de Van Tieghem, el *fermento láctico*, el *acético*, el *nítrico*, etcétera.)

Otras veces están constituídos por compuestos orgánicos amorfos solubles, llamados genéricamente *diastasas, zymasas* o *enzymas;* se asemejan algo a las substancias albuminoideas, estando constituídas por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno; su acción es específica y puede ser reemplazada por la de algunos agentes químicos, como ciertos ácidos. Cuando están desecados se presentan en polvo blanco, soluble en agua y en la glicerina, e insoluble en alcohol, que los precipita de sus disoluciones acuosas; también son arrastradas las diastasas cuando en aquéllas se produce un precipitado de otro cuerpo, lo que se utiliza para separarlas de los líquidos que las contienen.

Se las aisla macerando en agua el material orgánico vegetal y animal en que existen, adicionando a los líquidos ácido fosfórico y agua de cal, para que se forme fosfato tricálcico insoluble, que al sedimentarse arrastra consigo la diastasa; recogiendo en un filtro el sedimento y lavándole con agua, se disuelve aquélla y no el fosfato, de cuya disolución se la precipita por alcohol; se la purifica repitiendo varias veces estas disoluciones en agua y precipitaciones por alcohol. Es difícil tenerlas puras; casi siempre están mezcladas con algo de la substancia fermentescible a que están asociadas en el organismo vegetal o animal, o con los productos de la fermentación.

También pueden obtenerse de los fermentos figurados, triturándolos con arena cuarzosa, sometiéndolos luego a una fuerte presión y filtrando el líquido obtenido para separar las células no destruídas; este líquido produce la misma fermentación que el fermento figurado de donde ha sido extraído.

912. División de las fermentaciones.—Por el producto principal que se desarrolla en las fermentaciones se dividen en *alcohólica, acética, láctica, sinápica*, etc.

---

microbios, algunos patógenos. Reinsch descubrió (1884) algas y bacterias en los intersticio que dejan los relieves de las monedas en circulación. Los señores Acosta y Grand Rossi han hecho investigaciones análogas en los billetes de Banco de la Habana (1894).

Por las metamorfosis que el fermento hace experimentar a la substancia fermentescible, en fermentaciones por *hidratación*, como la amoniacal de la urea; por *desdoblamiento*, como la láctica de la glucosa; por *reducción*, como la butírica y la transformación de los sulfatos en sulfuros; por *oxidación*, como la acética, la nitrificación, etc.

913. Condiciones para que tengan lugar las fermentaciones.—Además de la substancia fermentescible y del fermento, se precisan para que las fermentaciones tengan lugar, un conjunto de condiciones que dependen de las que necesitan los fermentos organizados para vivir y desarrollarse, y los no organizados, para efectuar su acción sobre la substancia fermentescible. Considerándolas de una manera general, pueden condensarse en las siguientes:

Temperatura.—El estudio particular de cada fermentación ha demostrado que la más conveniente para que éstas tengan lugar está comprendida entre + 20° y + 40°; es cierto que algunos fermentos actúan a temperaturas bastante menores de 20° y otros por cima de 40°, pero son casos excepcionales; por regla general, a medida que la temperatura se separa de aquellos límites, la acción de los fermentos va siendo más lenta, hasta que llega a extinguirse, muchas veces por muerte del fermento. En esto se fundan los procedimientos para conservar muchas substancias orgánicas, sometiéndolas a descensos de temperatura (congelación de los cadáveres, por ejemplo), o por el contrario, a elevaciones de temperatura (desinfección o esterilización por el calor).

Humedad.—Es condición indispensable para que las fermentaciones tengan lugar, un cierto grado de humedad; ningún ser vivo puede desarrollarse sin ella, porque sin agua la vida no es posible; además, ya se ha dicho también que el agua es necesaria para que se efectúen muchas reacciones químicas. Por esta razón, otro de los medios de conservar substancias orgánicas es la desecación, que es la que se emplea para que muchos órganos vegetales o animales, y vegetales y animales enteros, se conserven. Sometiendo a ella los materiales orgánicos en que viven y se desarrollan los micro-organismos, cesa la actividad de éstos, que vuelve a aparecer humedeciéndoles.

Aire.—Es indispensable bajo diversos puntos de vista; unas veces por ser el receptáculo de los gérmenes o esporos de gran número de seres microscópicos, que sembrándose en la substancia fermentescible se desarrollan y originan la fermentación; otras, porque muchos de estos fermentos necesitan aire para vivir (*aerobios*) (1), y mueren cuando se les priva de él. Por eso se conservan muchas substancias orgánicas en vasijas herméticamente cerradas, y los caldos para cultivos de microbios, en tubos tapados con algodón en rama esterilizado. En estos hechos está fundado el procedimiento para impedir, o por lo

(1) Las fermentaciones que no necesitan aire para verificarse y que aun puede serles perjudicial, se llaman *anaerobias*.

menos retrasar, la alteración de ciertos líquidos, como vinos, cervezas, leches, etc., llamado *pasteurización*.

Además es preciso, para que los fermentos se desarrollen, que encuentren en la substancia en que han de vivir los elementos necesarios para su nutrición, a fin de que su desarrollo sea normal y den productos en el mayor grado de pureza posible; este hecho se tiene muy presente en muchas industrias, como la fabricación de las cervezas. Así como hay muchas substancias que sirven para favorecer la nutrición y el desarrollo consiguiente de los fermentos, hay otras que se oponen a él, y son verdaderos venenos que los matan, o por lo menos impiden su desarrollo; estas substancias se llaman *antisépticas*, su conocimiento y aplicaciones son de la mayor importancia. Pueden citarse como ejemplos de substancias antisépticas el cloruro sódico, el nitrato potásico, los principios creosotados que hay en el humo que se produce en la combustión de las maderas, etc., para las substancias alimenticias; el cloruro mercúrico, el cianuro potásico, el ácido fénico, el yodo, etc., para aquellas no destinadas a la alimentación.

914. Hipótesis para explicar las fermentaciones.—Han sido varias, y no cabe en una obra elemental exponerlas en todo su detalle. Las más importantes han sido: la llamada *mecánica* o *dinámica*, la *fisiológica vitalista* y la *catalítica*.

La primera suponía que los fermentos son cuerpos en descomposición cuyos movimientos moleculares muy activos, comunican a las substancias fermentescibles.

La *fisiológica* o *vitalista* explicaba la fermentación por la presencia de seres vivos que ejercen sus actos fisiológicos a expensas de las subatancias fermentescibles, a las que transforman de muy diversas maneras, elaborando los principios necesarios para su nutrición, y eliminando otros que no le son necesarios, principios que unas veces son productos muy útiles y otras, como sucede con algunos de carácter alcalino, son venenos muy activos, como ciertas *ptomainas*.

Se ha modificado esta hipótesis, admitiendo que los fermentos vivos elaboran y segregan diastasas, *y que éstas son las que producen después las fermentaciones*. Según esto, habrá que dividir los fermentos y por lo tanto las fermentaciones, en *directas* e *indirectas*, según que las diastasas estén ya formadas o hayan de formarse por los fermentos organizados.

Algunos metales en estado coloide (*fermentos metálicos*) producen fermentaciones análogas a las que verifican las *zymasas*, y son igualmente detenidas por la acción de ciertos antisépticos. Su acción es puramente catalítica, y, como por otra parte, en las *enzymas* siempre ee encuentra en mayor o menor proporción algún elemento metálico, se admite hoy que *las diastasas* son ni más ni menos que *coloides* orgánicos, muy frecuentemente *protecto-*

res (**11**) de otros coloides minerales que constituyen la parte inorgánica o metálica de las mismas que actúan como *catalizadores específicos*, y cuya acción es debida principalmente a las ínfimas cantidades de metal extraordinariamente dividido que contienen.

915 Metamorfosis producidas por síntesis.—Además de los medios anteriormente expuestos para obtener substancias orgánicas artificialmente, se conoce otro muy importante, cuyo objeto es formar las especies químicas orgánicas uniendo sus elementos; este medio ha recibido el nombre de *síntesis orgánica*.

Este concepto ha ido modificándose y actualmente la *síntesis orgánica* comprende los procedimientos de formación artificial de todas las especies químicas orgánicas.

Químicos eminentes, como Gemelin [y Berzelius (1827), creyeron que era diferencia característica entre las substancias orgánicas y las inorgánicas el que éstas pueden formarse por la unión directa de sus elementos y aquéllas no, considerando absolutamente necesario para formarlas el concurso de la llamada *fuerza vital;* los hechos vinieron pronto a demostrar lo erróneo de esta opinión. En 1828 Wöhler consiguió convertir en *urea* el cianato amónico, considerado como compuesto inorgánico; Kolbe (1845) formó sintéticamente el *ácido acético;* desde entonces se fueron acumulando los materiales que habían de constituir esta nueva rama de la ciencia, merced a los trabajos de Melsens, Frankland, Wurtz, Brodie y otros; pero sobre todo a los de Berthelot, al que se debe haber formado con aquellos materiales un cuerpo de doctrina condensado en su notable obra *(Chimie organique fondée sur la syntese*, París, 1850), en la que no sólo dió a conocer los procedimientos generales para sintetizar gran número de substancias orgánicas, sino que propuso un método nuevo para estudiarlas, siguiendo el orden lógico de comenzar por las más sencillas y terminar por las más complicadas. Actualmente los métodos sintéticos, en los que se aprovechan todas las transformaciones a que dan lugar los diversos agentes físicos y químicos, y la acción de *catalizadores* muy diversos, han adquirido un desarrollo considerable, cuyo interés e importancia crece cada día.

La marcha que se sigue para efectuar síntesis orgánicas es muy variable, pues depende de la substancia que se quiera obtener y de los cuerpos de que se parta. La síntesis por unión directa de los elementos *síntesis total*, son muy escasas e innecesarias en la mayoría de los casos; una de las más importantes es la del acetileno; las obtenidas a partir exclusivamente de cuerpos inorgánicos son también en corto número y la mayor parte de interés teórico [metano, ácidos orgánicos, etc.]. Generalmente se parte de especies químicas orgánicas previamente obtenidas, descomponiéndolas o transformándolas en otras, por los procedimientos estudiados al tratar de las *metamorfosis* o condensándolas para ob-

tener moléculas de mayor complicación; como ejemplos de síntesis se pueden citar: la de la *glicerina*, la de los azúcares, la del ácido cítrico, etc., de que se hará mención especial en lugar oportuno.

No debe perderse de vista que el objeto de la síntesis orgánica es la formación de *especies químicas orgánicas*, no la de las *organizadas* que constituyen los elementos anatómicos de los seres dotados de vida.

916. Análisis orgánica: su objeto y división.—Habiendo expuesto cómo se forman las substancias orgánicas, debe procederse a conocer cómo están constituídas, cuál es su fórmula (**62**), y para fijar ésta es preciso comenzar por conocer su composición, es decir, por hacer su análisis, cuyo objeto es *separar las especies químicas orgánicas de las mezclas naturales o artificiales que las contienen y determinar su composición elemental*. Se divide en *análisis inmediato* y *análisis elemental*, a los que es preciso añadir el llamado *análisis funcional;* algunos añaden también el llamado *análisis intermedio.*

Es fácil distinguir el diferente objeto de cada uno; un limón es un material orgánico del que es posible separar mediante procedimientos un tanto suaves, ciertas especies químicas compuestas, o principios inmediatos, como el *ácido cítrico*, dos *azúcares* (glucosa y sacarosa), una *substancia albuminoidea*, una *esencia*, varias *sales*, *agua*, etc.; esta separación constituye el objeto del *análisis inmediato.*

A su vez, sometiendo el ácido cítrico, la glucosa, la sacarosa, la esencia, etc., a procedimientos analíticos que se describirán más adelante, en los que., más enérgicos que los anteriores, se desintegra totalmente la molécula de aquellos cuerpos, se averigua que están constituídos por *carbono*, *hidrógeno*, *oxígeno*, etc., y la cantidad que de cada uno de estos elementos contienen, es decir, se hace su *análisis elemental.*

Si por otra parte, en las especies químicas mencionadas, ponemos de manifiesto, por medio de transformaciones o reacciones adecuadas, el particular modo de comportarse que poseen en presencia de los demás cuerpos, y mientras vemos que uno posee los caracteres de los ácidos, hallamos en otro (la glucosa) propiedades de los aldehidos y de los alcoholes, etc., lo que hacemos entonces, es investigar la función química que cada uno desempeña, y realizamos un *análisis funcional* (1).

917. Funciones químicas.—Todas las substancias or-

(1) De los dos primeros que poseen caracteres de mayor generalidad, se dará una idea en la cuarta parte de esta obra.

gánicas que tienen propiedades fundamentales análogas y que son capaces de producir un cierto número de reacciones semejantes, constituyen grupos de cuerpos que por poseer el mismo modo de actuar o comportarse en determinadas ocasiones, se dice que poseen una cierta *función química*, y todos los que sean capaces de reaccionar en la forma que *caracteriza* a aquéllas, se dice que pertenecen a la misma *función;* los *ácidos*, los *alcoholes*, los *éteres*, etcétera, son ejemplos de *funciones químicas*.

918. Núcleos: *grupo funcional*.—En las moléculas de las substancias orgánicas, y por tanto en las fórmulas que las representan, se pueden considerar dos grupos de átomos: uno *constante*, que es el *funcional*, y otro *variable*, que es el *núcleo* de la molécula al actuar los diversos reactivos sobre la substancia, la modificarán de modo notable, si ejercen su acción sobre el primero de los citados grupos, y no experimentará, por lo general, una transformación tan profunda si la acción se ejerce sobre el *núcleo*, manteniendo invariable el *grupo funcional*.

Los *núcleos* son, en general, hidrocarbonados; su estructura es diferente y depende del modo cómo están enlazados los átomos de carbono que los forman. Si éstos se enlazan formando una cadena abierta, se denominan *acíclicos*, y si se disponen en forma de cadena cerrada, *isocíclicos*.

Además de estos núcleos hidrocarbonados hay otros en que entran además del carbono e hidrógeno algún otro elemento, principalmente el O, S o N, y siendo su constitución también cíclica, pero estando la cadena cerrada por átomos diferentes al carbono, se denominan *heterocíclicos*.

Las substancias orgánicas se dividen, pues, en tres grandes grupos:

Compuestos *acíclicos*, metánicos. (Serie grasa o alifática.)
— *isocíclicos* o aromáticos. (Serie aromática.)
— *heterocíclicos*.

919. Principales funciones orgánicas.—Las funciones diferentes que se pueden considerar en química orgánica son muy numerosas; las más importantes son las siguientes:

1.ª **Hidrocarburos.**—Son estos cuerpos compuestos binarios de hidrógeno y carbono que pueden agruparse en varias series; *acíclicas* las unas y *cíclicas* las otras.

Los principales grupos *acíclicos* son los siguientes:

Saturados o *límites*, que son los que responden a la fórmula general $C_n H_{2n+2}$ y se hallan caracterizados porque los átomos de carbono se hallan siempre unidos entre sí por enlaces sencillos; son sumamente estables y poco activos químicamente, debido esto

a que solo pueden producirse en ellos derivados *por sustitución*, es decir, por reemplazamiento de su hidrógeno por cuerpos o radicales de valencia equivalente; y es de advertir que esta sustitución es más difícil de hacer que la que tiene lugar en los ácidos inorgánicos para formar sales, porque los hidrocarburos no son cuerpos iontizables.

Las fórmulas de estos hidrocarburos, desposeídas hipotéticamente de uno de sus átomos de hidrógeno dan lugar a los *radicales hipotéticos metilo* CH_3, *etilo* C_2H_5, *própilo* C_3H_7, *butilo* C_4H_9... etcétera, que juegan en química orgánica un papel de extraordinaria importancia, análogo al de muchos otros radicales y cuerpos simples en inorgánica.

Eténicos (no saturados); estos hidrocarburos que responden a la fórmula general $C_n H_{2n}$ poseen dos átomos de carbono unidos por un doble enlace $> C : C <$, cuyo grupo se considera como *característico* de la *función eténica*, gracias al cual pueden formar derivados *de adicción*, a más de prestarse también a las *sustituciones*, como los anteriores; así en el *etileno* o *eteno* $CH_2 : CH_2$, puede ocurrir que, rompiéndose el enlace doble y convirtiéndose en sencillo en la forma siguiente:

$$\begin{array}{l} H_2C - CH_2 \\ \quad | \quad\quad | \end{array}$$

queden libres una valencia a cada átomo de carbono en las cuales puedan unirse dos átomos de un elemento monovalente como el bromo de este modo:

$$CH_2 : CH_2 + Br_2 = \underset{\text{bibromuro de etileno}}{CH_2\,Br \,.\, CH_2\,Br}$$

La posibilidad de este género de reacciones, es la causa de que esta serie de hidrocarburos, así como a las siguientes se denominen *no saturados*.

Acetilénicos.—Son los que por poseer un enlace triple, responden a la fórmula general $C_n H_{2n-2}$; se distinguen por originar compuestos especiales con el nitrato argéntico, el cloruro cuproso o el cloruro mercúrico.

Alénicos: Poseen dos enlaces dobles y responden, por tanto, a la misma fórmula general $C_n H_{2n-2}$ que los anteriores; no reaccionan con los dos primeros reactivos antes mencionados, pero sí con el cloruro mercúrico.

Entre los hidrocarburos *cíclicos* más importantes se hallan los siguientes:

Ciclanos, que responden a la fórmula $C_n H_{2n}$; *ciclenos* y *terpenos* a las $C_n H_{2n-2}$ y $C_n H_{2n-4}$.

Bencénicos: Responden a la fórmula general $C_n H_{2n-6}$ cuyo tipo es la bencina o benceno, y tienen la propiedad de disolverse en frío, y mejor en caliente en el ácido sulfúrico con eliminación de agua para originar los derivados ácidos llamados sulfonados, en los que uno de H del núcleo cíclico aparece sustituído por el grupo SO_3H.

La estructura de estos hidrocarburos puede imaginarse, considerando la del benceno, que se representa por un exágono que posee lados alternativamente dobles y sencillos, en cuyos vértices se suponen colocados 6 átomos de carbono, unidos a 6 átomos de H; los lados del polígono representan los enlaces de los átomos de carbono entre sí. Si suponemos polígonos diversos en cuyos vértices existen grupos CH_2 tendremos una imagen de los *ciclanos*.

2.ª **Alcoholes.**—*La función alcohol* comprende cuerpos ternarios de oxígeno, hidrógeno y carbono, que pueden suponerse derivados de los hidrocarburos acíclicos por sustitución de uno o más átomos de hidrógeno por otros tantos hidroxilos.

También puede suponerse formados por la unión a un hidroxilo de algunos de los radicales orgánicos mencionados antes, en los hidrocarburos saturados, y cuyos radicales, por esta razón, se llaman *radicales alcohólicos* o *alkilos*.

Su propiedad característica es la de reaccionar con los ácidos para formar éteres, eliminando agua.

Los alcoholes pueden ser *primarios*, *secundarios* y *terciarios*, según que el átomo de carbono que se halla unido al hidroxilo sea primario (o sea que no esté unido más que a otro átomo de carbono), secundario (si está unido a dos) o terciario (si se halla unido a tres); el grupo funcional característico de los alcoholes primarios es, por tanto,

$$-CH_2 \cdot OH;$$

el de los secundarios

$$\diagup\!\!>CH \cdot OH.$$

y el de los terciarios

$$\diagup\!\!\!>C \cdot OH.$$

Ejemplos: de alcohol primario, el

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH \text{ (etanol)};$$

del alcohol secundario,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\diagup C \cdot OH \text{ (dimetil-metanol)}$$

le alcohol terciario,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\diagup C \cdot OH \text{ (trimetilmetanol).}$$

3.ª **Aldehidos.**— Son compuestos ternarios como los alcoholes: *se derivan de éstos por deshidrogenación*, como indica su nombre, el cual abreviadamente quiere decir *alcohol deshidrogenado;* esta deshidrogenación, que se consigue mediante una acción oxidante, sustrae el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo y otro de los unidos al carbono, el cual se unirá ahora al oxígeno por un enlace doble, como se observa al comparar los grupos funcionales respectivos

$$\underset{\text{(alcohol primario)}}{-CH_2 \cdot OH} \longrightarrow \underset{\text{(aldehido)}}{-C\begin{matrix} \overset{\overset{O}{\|}}{} \\ H \end{matrix}}$$

Así, del etanol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$, se deriva el etanal

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix} \overset{\overset{O}{\|}}{} \\ H' \end{matrix}$$

como se ve por el grupo funcional, *sólo los alcoholes primarios* pueden originar esta clase de compuestos, cuyas propiedades más características son las de ser cuerpos muy reductores y devolver su color a la fuchsina descolorada por el gas sulfuroso SO_2.

4.ª **Cetonas.**—Son cuerpos análogos a los anteriores, puesto que no son sino *los aldehidos de los alcoholes secundarios;* así,

$$\underset{\text{(alcohol secundario)}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\diagup CH \cdot OH - H_2O} \longrightarrow \underset{\substack{\text{acetona ordinaria} \\ \text{(dimetil-cetona)}}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\diagup CO}$$

Como se deduce del ejemplo anterior, el grupo funcional de estos cuerpos es el

$$\diagdown\diagup CO$$

son también muy reductores, pero no tienen acción sobre la fuchsina descolorada.

5.ª **Acidos.**—Son cuerpos ternarios y oxi-hidrocarbonados en su mayoría, a los que puede aplicarse el concepto *iónico* de acidez; es decir, que iontizan el hidrógeno, y poseen, por tanto, los mismos caracteres que como específicos de esta función se asignaron a los inorgánicos; enrojecen, por tanto, las tinturas azules vegetales, descomponen a los carbonatos, forman sales y además es preciso añadir que *reaccionando con los alcoholes forman éteres* con eliminación de agua.

Desde el punto de vista orgánico, estos cuerpos pueden derivarse por *oxidación* de los *aldehidos*, los cuales, al añadir un átomo de oxígeno a su grupo funcional, lo transforman en el —CO OH (carbóxilo) que caracteriza la acidez orgánica.

Así, etanal

$$CH_3 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + O \longrightarrow CH_3 . CO . OH$$

(ácido etanóico o acético); dicho se está, según esto, que las *cetonas* no pueden originar ácidos tan fácilmente; aunque sí dan lugar a ellos por destrucción de la molécula y oxidación subsiguiente de sus restos; nace de aquí, pues, una diferencia entre alcoholes primarios, secundarios y terciarios, cual es, que los primeros por oxidación dan aldehidos y estos más oxidados aún dan ácidos; los segundos oxidados sólo dan cetonas, y los terceros, ni aldehidos, ni cetonas, ni ácidos.

Así como cuando en los alcoholes se sustrae el hidroxilo, queda como resíduo un *radical alcohólico*, que es de carácter electropositivo por lo general, así, si en los ácidos se supone sustraído el grupo OH del carbóxilo, lo que resta se denomina *radical ácido*, que suele ser de carácter electro-negativo; por ejemplo, en el ácido acético $CH_3 . CO\ OH$, el radical ácido será el grupo $CH_3 . CO$ que se denomina *acétilo;* en el butánoico $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO\ OH$, el radical será el $C_3H_7 . CO$ *(butanoilo)*, etc., etc.

6.ª **Fenoles.**—Son estos cuerpos compuestos, igualmente ternarios, que se pueden suponer derivados de los hidrocarburos bencénicos por sustitución de uno o más hidrógenos de su núcleo cíclico por hidroxilos, como el fenol ordinario o ácido fénico C_6H_5OH: estos cuerpos tienen caracteres que los asemejan a los alcoholes terciarios por poseer el grupo

$$\diagdown\!\!\diagup C . OH$$

si bien el hecho de que el átomo de carbono que soporta al hidrósilo no se halle unido a otros tres átomos de carbono, sino sola-

mente a dos (con un enlace doble a uno de ellos) implica ya ciertas diferencias con aquellos cuerpos; también poseen ciertas propiedades parecidas a las de los ácidos, pero el no poseer el grupo carbóxilo — CO OH hace que tampoco sean identificables del todo con ellos, y en resumen, su modo especial de ser, obliga a admitir también la *función fenólica* distinta de las demás.

7.ª **Eteres.**—Denomínanse así, a cuerpos que resultan de la unión *de dos moléculas de alcohol* o bien *de una de alcohol y otra de ácido* con eliminación al menos de una de agua. Los éteres por consisiguiente, pueden ser de dos clases; los primeros se llaman *éteres óxidos* o simplemente *éteres*, los segundos *éteres salinos* o *esteres*.

Un ejemplo de los primeros es el cuerpo

$$\begin{matrix} CH_3 . CH_2 OH \\ CH_3 . CH_2 OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_3 . CH_2 \\ CH_3 . CH_2 \end{matrix} \diagdown\!\diagup O$$

éter ordinario, también llamado *óxido de etilo*, porque, en efecto, resulta de la unión de dos etilos $-C_2H_5$ con un átomo de oxígeno, cuya constitución análoga a la de los óxidos metálicos, es la que ha hecho que se dé en estos cuerpos el nombre de éteres óxidos; un ejemplo de los segundos es,

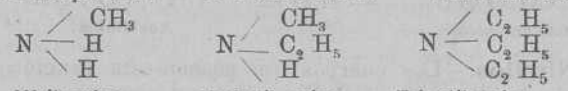
$$\begin{matrix} CH_3 . CH_2 . OH . \\ CH_3 . CO . OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_3 . CH_2 \\ CH_3 . CO \end{matrix} \diagdown\!\diagup O$$

el denominado éter acético, o bien acetato o *etanoato de etilo*, por podérsele considerar derivado por sustitución del hidrógeno del carboxilo del ácido etanoico a acético $CH_3 . CO OH$ por el etilo C_2H_5 en una forma parecida a como se supone que se producen las sales, y de aquí la denominación de éteres salinos y la especial nomenclatura de estos cuerpos cuyo nombre genérico se forma terminando en *ato* el del ácido que entra en su constitución.

8.ª **Aminas.**—Esta y las funciones que siguen son nitrogenadas.

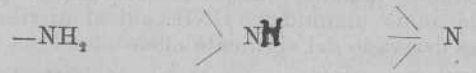
Denomínanse aminas aquellos cuerpos de carácter básico y por lo general ternarios de carbono, hidrógeno y nitrógeno, que se pueden suponer derivados del amoníaco por sustitución total o parcial de sus átomos de hidrógeno por radicales alcohólicos de valencia adecuada, iguales entre sí, cuando son más de uno, o diferentes; se denominan primarias, secundarias o terciarias, según que se sustituyan uno, dos o tres átomos de hidrógeno del amoníaco del modo siguiente:

Amina primaria. Amina secundaria. Amina terciaria.



Mltil amina. Meti-etil-amina. Tri-etlil-amina.

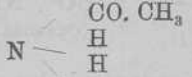
Cada una de ellas posee el grupo funcional distinto



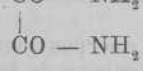
(Amidógeno) (Imidógeno) (Nitrílico)

Las aminas pueden ser también *monoaminas* y *poliaminas*, según que la sustitución se suponga hecha en una sola molécula de amoníaco o en más de una, cuando se trate de radicales alcohólicos polivalentes.

9.ª **Amidas**.—Estos cuerpos, generalmente cuaternarios de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, poseen una constitución semejante a las aminas sin más diferencia de que en éstas, sustituyen al hidrógeno del amoníaco, no radicales alcohólicos, sino *radicales ácidos;* las únicas importantes son las monoamidas primarias como la *acetamida*



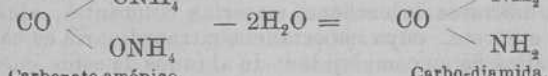
cuyo grupo funcional es el — CO · NH_2, y algunas *poliamidas* como la *oxamida*,



que se supone producida por la sustitución de dos átomos de hidrógeno de dos moléculas distintas de amoníaco por el radical

del ácido oxálico.

Pueden suponerse también derivados estos cuerpos (y pueden prepararse así) por la deshidratación parcial de las sales amónicas, como en los siguientes ejemplos:



Carbonato amónico. Carbo-diamida. (Urea)

$$\underset{\text{Acetato amónico.}}{CH_3 . CO\ O\ NH_4} \quad - H_2O = \quad \underset{\text{Acetamida.}}{CH_3 . CO . NH_2}$$

10. **Nitrilos.** — Los cuerpos que poseen esta función poseen en su molécula el grupo —C ⋮ N; unido casi siempre a un radical alcohólico. Así el *etano-nitrilo* es el compuesto $CH_3 \cdot C \vdots N$; pueden ser considerados también aunque no con mucha propiedad, como ésteres del ácido cianhídrico CNH, así el nitrilo anterior, puede suponerse derivado del siguiente modo

$$\underset{\text{Alcohol metílico o metanol.}}{CH_3 . OH} + CNH \longrightarrow H_2O + \underset{\text{Cianuro de metilo.}}{CH_3 . CN}$$

También se pueden considerar derivados por deshidratación de las *amidas* o de las sales amónicas de ácidos orgánicos; por ejemplo

$$\underset{\substack{\text{Formiato}\\ \text{o metanoato amónico.}}}{H . CO\ O\ NH_4} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Formiamida.}}{H . CO . NH_2} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\substack{\text{Formio-nitrilo.}\\ \text{(ácido cianhídrico.)}}}{H . C \vdots N}$$

$$\underset{\text{Oxalato amónico.}}{\begin{matrix} CO . ONH_4 \\ | \\ CO . ONH_4 \end{matrix}} \xrightarrow{-2\,H_2O} \underset{\text{Oxamida.}}{\begin{matrix} CO . NH_2 \\ | \\ CO . NH_2 \end{matrix}} \xrightarrow{-2\,H_2O} \underset{\substack{\text{Oxalo-nitrilo.}\\ \text{(Cianógeno.)}}}{\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix}}$$

La propiedad más importante de los nitrilos, es que por la acción del agua regeneran las sales amónicas y crean por tanto una función ácida, lo cual es a veces muy importante en síntesis orgánica, donde con este fin suelen introducirse en las moléculas los grupos C ⋮ N.

Otras funciones.—Los cuerpos que poseen en su molécula *un solo grupo funcional* se denominan de *función sencilla;* si poseen más de uno de la misma función, se dice que poseen *función múltiple;* y los que poseen a la vez grupos de funciones diversas, se dice que tienen *función mixta.*

Además de los grupos de cuerpos que como más sencillos y fundamentales quedan definidos en los párrafos anteriores, existen otros varios *que guardan con ellos relaciones más o menos complicadas* y de las cuales no es posible dar ahora una idea breve y compendiada; así existen otras series de hidrocarburos, acíclicos y cíclicos, anhídridos, quinonas, azóicos, iminas, hidracinas, oximas, glucóxidos, hidratos de carbono, materias colorantes, alcaloides, albúminas, etc., etc., cuya importancia extraordinaria es pareja en muchos de ellos de su complejidad; de algunos de estos cuerpos se hará oportuna mención en el curso de esta obra.

920. Series homólogas y heterólogas.—Se denominan *series homólogas*, las constituídas por cuerpos *de la misma función química* é idéntica estructura molecular, cuyos *núcleos* difieren solamente en *un grupo atómico* determinado o en múltiplos de él.

Son, en cambio, *series heterólogas*, grupos de cuerpos de *función química* distinta, pero procedentes por derivación sencilla de un mismo *núcleo* fundamental.

Sean, por ejemplo, los grupos de cuerpos que figuran a continuación:

Hidrocarburos saturados	Alcoholes	Aldehidos	Acidos.
$H.CH_3$...	$H.CH_2OH$...	$H.COH$...	$H.CO.OH$ ..
$CH_3.CH_3$...	$CH_3.CH_2.OH$...	$CH_3.COH$...	$CH_3.CO.OH$...
$C_2H_5.CH_3$...	$C_2H_5.CH_2.OH$...	$C_2H_5.COH$...	$C_2H_5.O.OH$...
$C_3H_7.CH_3$...	$C_3H_7.CH_2.OH$...	$C_3H_7.COH$...	$C_3H_7.CO.OH$...
etc.	etc.	etc.	etc.

Esteres.	Aminas.	
$H.CO.OCH_3$...	$NH_2.CH_3$...	etc
$CH_3.COOC_2H_5$...	$NH_2.C_2H_5$...	»
$C_2H_5.COOC_3H_7$...	$NH_2.C_3H_7$...	»
$C_3H_7.COOC_4H_9$...	$NH_2.C_4H_9$...	»
etc.	etc.	

Si consideramos cada *columna vertical*, tendremos *series homólogas* de las diversas funciones en las que cada término difiere del anterior en un eslabón $>CH_2$ de la cadena hidrocarbonada que suponemos existe en todos ellos.

Si nos fijamos en cada *línea horizontal*, nos encontramos con *series heterólogas* de cuerpos, todos derivados del *hidrocarburo* saturado de la primera columna, según las normas estructurales que figuran en el párrafo anterior.

La ordenación en *series* de los compuestos orgánicos es de la mayor importancia, pues resulta que multitud de propiedades (temperaturas de fusión, ebullición, etc.), siguen una variación *serial* paralela a la que en las fórmulas se observa, siendo fácil, por consiguiente, de recordar y aún de deducir en una cierta medida, las propiedades de algunos cuerpos, conocidas que son las de otros, que guardan con los primeros relaciones de esta índole.

921. Isomerías y fórmulas desarrolladas.—El fenómeno de la isomería (**51**) que en Química inorgánica tiene escasa importancia, la tiene importantísima en orgánica, y él explica que con tan escasos elementos como entran en la constitución

de las substancias orgánicas resulten un tan gran número de combinaciones diversas.

Se conocen, por ejemplo, tres cuerpos que, teniendo la fórmula C_3H_6O, presentan propiedades completamente distintas. Uno tiene todos los caracteres de la *función aldehido*, otro los de la *función cetona*, y el tercero se caracteriza por ser un *alcohol*. Las fórmulas empíricas no sirven para diferenciar estos tres cuerpos, y en general, los cuerpos isomeros; de aquí que haya *necesidad ineludible* de recurrir en química orgánica a otra clase de fórmulas *que nos indiquen las principales propiedades de los cuerpos que representan;* estas fórmulas se llaman *racionales* o *desarrolladas* (**61**); su forma más sencilla es aquélla que sólo nos indica la función química del cuerpo; pero hay otras isomerías que se presentan dentro de una misma función y serie y se explican admitiendo que el grupo funcional ocupa diferente posición sobre el núcleo. Las fórmulas desarrolladas han de indicar también la constitución del núcleo de que se deriva el cuerpo y con mayor motivo cuando éste tiene varios átomos de carbono, pues entonces puede presentarse también en varios estados isoméricos.

Las fórmulas desarrolladas de los cuerpos anteriores son:

$CH_3 - CH_2 - CHO$ aldehido propiónico. $\quad CH_3 - CO - CH_3$ acetona. $\quad CH_2 = CH - CH_2OH$ alcohol alílico.

La isomería que presentan los hidrocarburos, se llama *isomería de cadena,* y la que depende de la situación del grupo funcional en la molécula *isomería de posición.*

Las fórmulas racionales se establecen como resultado del estudio de las propiedades de los cuerpos y de sus procedimientos de preparación, y son *completamente experimentales* ya que hechos de experiencia han de expresar.

Metamería.—Es la isomería que presentan los cuerpos constituídos por radicales unidos por un átomo o grupo atómico di o trivalente. Se presenta principalmente en las funciones *éter, éster* y *amina.*

A la fórmula $C_4H_{10}O$ corresponden dos éteres metámeros:

$$CH_3 - O - C_3H_7 \quad \text{y} \quad C_2H_5 - O - C_2H_5.$$

Polimería.—Cuerpos polímeros son los que teniendo la misma composición centesimal, tienen peso molecular múltiplo uno de otro.

Como cuerpos polímeros se pueden citar:

El acetileno	C_2H_2	El aldehido fórmico	CH_2O
El benzeno	C_6H_6	El ácido acético...	$C_2H_4O_2$
		— láctico ...	$C_3H_6O_3$
		La glucosa	$C_6H_{12}O_6$

Tautomería. - Se llaman *tautómeros* los cuerpos que presentan distintas propiedades funcionales, según los cuerpos con que reaccionan.

El fenómeno es debido a que se trata de un equilibrio dinámico entre dos isómeros de estabilidad idéntica, pero que ésta se modifica o bien por cambio de condiciones químicas o por la presencia de ciertos cuerpos; entonces el compuesto reacciona en forma del isómero estable en el nuevo medio creado.

Así el éster acetilacético tiene las propiedades que indica la fórmula $CH_3 - CO - CH_2 - CO_2C_2H_5$ o las que corresponden a la $CH_3 - C.OH = CH - CO_2C_2H_5$.

922. Isomería estereoquímica.—La constitución de ciertos isómeros no puede representarse por medio de las fórmulas desarrolladas, y para explicarla hay que atender a la diversa posición que los átomos ocupan en el espacio. Esta isomería y las fórmulas que la representan se llaman *estereoquímicas*.

Estas fórmulas se establecen según se dijo (pág. 67) fundándose en que las cuatro valencias del carbono no están en un mismo plano y se hallan formando ángulos iguales entre sí, como consecuencia de su equivalencia. La forma más sencilla de representar esta concepción gráficamente es la de suponer el átomo de carbono ocupando el centro de un tetraedro regular y que sus cuatro valencias estén dirigidas hacia los vértices. La forma tetraédrica no es, pues, esencial; es una construcción auxiliar, y aunque frecuentemente solo ella se representa, no debe olvidarse que es solamente la forma directriz de la posición de las valencias.

Cuando un átomo de carbono está saturado por cuatro radicales idénticos, las fuerzas que actúan en las cuatro direcciones serán iguales y los radicales se hallarán a igual distancia del átomo central y a iguales distancias entre sí; la molécula será completamente simétrica; pero si vamos sustituyendo sucesivamente los radicales por otros diferentes, éstos se colocarán a distintas distancias, y cuando la substitución sea completa, la molécula será completamente asimétrica. Un átomo de carbono en estas condiciones es lo que se llama un *carbono asimétrico*. Representado gráficamente, se observa que los cuatro radicales pueden distribuirse de dos modos distintos, dando fórmulas que no son superponibles, pero sí simétricas con relación a un plano, y que deben corresponder a dos cuerpos distintos.

Estos isómeros, que solo se diferencian por la disimetría de la molécula, no deben tener más propiedades distintas que aquellas que dependen de su falta de simetría; así se observa que los cuerpos con átomos de *carbono asimétrico* desvían el plano de polarización de la luz, y que existen en las dos formas *dextrogira* y *levogira*. Se conoce en todos los casos una forma inactiva, llamada *racémica*, que procede de la unión de una molécula *dextro* con otra *levo* y que se puede desdoblar en sus dos componentes. Cuando hay un número par de átomos de *carbono asimétrico* iguales en la molécula, entonces hay un *inactivo indesdoblable* formado por la mitad de sus átomos activos dextrogiros y la otra mitad levogiros.

En el caso de cuerpos en que dos átomos de carbono están enlazados por dos valencias, se presenta otra clase de isomería estereoquímica, que depende de la posición relativa de los radicales con respecto al plano que pasa por los dos átomos doblemente enlazados. Los ácidos fumárico y maleico son dos isómeros de esta naturaleza; el segundo puede dar el anhidrido correspondiente; el primero no lo da, y si se deshidrata, se transforma en anhidrido maleico.

Su constitución se expresa por

I. $\begin{matrix} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{matrix}$ ácido maleico.

II. $\begin{matrix} H-C-CO_2H \\ \| \\ CO_2H-C-H \end{matrix}$ ácido fumárico.

Los cuerpos que corresponden a la fórmula I se llaman isómeros *cis* y los de la II *cis-trans* o simplemente *trans*.

COMPUESTOS ACICLICOS O DE LA SERIE GRASA

CARBUROS DE HIDROGENO

923. Hidrocarburos saturados.—C_nH_{2n+2}—Se encuentran en la naturaleza bastantes de estos hidrocarburos, como el gas de los pantanos, primer término de la serie; de los petróleos se han extraído por destilación fraccionada desde el cuarto término hasta el 16.° inclusive.

924. Propiedades.—Los cuatro primeros términos son gaseosos; líquidos hasta el 16, y los de mayor número de átomos de carbono sólidos. La temperatura de ebullición va aumentando con el número de átomos de carbono, lo mismo que la de fusión de los hidrocarburos sólidos. Los términos superiores hierven a elevada temperatura y no pueden destilarse si no es a baja presión.

Son insolubles o poco solubles en agua, más en el alcohol, pero su solubilidad va disminuyendo a medida que se trata de carburos más elevados en la serie.

Son cuerpos combustibles bastante estables y resisten la acción de la mayor parte de los reactivos; de aquí su nombre de *parafinas* (pocas afinidades). Los halógenos los atacan, dando derivados de *sustitución* y el hidrácido correspondiente.

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl \quad CH_2Cl_2 + Cl_2 = CHCl_3 + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl \quad CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$$

925. Isomerías y constitución.—A partir del cuarto término de la serie ya se presentan varios isómeros, correspondientes a

una misma fórmula empírica. El número de ellos aumenta considerablemente, habiéndose previsto ochocientos para el término $C_{13}H_{28}$.

La fórmula general de estos compuestos es la que corresponde a una cadena de átomos tetravalentes, unidos por una de sus valencias, y saturadas las otras por átomos monovalentes. La constitución de estos hidrocarburos, será:

$$CH_4\,,\ CH_3-CH_3\,,\ CH_3-CH_2-CH_3,\ \text{etc.}$$

El paso de un término al siguiente resulta de la sustitución de un átomo de hidrógeno de un carburo por el radical CH_3', y como a partir del tercer término hay dos agrupaciones distintas en las moléculas CH_3' y CH_2'', el paso al siguiente podrá verificarse sustituyendo el H de una u otra agrupación, y entonces se encuentran para el C_4H_{10} las dos fórmulas

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$$

y justamente se conocen dos carburos de cuatro átomos de carbono. Tres de cinco se pueden deducir de las fórmulas anteriores, y tres se pueden preparar.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

El número de hidrocarburos previstos teóricamente es siempre igual o mayor a los conocidos, nunca menor.

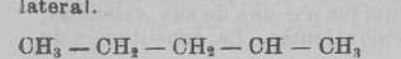
Los carburos de cadena lineal se llaman *normales* e *iso* los de cadena ramificada. Los compuestos normales, en todas las series, hierven a mayor temperatura que sus isómeros.

926. Nomenclatura.—Los nombres de los cuatro primeros hidrocarburos normales, son: *metano, etano, propano* y *butano;* el de los siguientes se forma con los numerales griegos y la terminación *ano; pentano, hexano*, etc., según el número de átomos de carbono que posean.

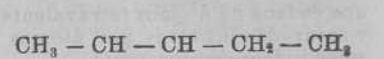
Los hidrocarburos ramificados se consideran derivados de los normales, y su nombre se refiere a la cadena normal más larga que pueda establecerse en su fórmula añadiendo el de los grupos que constituyen las cadenas laterales. Estos grupos se nombran, según se ha dicho (pág. 576) cambiando la terminación *ano* de los carburos de que se derivan por *ilo*. Así, el butano y los pentanos antes citados se nombran *metil propano, metil butano, dimetil propano.*

La posición de las cadenas laterales se designa por cifras, que indi-

can a qué átomo de carbono de la cadena principal se hallan unidos. La numeración empieza por la extremidad más próxima a la cadena lateral.



etil — 2 — pentano.



metil — 2 — propil — 3 — pentano.

927. Preparación.—1.° Por destilación seca de la hulla, lignito, madera, etc.

2.° Por hidrogenación de todas las substancias orgánicas; el hidrogenante más enérgico es el HI con el fósforo amorfo:

$$2C_2H_5I + H_2 = I_2 + 2C_2H_6 \qquad CH_3OH + H_2 = H_2O + CH_4$$

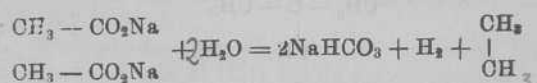
3.° Por la acción de los yoduros de los radicales alcohólicos sobre el sodio:

$$2C_2H_5I + 2Na = 2NaI + C_2H_5 - C_2H_5$$
$$CH_3I + C_3H_7I + 2Na = 2NaI + CH_3 - C_3H_7.$$

4.° Destilando las sales alcalinas de los ácidos orgánicos monobásicos con exceso de álcali:

$$CH_3 - CO_2Na + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4.$$

5.° Por electrolisis de las sales alcalinas de los mismos:



METANO O FORMENO. —CH_4.

928. Historia y sinonimia.—Descubierto por Volta en 1778. Se le conoce con los nombres de *gas de los pantanos, hidrógeno protocarbonado, protocarburo de hidrógeno, carburo tetrahídrico, hidruro de metilo, protileno* y algunos otros.

Este hidrocarburo es el fundamental de los compuestos comprendidos en la serie, llamada *grasa*, porque entre sus derivados están incluídos los ácidos alcoholes, y ésteres que existen o constituyen la naturaleza química de muchas grasas.

929. Estado en la naturaleza.—Según Boussingault, existe constantemente en la atmósfera en pequeña cantidad (página 221); se desprende en gran cantidad en las minas de carbón de piedra *(grisú)*; en los pozos petrolíferos mezclado con otros hidrocarburos; en algunas comarcas constituye fuentes o manantiales inflamables; se halla en las aguas cenagosas estancadas,

procedente de la putrefacción de substancias vegetales y animales que en ellas se encuentran.

930. Propiedades.—Es gaseoso; se liquida difícilmente a 300 atmósferas y —20°; su temperatura crítica es —81°,8; su presión crítica 54,9 atmósferas; hierve a —164° y se solidifica hacia —186°; incoloro, sin olor ni sabor, su densidad, 0,559, y referida al hidrógeno 8; muy poco soluble en agua. Se descompone al rojo en hidrógeno, acetileno, etano, etc.; arde con llama poco luminosa; no sirve para la respiración, pero no es deletéreo, pudiéndosele respirar mezclado con algo de oxígeno; el cloro no actúa sobre él en la obscuridad, pero expuesta la mezcla de los dos gases a los rayos solares, reaccionan violentamente, formándose los siguientes derivados por sustitución:

CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
carburo tetrahídrico.	cloruro de metilo.	cloruro de metileno.	cloroformo.	tetracloruro de carbono.

El yodo le ataca difícilmente; el oxígeno puro o del aire, a la temperatura ordinaria, no le altera, pero introduciendo en la mezcla un cuerpo en ignición o haciendo saltar en ella chispas eléctricas, detona 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 de 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. 73, pág. 218) ha disminuído considerablemente el número de estos accidentes, cuya producción es siempre debida a descuidos lamentables.

El cloruro de carbonilo, $COCl_2$, (**410**) transforma al formeno en ácido clorhídrico y cloruro de acetilo:

$$CH_4 + Cl_2(CO)'' = ClH + CH_3 - COCl.$$

931. Preparación.—Se prepara calcinando el acetato sódico con sosa cáustica o con cal sodada, se forma carbonato sódico y se desprende el carburo tetrahídrico:

$$\underset{\text{acetato sódico.}}{CH_3 - CO_2Na} + NaOH = CO_3Na_2 + \underset{\text{metano.}}{CH_4}$$

La operación se practica colocando en un matraz o en una retorta (fig. 43, pág. 140) una mezcla de acetato sódico fundido y de cal sodada; calentando se desprende el gas, que se recoge en probetas en la cuba hidroneumática.

Un procedimiento muy sencillo consiste en descomponer el carburo de aluminio por el agua:

$$Al_4C_3 + 6H_2O = 2Al_2O_3 + 3CH_4.$$

Se prepara también por síntesis haciendo reaccionar al rojo el ácido sulfhídrico y el bisulfuro de carbono sobre el cobre, o *haciendo pasar una mezcla de* CO o CO_2 e H *sobre níquel* muy dividido, a 250°—300°. El carbono y el hidrógeno se unen a temperatura elevada, llegándose a obtener un 97 por 100 de metano.

932. Aplicaciones.—En algunas localidades se emplea como combustible utilizando el que se desprende del terreno; para el alumbrado con redecillas Aüer y para fuerza motriz; en Pensilvania (E. U.) basta el gas desprendido de un pozo de petróleo para alumbrar más de 3000 viviendas y proporcionar combustible a 700 fábricas metalúrgicas.

933. Parafina.— Fué descubierta en 1829 por Reichembach en las breas procedentes de la destilación de las maderas y otras substancias orgánicas; después se demostró su existencia en los productos que se forman en la destilación de ciertas pizarras bituminosas. Su nombre procede de *parum affinis* (*pocas afinidades*) y se le dió por la resistencia que presenta a formar compuestos definidos.

Es sólida, cristalizable, blanca y translúcida, soluble en el sulfuro de carbono, en el éter y en algunos hidrógenos carbonados líquidos, se halla constituída por una mezcla de hidrocarburos saturados de gran número de átomos de carbono; su punto de fusión varía según la procedencia; oscila entre 21° y 65°; sometida a la destilación deja un residuo menos fusible, destilando una substancia más 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 es una mezcla de varios carburos, entre los que se hallan los de 22, 24 y 26 átomos de carbono

Se la extrae de los aceites pesados del petróleo, de la *ozoquerita* o cera mineral, de las pizarras bituminosas, etc.

Se emplea para fabricar bujías translúcidas, y para que no sean tan fusibles se las adiciona algo de ácido esteárico. En los laboratorios es la utiliza para barnizar los tapones de vidrio esmerilado e impedir que se suelden a los cuellos de los frascos.

934. Petróleos.—Están constituídos por mezclas de hidrocarburos de la serie C_nH_{2n+2} en proporciones variables; contienen pequeñas cantidades de algunos hidrocarburos de las series C_nH_{2n} y C_nH_{2n-2}; con frecuencia suelen contener compuestos sulfurados.

Existen en la naturaleza, abundando mucho en la América del Norte y en el Cáucaso; son conocidos desde muy antigno, pero sus aplicaciones datan sólo del último tercio del siglo XIX, habiendo

adquirido su explotación un desarrollo considerable, y constituyendo actualmente una de las principales fuentes de riqueza y progreso de los países que los poseen o los explotan.

El petróleo bruto es un líquido pardo obscuro con reflejos fluorescentes; rara vez se presenta incoloro o ligeramente amarillento; su densidad oscila entre 0,78 y 0,96. Sometido a destilaciones fraccionadas, se obtienen tres clases de productos; los llamados *aceites ligeros*, que destilan antes de los 150°; los *aceites minerales* o de lámpara, que lo hacen entre 150° y 300°, y los *aceites pesados*, entre 300° y 400°.

Los aceites ligeros, a su vez, se fraccionan en varios productos, como el *éter de petróleo*, que destila entre 40° y 70°; la *gasolina*, que lo hace entre 70° y 90°; la *bencina de petróleo*, entre 80° y 110°; la *ligroína* o esencia de petróleo, entre 80° y 120°, y la *esencia de trementina artificial*, entre 120° y 150°.

El *aceite mineral* (fotógeno, keróseno) debe ser incoloro, de olor empireumático no desagradable, y no debe inflamarse por debajo de los 35° al aproximar o introducir en él una cerilla encendida.

De los aceites pesados se separan la *vaselina* y la *parafina*. La *vaselina*, que se descolora con negro animal cuando resulta muy obscura, es blanda, grasienta; su densidad 0,84, y se funde a 35°. Se emplea en farmacia en sustitución de ciertas grasas sólidas, en perfumería y como lubrificante.

El origen de los petróleos, que se extraen de perforaciones hechas en el suelo hasta 600 metros de profundidad, se creyó que era debido a la acción del agua sobre carburos metálicos existentes en el interior de la tierra, pero parece hoy mucho más verosímil, por razones a la vez químicas y geológicas, que su origen sea debido a la destilación de grasas de origen vegetal o animal a altas temperaturas y fuertes presiones.

En ciertos pozos petrolíferos de los Estados Unidos, parece que se desprende hasta 1 % de *Helio* (**272**) el que separado de los hidrocarburos, se ha intentado utilizar para sustituir al H en los globos y dirigibles.

935. Hidrocarburos etilénicos.—C_nH_{2n}.—Estos hidrocarburos se diferencian de los anteriores en que poseen dos átomos menos de hidrógeno; no son, pues, *combinaciones saturadas*, y en ellos se admite que dos átomos de carbono contiguos cambian entre sí dos de sus valencias; esta unión se llama *enlace eténico*. La doble unión, sin embargo, no indica una unión más sólida entre los dos átomos enlazados, pues a causa del cambio de dirección que han sufrido las valencias, estas se hallan en un estado de tensión, de la que resulta más débil el eténico que el sim-

ple enlace, y cuando por acciones químicas la molécula se divide, lo hace precisamente por el enlace etilénico.

Las isomerías que estos hidrocarburos presentan son las mismas que en la serie anterior, más las que resultan de la posición del doble enlace en la molécula.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \qquad CH_3 > CH - CH_3$$
$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 \qquad CH_3$$
$$CH_3 - CH = CH - CH_3 \qquad CH_3 > C = CH_2$$
$$CH_3$$

La mayor parte de los hidrocarburos de esta serie son productos sintéticos.

936. Nomenclatura.—Los nombres de estos cuerpos se forman sustituyendo la terminación *ano* de los saturados por *eno*. La numeración de los átomos de carbono en las cadenas normales empieza por el extremo más próximo al doble enlace; en las ramificadas es la indicada anteriormente.

937. Propiedades.—Las físicas son muy análogas a las de los hidrocarburos saturados, y varían igualmente con el número de átomos de carbono de que constan.

Las propiedades químicas son bastante diferentes y, en general, se caracterizan por dar derivados de *adición*.

Se unen a dos átomos de H, Cl, Br o I, dando *carburos saturados o sus derivados bihalogenados:*

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad C_2H_5 - CH = CH_2 + Cl_2 = C_2H_5 - CHCl - CH_2Cl$$

Se combinan con los hidrácidos, *dando derivados monohalogenados* de los carburos de la serie anterior:

$$CH_2 : CH - CH_3 + HCl = CH_3 - CHCl - CH_3.$$

En general, el halógeno se fija sobre el carbono menos hidrogenado.

Una oxidación débil los transforma en *dialcoles*

$$CH_2 : CH_2 + O + H_2O = CH_2OH - CH_2OH$$

una oxidación enérgica divide la molécula por el doble enlace, formando ácidos de menor número de átomos de carbono.

Se unen con el SO_4H_2, dando productos de adición:

$$CH_2 : CH_2 + H_2SO_4 = CH_3 - CH_2SO_4H.$$

En presencia de ciertos cuerpos, como el ácido sulfúrico diluído, el cloruro de cinc, etc., se polimerizan con facilidad.

938. Preparación.—1.° Deshidratando los alcoholes por medio del ácido sulfúrico, el cloruro de cinc o el anhidrido fosfórico:

$$C_2H_5OH = H_2O + C_2H_4.$$

2.° Tratando los derivados monohalogenados de los carburos saturados por la potasa en solución *alcohólica:*

$$CH_3 - CH_2 - CH_2I + KOH = KI + H_2O + CH_3 - CH = CH_2.$$

5.° Por la acción del Zn o del Na sobre los derivados dihalogenados:

$$CH_2Br - CH_2Br + Zn = ZnBr_2 + CH_2 = CH_2.$$

4.° Por electrolisis de las sales de los ácidos bibásicos:

$$\begin{matrix} CH_2 - CO_2K \\ | \\ CH_2 - CO_2K \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2KHCO_3 + H_2$$

ETILENO *o eteno.*— $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$

939. Historia, sinonimia y estado en la naturaleza. — Este cuerpo, primer término conocido de esta serie de hidrocarburos fué descubierto en 1795 por cuatro químicos holandeses, que le dieron el nombre de *gas oleificante,* atendiendo al aspecto de su cloruro; después ha sido estudiado por Berthollet, Saussure, Faraday, Berthelot, Melsens, etc. Se le conoce con los nombres de *hidrógeno bicarbonado, bicarburo de hidrógeno, carburo dihídrico, deutena eterina* y otros. Se desprende en las comarcas donde existe petróleo.

940. Propiedades.—Es un gas que se liquida a —110°, se solidifica a —160° y hierve a —105°, incoloro, de olor empireumático etéreo cuando no está puro, y a pescado fresco cuando lo está; su densidad 0,98 y 14 respecto al hidrógeno, muy poco soluble en agua y algo en el alcohol y en el éter; el calor le descompone en carbono, metano, acetileno y otros carburos más complejos; también se descompone por la electricidad.

Como todos los de esta serie, es un cuerpo divalente; es endotérmico, absorbiendo 15,4 calorías al formarse a partir de sus elementos, arde con llama muy brillante y no sirve para la respiración. El hidrógeno se combina cuantitativamente a 300° con el etileno en presencia del Ni dividido dando etano; mezclado con el doble de su volumen de cloro, arde a temperatura elevada, produciendo ácido clorhídrico y depositándose carbón; a la luz difusa el cloro se combina integralmente con este cuerpo, volumen a

volumen, formando un líquido oleaginoso llamado *líquido de los holandeses* o *bicloruro de etileno* ($C_2H_4Cl_2$), sobre el que continuando la acción del cloro puede perder todo su hidrógeno, dando varios derivados clorados, de los que el último (C_2Cl_6) es el *sexquicloruro de carbono* (**132**); el bromo y el yodo actúan de la misma manera que el cloro, formando *bibromuro* ($C_2H_4Br_2$) y *biyoduro* de etileno ($C_2H_4I_2$), el oxígeno quema a este gas produciendo agua y anhidrido carbónico con detonación; los hidrácidos y el ácido sulfúrico actúan sobre él como sobre todo los de esta serie.

941. Preparación. — Se produce en varias circunstancias, sobre todo en la destilación seca de muchos cuerpos (carbón de piedra, grasas, resinas, maderas, tejidos animales, etc.); se prepara en los laboratorios por la acción del ácido sulfúrico de 66° sobre el alcohol vínico; esta reacción se verifica en dos fases: en la primera se forma el éster ácido, que luego se descompone en el ácido y en el hidrocarburo.

$$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + C_2H_5OH = SO_2 < \begin{matrix} OH \\ O\,C_2H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

$$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ O\,C_2H_5 \end{matrix} = SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + C_2H_4.$$

La operación se practica mezclando con precaución el ácido sulfúrico con el alcohol, poniendo la mezcla en un matraz A (fig. 42, página 138), que comunica con un frasco lavador B, que contiene lejía de sosa cáustica, para retener el anhídrido sulfuroso que se produce, y aquél, con la cuba hidroneumática, en la que se recoge el gas en probetas C. Para operar a menor temperatura y tener un desprendimiento gaseoso más regular, se añade a la mezcla sulfato alumínico anhidro.

Se le ha obtenido también sintéticamente por varios procedimientos, uno de los cuales consiste en combinar volúmenes iguales de hidrógeno y de acetileno (Berthelot): $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$.

942. Aplicaciones. — El etileno en estado de pureza tiene importancia, porque se le emplea para sintetizar varias substancias orgánicas; mezclado con otros cuerpos, constituye el *gas del alumbrado*, cuyas aplicaciones, como agente de iluminación y de calefacción son tan importantes.

Durante la guerra europea de 1914, el etileno fué utilizado para fabricar uno de los *gases asfixiantes* más terribles, cual es el denominado *yperita*, usado por primera vez por los alemanes en el ataque de Iprés en Julio de 1917; este compuesto, *sulfuro de etilo diclorado* $S < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2Cl \\ CH_2 \cdot CH_2Cl \end{matrix}$ fué preparado posteriormente y en cantidades enor-

mes por los químicos franceses, absorbiendo, bajo presión, el *eteno* por el bicloruro de azufre en el seno del tetracloruro de carbono, no sin haber ocasionado gravísimos accidentes a varios químicos y obreros empleados en su fabricación; la *yperita* es un cuerpo líquido, cuyos vapores, sumamente tóxicos (aunque no tanto como las del fósgeno (**440**), o el cianhídrico (**478**); son, además, terriblemente *vexicantes*, atacando a toda la piel si no está protegida por pomadas de aceite de linaza y cloruro de cal y son de una acción sumamente persistente, pues subsisten largo tiempo, impregnando el suelo sobre que han sido lanzados alguna vez; son, además, *lacrimógenos* en alto grado, y por todo esto, su aparición en la guerra constituye una de las lamentables fechas en que la química se ha puesto al servicio de la destrucción en lugar de procurar el bienestar del hombre.

Gas del alumbrado.—Está formado por diversos carburos de hidrógeno y otras substancias, en cuya mezcla se pueden distinguir tres clases de cuerpos.

1.° Cuerpos iluminantes: *acetileno*, *etileno*, *propileno*, *butileno*, *bencina*, *estiroleno*, *naftalina*, *acetil-naftalina*.

2.° Cuerpos poco iluminantes pero combustibles: *hidrógeno*, *óxido de carbono* y *carburo tetrahídrico*.

3.° Cuerpos que impurifican el gas del alumbrado: *nitrógeno*, *amoníaco*, *anhídrido carbónico*, *cianógeno*, *sulfuro de cianógeno*, *gas sulfhídrico*, *sulfuros de carbono y carburos de hidrógeno sulfurados*.

Se prepara por destilación seca del carbón de piedra y de otras substancias, como resinas, grasas, maderas, etc.; se practica en retortas cilíndricas de barro refractario, a cuyas bocas hay ajustadas armaduras de hierro, de las que arrancan tubos que dan salida a los productos de la destilación; es necesario purificar éstos, a fin de que el gas del alumbrado tenga las condiciones apropiadas para sus aplicaciones. Su purificación consiste en separar gran parte de las substancias condensables y solubles, tales como las breas y carburos líquidos. el vapor de agua, los compuestos amoniacales, etc., y se consigue por medios físicos, como el entriamiento, 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 mezcla de óxido férrico hidratado, sulfato cálcico y serrín de madera, que tiene por objeto dividir aquellos cuerpos, en los que el gas deja los productos amoniacales que aún puede contener, que se transforman en sulfato amónico y gas sulfhídrico, que forma sulfuro de hierro. Desde estas cajas marcha el gas al gasómetro, para ser distribuído por medio de tubos a los mecheros en que ha de quemarse. Dentro de las retortas queda como resíduo *el cok*, además, por la elevada temperatura que adquieren aquellas, se descomponen en parte los compuestos hidrocarbonados que se desprenden de las hullas, depositándose el carbono formando costras que llegan a ser bastante gruesas y que constituyen el carbón de retortas (pág. 506).

943. Hidrocarburos de fórmula $C_n H_{2n-2}$.—Son car-

buros no saturados, diferenciándose de los metánicos en poseer cuatro átomos de hidrógeno menos; las cuatro valencias no saturadas pueden corresponder a dos átomos de carbono contiguos, y entonces en su constitución entra el grupo — C≡C — llamado *enlace triple*, *acetilénico* o *etínico*, mucho menos estable que el etilénico por las mismas razones; o pueden estar distribuídas en forma de dos enlaces etilénicos. De aquí que a la fórmula general $C_n H_{2n-2}$ correspondan dos series de hidrocarburos:

$$R - C \equiv C - R' \qquad R - CH = CH - R' - CH = CH - R''$$

c. acetilénicos o de terminación en *ino*. c. alénicos o de terminación en *di-eno*.

La serie más importante es la de los *acetilénicos*.

914. Propiedades.—Las físicas son análogas a las de los carburos anteriores, siendo función del número de átomos de carbono.

Dan derivados de *adición* con el hidrógeno y los halógenos, transformándose en carburos eténicos, en saturados, o en derivados halogenados de los mismos.

$$C_2H + H_2 = C_2H_4 \qquad C_2H_2 + Br_2 = C_2H_2Br_2.$$
$$C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6 \qquad C_2H_2 + 2Br_2 = C_2H_2Br_4.$$

Igualmente reaccionan con los hidrácidos.

Se combinan con el agua por la acción de agentes de hidratación dando aldehidos o cetonas.

$$C_2H_5 - C \equiv C - CH_3 + H_2O = CH_3 - CH_2 - CO - CH_3$$
$$CH_3 - C \equiv CH + H_2O = CH_3 - CH_2 - CHO.$$

Los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono acetilénicos, presentan la propiedad de poder ser reemplazados por los metales y dar con facilidad combinaciones de esta naturaleza con la solución amoniacal de cloruro cuproso y con la alcohólica de nitrato de plata; las primeras son pardo rojizas, las segundas blanco amarillentas; se descomponen por la acción de los ácidos y son explosivas. Un reactivo muy práctico para reconocer y absorber estos hidrocarburos, es el propuesto por F. Lavilla, compuesto de una disolución de SO_4Cu, saturada de ClNa, calentada y adiccionada de SO_3HNa hasta descoloración completa.

No todos los homólogos del acetileno, C_2H_2 primer término de la serie, dan derivados metálicos, pues al pasar a los términos superiores, sustituyendo sucesivamente átomos de H por grupos CH'_3, puede verificarse la sustitución sólo a un lado del triple enlace o a los dos. En el primer caso, queda siempre hidrógeno acetilénico reemplazable por los metales, y los hidrocarburos resultantes se llaman *acetilénicos*

verdaderos $R-C\equiv CH$. En el segundo, todo el H unido al grupo $-C\equiv C-$ ha desaparecido, y con él la propiedad de dar derivados metálicos; los carburos de esta naturaleza se llaman *bisustituidos* $R-C\equiv C-R'$.

945. Preparación.—1.° Por destilación de muchas substancias orgánicas.—2.° Por la acción de la potasa *alcohólica* sobre las combinaciones bihalogenadas de los carburos saturados o sobre las monohalogenadas de los etilénicos.

$$CH_3-CH_2-CHBr_2+2KOH=2KBr+2H_2O+CH_3-C\equiv CH.$$

946. Acetileno o *etino*.—C_2H_2 o $HC\equiv CH$. Sospechada su existencia en 1863 por E. Davy; aislado y estudiado por Berthelot en 1863; es gaseoso, incoloro, de olor desagradable, su densidad 0,9, algo soluble en agua, el calor le polimeriza dando la bencina, el estiroleno, la naftalina, etc.; arde con llama brillante fuliginosa; no sirve para la respiración; el hidrógeno se combina con él y le transforma en etileno; para ello no hay más que calentar en una probeta encorvada una mezcla de los dos gases; con el cloro detona aún a la luz difusa; con el oxígeno forma mezcla detonante por el calor o la chispa eléctrica; con el nitrógeno forma ácido cianhídrico bajo la influencia de la electricidad; da derivados por sustitución con algunos metales, con el cloruro cuproso amoniacal da precipitado *rojo* característico, los álcalis le transforman en acetatos, es endotérmico y al formarse absorbe 61 calorías, siendo un ejemplo notable de la combinación directa de dos cuerpos con absorción grande de calor; 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 prepara por combustión incompleta del gas del alumbrado; por síntesis directa, uniendo el carbono y el hidrógeno mediante la chispa eléctrica $2C+H_2=C_2H_2$; por la acción del agua sobre el carburo cálcico.

$$C_2Ca+2H_2O=C_2H_2+Ca(OH)_2.$$

El acetileno se utiliza con gran éxito como agente de iluminación; ardiendo en atmósfera de oxígeno, en el soplete oxiacetilénico para la soldadura autógena del hierro, otros metales y aleaciones, así como para el corte de los mismos, por la alta temperatura que produce en estas condiciones (2800° a 3000°); se transporta fácilmente con uno u otro fin, en vasijas resistentes, aprovechando su gran solubilidad en la acetona bajo presión. Se ha utilizado

también para preparar hidrógeno en grandes cantidades, descomponiendo este gas a presión por descargas eléctricas (pág. 308), juntamente con la preparación del negro de humo.

DERIVADOS HALOGENADOS DE LOS HIDROCARBUROS

947. Son aquellos compuestos que derivan de los hidrocarburos por sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de halógeno.

Algunos son gaseosos, la mayor parte líquidos y los términos superiores, sólidos, lo mismo que los que tienen muchos átomos de halógeno. El punto de ebullición de compuestos semejantes aumenta con el peso atómico del halógeno que lo forma. Son líquidos más densos que el agua, poco solubles en ella y solubles en alcohol, éter y ácido acético.

El halógeno *no está en forma de ión*, así es que no dan precipitado con el nitrato de plata. Entran con facilidad en reacción, y el halógeno puede ser sustituído por radicales diferentes. El hidrógeno los transforma en hidrocarburos.

948. Preparación.—Además de los procedimientos indicados al hablar de las propiedades de los hidrocarburos, estos cuerpos se preparan también a partir de los alcoholes.

1.° Por la acción de los hidrácidos:

$$CH_3OH + HCl = H_2O + CH_3Cl$$

Esta reacción es reversible; de aquí que para tener buen rendimiento hay que operar o bien en presencia de un gran exceso de ácido, o de cuerpos deshidratantes.

2.° Haciendo reaccionar los alcoholes con los compuestos halogenados del fósforo.

$$3C_2H_5OH + PCl_3 = P(OH)_3 + 3C_2H_5Cl.$$

En la preparación de los derivados bromados y yodados basta hacer actuar el halógeno y el fósforo sobre el alcohol.

949. Metano monoclorado (*cloruro de metilo*).—CH_3Cl.—Es gaseoso, incoloro, de olor etéreo, de sabor azucarado, algo soluble en agua y muy soluble en alcohol; arde con llama blanca algo verdosa. Se prepara tratando el alcohol metílico por sal común y ácido sulfúrico; en la industria le preparan descomponiendo por el calor el clorhidrato de trimetilamina. Es importante por sí y por sus derivados clorados, de los que el más interesante es el *cloroformo*.

Se emplea liquidado para producir por su evaporación descensos

de temperatura que se utilizan en algunas operaciones químicas y en la conservación de substancias alimenticias; en la fabricación de *anilinas*, y en Medicina como anestésico local.

950. Etano monoclorado (*cloruro de etilo*).—C_2H_5Cl.—Es líquido, incoloro, de olor penetrante, su densidad 0,9 , poco soluble en agua, hierve a + 12°. Se prepara tratando el alcohol por ácido clorhídrico o por una mezcla de sal común y ácido sulfúrico No se le puede conservar sino en tubos cerrados a la lámpara.

CLOROFORMO.—$CHCl_3$.

951. Historia y sinonimia.—Fué descubierto casi al mismo tiempo (1831) por Liebig, Soubeiran y Gathrie. En un principio creyó Liebig era un compuesto de cloro y carbono, y le dió el nombre de *percloruro de carbono;* el de *cloroformo* se lo dió Dumas (1835), porque tratado por la potasa, da cloruro y formiato potásicos. Ha recibido además los de *metano triclorado, éter metil-clorhídrico biclorado, tricloruro de formilo* y otros.

952. Propiedades.—Es líquido, muy movible, incoloro, de olor etéreo agradable, de sabor dulce y fresco; su densidad 1,52; muy poco soluble en agua y muy soluble en el alcohol y en el éter; él, a su vez, es disolvente de muchos cuerpos, como el bromo, el yodo, las grasas, las resinas, etc.; se solidifica a —70°; hierve a 61°, y su vapor se descompone al rojo en cloro, ácido clorhídrico, cloruro de carbono y otros productos inflamables, dejando resíduo de carbón; es poco inflamable; si se impregna una mecha de algodón con cloroformo, arde con llama verdosa y fuliginosa, desprendiendo gas clorhídrico; respirando su vapor, obra como anestésico, produciendo muy pronto la insensibilidad, y si se le rospira en gran cantidad, determina rápidamente la muerte por parálisis del corazón. El cloroformo puro se altera fácilmente en el aire, y por la acción de la luz, transformándose en ácido clorhídrico y cloruro de carbonilo (**140**); es más estable cuando contiene un poco de alcohol, que es como debe emplearse el que se usa como anestésico en las operaciones quirúrgicas.

El hidrógeno naciente le transforma en cloruro de metileno, el cloro, en tetracloruro de carbono; el potasio y el cobre muy dividido actúan sobre el vapor de cloroformo, produciendo acetileno:

$$2CHCl_3 + 6Na = 6NaCl + C_2H_2$$

la potasa disuelta en alcohol le transforma en cloruro y formiato potásico, separándose agua:

$$CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + H - CO_2K + 2H_2O$$

Calentado con anilina y potasa alcohólica desprende un olor muy desagradable de isonitrilo o carbilamina:

$$\underset{\text{anilina.}}{C_6H_5NH_2} + CHCl_3 + {}_3KOH = 3KCl + 3H_2O + \underset{\text{carbilamina.}}{C_6H_5 - N \equiv C}$$

Reduce al líquido Fehling.

953. Preparación.—Este cuerpo se produce en gran número de reacciones, como, por ejemplo, en la acción del cloro sobre el gas de los pantanos o sobre el cloruro de metileno; por la de los álcalis sobre el cloral o sobre el ácido tricloracético;

$$\underset{\text{(cloral).}}{CCl_3 - COH} + NaOH = HCO.ONa + CHCl_3$$

por la de los hipocloritos sobre el alcohol, acetona, etc.; para prepararle utilizando la última acción, se somete a la destilación en un alambique o en otro aparato destilatorio 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 aquéllas, y la inferior, constituída por cloroformo impuro, se purifica, agitándole con ácido sulfúrico hasta que éste no se obscurezca; se le lava después con carbonato potásico, se le deseca y destila en baño de maría sobre cloruro cálcico. Para explicar la formación del cloroformo en esta preparación se admite que el cloro del cloruro de cal transforma al alcohol en aldehido primero y luego en cloral, y éste, por la cal, se desdobla en formiato cálcico y cloroformo del modo siguiente:

$$\underset{\text{alcohol.}}{2C_2H_5OH} + Ca(ClO)_2 = Cl_2Ca + 2H_2O + \underset{\text{aldehido.}}{2CH_3.COH} \quad (1)$$

$$CH_3COH + 3Ca(ClO)_2 = 3Ca(OH)_2 + \underset{\text{Cloral.}}{CCl_3.COH} \quad (2)$$

$$\underset{\text{aldehido triclorado.}}{2CCl_3.COH} + Ca(OH)_2 = \underset{\text{formiato cálcico.}}{(H.COO)_2Ca} + 2CHCl_3 \quad (3)$$

954. Aplicaciones.—En Química se emplea como disolvente; es el anestésico más empleado en Cirugía para las operaciones quirúrgicas; impide las fermentaciones producidas por seres dotados de vida, pero no las originadas por fermentos químicos; sirve para preparar algunos compuestos aromáticos.

955. Iodoformo.—CHI_3.—Sólido, cristalino, amarillo, de olor muy desagradable; insoluble en el agua; soluble en alcohol, éter y sulfuro de carbono; fusible y fácilmente sublimable.

El calor lo descompone fácilmente; el ácido nítrico deja yodo en libertad; la potasa da yoduro y formiato.

Se prepara por la acción del yodo sobre el alcohol en líquido alcalino por un álcali o un carbonato alcalino. También se obtiene por electrolisis de una disolución de carbonato y yoduros alcalinos en una mezcla de agua y alcohol. Se usa en Medicina como antiséptico.

956. Otros derivados halogenados.—Se conocen una multitud, como el *bromoformo* $CHBr_3$ y otros menos importantes; se emplean algunos, como los di, tri y tetracloroetileno ($Cl_2C_2H_2$, Cl_3C_2H, Cl_4C_2), el tetra, penta y exacloro etanos ($Cl_4C_4H_4$, Cl_5C_2H), etcétera, como disolventes de las grasas, resinas y acetatos de celulosa, por no ser inflamables ni formar mezclas explosivas con el aire.

ALCOHOLES

957. Historia.—La palabra *alcohol* la emplearon los árabes para designar la substancia líquida y volátil que obtenían por la destilación del vino; habiendo visto que otros cuerpos conocidos hacía tiempo, o descubiertos en este siglo, presentaban caracteres físicos, y sobre todo químicos, por los cuales se les podía referir al alcohol, les dieron el nombre genérico de *alcoholes*, estableciéndose por Dumas y Peligot (1834) la *función alcohólica* que ha adquirido grandísima importancia por los trabajos de Wurtz, Berthelot, Kolbe, Buttlerow, Friedel y otros.

958. Definición y clasificación de los alcoholes. Son cuerpos neutros compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno, que, reaccionando con los ácidos, forman ésteres *(eterificación)*, separándose una o más moléculas de agua.

Se derivan de los hidrocarburos por sustitución de uno o más átomos del hidrógeno de éstos, por una o más moléculas de hidroxilo. Se llaman saturados los que se derivan de los hidrocarburos metánicos, como el *alcohol metílico*, y no saturados los que proceden de un hidrocarburo no saturado, como el *alcohol alílico*.

Se dividen en *monodínamos* y *polidínamos*. Son monodínamos los que proceden de sustituir un solo átomo de hidrógeno del hidrocarburo por un solo hidroxilo. Estos alcoholes se eterifican con una sola molécula de un ácido monobásico; por eso se les llama también *monoácidos*. Son *polidínamos* los que proceden de sustituir dos o más átomos de hidrógeno del hidrocarburo por dos o más hidroxilos. Necesitan para eterificarse tantas moléculas de un ácido monobásico (o la cantidad equivalente de uno polibásico) cuantos son los hidroxilos que contienen; por eso se les llaman también *poliácidos*. Se subdividen en *didínamos* (glicoles),

tridínamos (glicerinas), *tetradínamos* (eritritas), *pentadínamos*, etcétera.

959 Nomenclatura.—Se designan estos cuerpos dando al nombre del hidrocarburo correspondiente la terminación *ol: metanol, etanol*, etc. y si presentan la función *repetida o múltiple* la terminación *diol, triol*, etc., según los grupos funcionales que posea.

960. Alcoholes monobásicos saturados.—$C_n H_{2n+1} OH$.—Algunos se hallan en la naturaleza en forma de ésteres de ácidos orgánicos, en las esencias, ceras, etc.

961. Constitución e isomerías.—El hidroxilo que reemplaza al hidrógeno de un hidrocarburo no puede ocupar más que tres posiciones distintas, por complicada que sea la molécula de aquél. Puede reemplazar un átomo de hidrógeno de uno de los tres grupos siguientes: $-CH_3$, $=CH_2$ y $\equiv CH$, originándose las sustituciones siguientes: $-CH_2.OH$; $=CH.OH$ y $\equiv C.OH$.

Serán alcoholes *primarios* los que contienen en su molécula el grupo $-CH_2.OH$; *secundarios*, los que contienen el $=CH.OH$, y *terciarios*, los que contienen el $\equiv C.OH$. Estas tres clases de alcoholes se diferencian, no sólo por sus constantes físicas, (densidad, punto de ebullición, de fusión, etc.), sino por sus caracteres químicos; así, por ejemplo, los *primarios* dan por oxidación un *aldehido* y un *ácido* del mismo número de átomos de carbono:

$$R - CH_2OH + O = H_2O + R - CHO \quad R - CHO + O = R - CO_2H;$$

los *secundarios* dan cetonas:

$$R - CH.OH - R + O = R - CO - R + H_2O$$

el grupo $>CO$, no pudiéndose transformar en $-CO_2H$, una nueva oxidación determina la rotura de la molécula, transformándose en ácidos los dos radicales separados; y en los *terciarios* $(R)_3 \equiv C.OH$, no pudiéndose fijar oxígeno sobre el grupo $\equiv C.OH$, una oxidación da inmediatamente cuerpos de menor número de átomos de carbono.

Haciendo pasar vapores de los alcoholes sobre cobre reducido calentado a 300°, los *primarios* dan aldehído, los *secundarios* se transforman en acetonas y los *terciarios* en carburos etilénicos. (Sabatier y Sanderens).

Las isomerías de estos cuerpos dependen de las que presente el carburo de que se derivan y de la posición del OH en la molécula.

962. Propiedades.—Los primeros términos son líquidos, cuyo punto de ebullición, en los normales, aumenta unos 20° de un término a otro de la serie; los primarios son los que tienen el

punto de ebullición más elevado, y los terciarios el más bajo. Estos funden a mayor temperatura que sus isómeros.

Los primeros términos son de olor agradable y solubles en agua; los más elevados son aceitosos, de olor desagradable y poco solubles. Los términos superiores son sólidos, y destilados a la presión ordinaria se disocian en agua y carburo etilénico. Su densidad es siempre menor que la del agua.

El cloro actúa sobre los alcoholes como oxidante, no dando productos de sustitución. En forma de PCl_3 reemplaza al OH, dando derivados monohalogenados de los hidrocarburos (**948**).

Los *metales alcalinos* actúan enérgicamente sobre los alcoholes, sustituyendo al hidrógeno del hidroxilo que se desprende; los compuestos resultantes reciben los nombres de *metilatos*, *etilatos*, etcétera, y en general alcoholatos, del metal.

Cuando sobre los alcoholes actúa un cuerpo deshidratante separa de ellos una o más moléculas de agua, transformándoles en éteres oxidos o en los hidrocarburos etilénicos correspondientes.

1.° $\underset{\text{alcohol.}}{2C_nH_{2n+1}OH} - H_2O = \underset{\text{éter-óxido.}}{(C_nH_{2n+1})_2O}.$

2.° $\underset{\text{alcohol.}}{C_nH_{2n+1}OH} - H_2O = \underset{\text{hidrocarburo.}}{C_nH_{2n}}.$

Los *oxácidos*, reaccionando sobre los alcoholes, los *eterifican*, es decir, les convierten en los ésteres correspondientes; el radical del alcohol sustituye al hidrógeno ácido, y dicho hidrógeno se une con el hidroxilo del alcohol para formar el agua que se separa.

Cuando el oxácido que actúa sobre el alcohol es polidínamo produce tantos ésteres cuantas son sus dinamicidades, de los que uno es neutro y los demás son ácidos: así por ejemplo, el ácido sulfúrico, didínamo, da un éster neutro y otro ácido:

$$SO_4H_2 + C_2H_5OH = SO_4HC_2H_5 + H_2O$$
$$SO_4H_2 + 2C_2H_5OH = SO_4(C_2H_5)_2 + 2H_2O.$$

963. Preparación.—Hasta que Berthelot y Wurtz idearon los procedimientos sintéticos para preparar los alcoholes no se conocían métodos generales para obtenerlos, resultando unos de la fermentación de ciertas substancias (vínico y amílico); otros, de las destilaciones secas (metílico), etc.

Los procedimientos sintéticos para formar estos cuerpos son varios; de ellos los más principales son los siguientes:

Tratando los cloruros, bromuros, etc., de los radicales alcohólicos (obtenidos por la acción de los halógenos sobre los hidrocar-

buros) por acetato argéntico, se produce cloruro o bromuro de plata y un éster acético; éste con potasa da acetato potásico y el alcohol correspondiente:

1.º $C_n H_{2n+1} Cl + C H_3 - CO_2 Ag = Cl Ag + CH_3 - C O_2 C_n H_{2n+1}$
derivado clorado. acetato de plata. éster acético.

2.º $CH_3 - C O_2 C_n H_{2n+1} + K O H = C H_3 - CO_2 K + C_n H_{2n+1} O H$
éster acético. acetato potásico. alcohol.

Los mismos cloruros, bromuros, etc., tratados por la potasa dan cloruro potásico, y el alcohol se separa:

$$Cl (C_n + H_{2n+1}) + K O H' = ClK + C_n H_{2n+1} (OH)'.$$

Mejor es substituir la potasa por el óxido de plata húmedo (AgOH).

Hidrogenando los aldehidos por cuerpos reductores:

$$C H_3 - C H O + H_2 = C H_3 - C H_2 O H.$$
aldehido. alcohol.

Tratando los amoníacos compuestos (aminas) por ácido nitroso:

$$NH_2 (C_n H_{2n+1})' + NO_2H = 2N + H_2 O + C_n H_{2n+1} OH.$$
amina. alcohol.

Los alcoholes secundarios se preparan:

1.º Por la reducción de las cetonas.

$$CH_3 - CO - CH_3 + H_2 = CH_3 - CH.OH - CH_3.$$

2.º Por la acción de los aldehidos sobre las combinaciones monohalogenadas organomagnésicas.

$$CH_3 - C H O + Mg < \begin{matrix} C_2H_5 \\ Br \end{matrix} = CH_3 - CH < \begin{matrix} OMg\ Br \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 - CH - O\ Mg\ Br \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 - CHOH \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} + Mg < \begin{matrix} Br \\ OH. \end{matrix}$$

Los *terciarios* se preparan por el mismo procedimiento, substituyendo los aldehidos por las cetonas.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + Mg < \begin{matrix} Br \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OMg\ Br \\ CH_3 \end{matrix},$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OMgB^r \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup\ C.OH + Mg. < \begin{matrix} Br \\ OH. \end{matrix}$$

964. Alcohol metílico o *metanol*.—CH_3OH.—Es el primer término de la primera serie. Fué descubierto por Taylor (1812) en los productos líquidos de la destilación seca de la madera; se le llamó primero *espíritu de madera* y después *alcohol de madera*, *hidrato metílico*, *carbinol*, etc. No se encuentra libre en la naturaleza.

Es líquido incoloro, tiene olor etéreo agradable, sabor cáustico, su densidad es 0,814, soluble en agua, en alcohol vínico y en éter, él disuelve al yodo, al fósforo, a los aceites, a las esencias, a las resinas, etc.; hierve a 65° y arde con llama azulada. Los oxidantes le transforman en aldehido metílico y en ácido fórmico.

Se le prepara sometiendo la madera a la destilación seca, separando las breas, redestilando los compuestos líquidos, formados principalmente por alcohol metílico, ácido acético y agua, y recibiendo los productos de la destilación sobre cal y sulfato sódico para que el ácido acético se transforme en acetato cálcico primero y sódico después; los cuerpos no ácidos se condensan en serpentines enfriados y se les rectifica sobre cal viva; se le purifica agitándole con ácido sulfúrico, y a la mezcla después de fría se le adiciona bioxalato potásico, que produce oxalato de metilo, sólido, que se purifica por compresión y que tratado por la potasa da oxalato potásico y alcohol metílico puro. 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 como disolvente de varios alcaloides; para formar barnices, disolviendo en él ciertas resinas, por ser más barato que el espíritu de vino; unido con la *etil-metil-cetona* para *desnaturalizar* el alcohol etílico; y su mayor consumo es para la fabricación de *formol*.

ALCOHOL ETILICO (etanol).—C_2H_5OH

965. Historia y sinonimia.—Se atribuye su descubrimiento a Arnaldo de Villanueva (siglo XIII), pero ya en el siglo XI el alquimista español Albucasis habla del aguardiente como de un cuerpo conocido; la deshidratación del alcohol por la cal viva se debe a Richter y Lowitz; el análisis de este cuerpo a Th. Saussure y Gay-Lussac, y su obtención por síntesis a Berthelot. Se le conoce con los nombres de *espíritu de vino*, *alcohol vínico*, *alcohol común*, o simplemente *alcohol*, *hidrato etílico*, etc.

966. Estado en la naturaleza.—Según Muntz, se produce, y existe libre por esto, por la descomposición de las substancias orgánicas en los mares, en la atmósfera, y es arrastrado por las lluvias, pudiéndose demostrar su presencia en las tierras arables y en las aguas corrientes. Béchamp le ha hallado en el or-

ganismo animal, aun en el de aquellas personas que no han hecho uso de bebidas alcohólicas; existe en la leche de los animales herbíboros y en la orina de los diabéticos.

967. Propiedades físicas.—Es líquido, transparente e incoloro; de olor agradable, de sabor cáustico y picante; su densidad es 0,79 a 15°,5; soluble en agua en todas proporciones, con desarrollo de calor y contracción de volumen, siendo la mayor la correspondiente a 52,3 volúmenes de alcohol y 47,7 de agua a 15°, que da 96,35 volúmenes, lo que prueba que se verifica una combinación química entre ambos cuerpos ($C_2H_6O + 3H_2O$), hecho que explica la dificultad con que se deshidrata para obtenerle absoluto: después del agua es el disolvente más empleado por el gran número de substancias sólidas, líquidas y gaseosas a quienes disuelve, como se ha dicho al estudiar muchos cuerpos; cuando se evaporan algunas de estas disoluciones se forman cristales que contienen una o más moléculas de alcohol de cristalización, como sucede con los cloruros de calcio y manganoso y con el nitrato de magnesio; sometido a un descenso de temperatura de —130°,5 han conseguido solidificarle Wroblewski y Olszewski; es muy volátil, hierve a 78°,5 y su vapor tiene por densidad 1,613; este vapor se descompone haciéndole atravesar por tubos de porcelana al rojo; los productos de esta descomposición son óxido de carbono, hidrógeno, carburo tetrahídrico y etileno, dejando sobre las paredes de aquéllos un residuo de carbono; también le descomponen las chispas eléctricas.

968. Propiedades químicas.—Es combustible, ardiendo 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 simples y compuestos actúan sobre él como se ha dicho en las generalidades de los alcoholes; el cloro le transforma primero en aldehido vínico y después en cloral:

$$C_2H_5OH + Cl_2 = 2HCl + CH_3 - CHO$$
$$CH_3 - CHO + 3Cl_2 = 3HCl + CCl_3 - CHO$$

De manera análoga actúan sobre el alcohol, el bromo y el yodo.

El oxígeno puro o el del aire no actúan sobre el alcohol a la temperatura ordinaria, a no ser en presencia del platino dividido o en alambre, que verifica su combustión lenta, formándose, entre otros productos, aldehido y ácido acético. Colocando una espiral de alambre de platino sobre la mecha de una lámpara de alcohol y encendida ésta, el platino se pone incandescendente, apagando

entonces con cuidado la llama, la espiral continúa roja (*lámpara sin llama* de Dœbereiner), debido a la combustión lenta del vapor de alcohol que se desprende de la mecha, en contacto del metal caliente y el oxígeno del aire. Esta misma oxidación se produce por un vegetal microscópico (el *micoderna aceti)* que se desarrolla en la superficie de los líquidos alcohólicos, porque es *aerobio*, y produce la *fermentación acética*.

A temperatura elevada el oxígeno quema rápidamente el carbono e hidrógeno del alcohol, produciendo anhidrido carbónico y agua. De manera análoga actúan sobre él algunos oxidantes enérgicos, como el ácido nítrico fumante, que concluye por transformarle en ácido oxálico.

Los metales alcalinos forman con él los compuestos llamados *etilatos*, con desprendimianto de hidrógeno; los cuerpos deshidratantes separan agua del alcohol, transformándoleen éter vínico o en etileno; loe ácidos enérgicos le eterifican, formando los estéres etílicos correspondientes.

969. Obtención.—De los diferentes medios que pueden emplearse para formar los alcoholes, el que se utiliza hoy casi exclusivamente para obtener el alcohol etílico, es la fermentación de líquidos que contengan glucosa u otro azúcar, como el de caña; pero éste tiene que ser *invertido* previamente, es decir, transformado en una mezcla de glucosas, inversión que se atribuye a un fermento soluble (*invertasa*), segregado por la *levadura*, a que se debe la fermentación *alcohólica* de las glucosas, en virtud de la cual se transforman éstas en alcohol y otros productos. Sometiendo después dichos líquidos a la destilación, se separa aquél, acompañado de cantidades variables de agua, constituyendo los *aguardientes* cuando no contienen más de 40 a 50 % de alcohol; estos líquidos redestilados (*rectificados*) van perdiendo agua y aumentando en riqueza alcohólica hasta un 80 a 90 %, constituyendo el llamado *espíritu de vino*, aunque no proceda de éste; por nuevas rectificaciones en aparatos destilatorios perfeccionados, se puede llegar a obtener alcoholes que marquen hasta un 98 %; pero no es posible conseguir por estos medios la separación completa del agua para obtener el alcohol *anhidro o absolnto*, siendo necesario acudir a 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 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 se transforme en hidróxido sódico, obteniéndose por destilación un alcohol absolutamente *anhidro*.

Se reconoce que lo es por el sulfato cúprico seco y blanco, que no toma color azul con el alcohol, a no ser que contenga agua, aunque sea en cantidad muy pequeña; adicionándole bencina no se enturbia si es anhidro, y sí cuando contiene agua; tratado por el alcoholato de barita se enturbia inmediatamente, aunque contenga cantidades insignificantes de agua.

Crismer ha dado un procedimiento sencillo para investigar y dosar pequeñas cantidades de agua en el alcohol, fundándose en la variación de la *temperatura crítica de disolución* (1) de volúmenes iguales de alcohol y de petróleo por la influencia del agua. Dicha constante es para el alcohol absoluto 15°, para un alcohol con 0,14 por % de agua es de 17,50 y si la cantidad de agua es de 1,01 %, se eleva a 30,9°.

Síntesis del alcohol vínico—Este alcohol puede obtenerse por síntesis. Ya se ha dicho (**946**) que por la influencia del arco voltaico 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 (**942**), que es absorbido por el ácido sulfúrico, formándose *ácido etilsulfúrico;* éste, diluido en 10 veces su peso de agua e hirviendo, se desdobla en ácido sulfúrico y alcohol:

$$C_2 + H_2 = C_2H_2;\ C_2H_2 + H_2 = C_2H_4;\ C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5SO_4H;$$
$$C_2H_5SO_4H + H_2O = H_2SO_4 + C_2H_5OH.$$

También se le sintetiza tratando el etileno por ácido clorhídrico o yodhídrico para formar el etano monoclorado o monoyodado, que por el acetato potásico se convierten en éster acético, y éste con la potasa da acetato potásico y alcohol.

970. Aplicaciones.—En los laboratorios es muy usado como disolvente algunas veces anhidro, pero más el de 80° a 96°; en Farmacia y en Medicina también es muy empleado el de diversas concentraciones; conocido es de todos el consumo que se hace de los aguardientes y del espíritu de vino en muchas artes e industrias y en la economía doméstica; así como para calefacción, alumbrado y fuerza motriz.

971. Productos de la fermentación de los zumos vegetales y de otros líquidos azucarados.— El azúcar que existe en los zumos extraídos de los vegetales y el que resulta de la transformación

(1) *Temperatura crítica de disolución* es la temperatura a la que dos líquidos parcialmente miscibles forman un todo homogéneo.

de las substancias amiláceas por la diastasa u otros agentes, experimenta con facilidad la fermentación alcohólica, debido al fermento específico de ésta. En dicha fermentación el hecho más culminante es el desdoblamiento de la glucosa en alcohol etílico y anhídrido carbónico:

$$\underset{\text{glucosa.}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{alcohol.}}{2C_2H_6O} + \underset{\text{anhídrido carbónico.}}{2CO_2}$$

pero no es ésta la única transformación que tiene lugar: de los experimentos de Pasteur resulta que sólo un 94 % de glucosa se desdobla de aquella manera, empleándose el 6 % restaute en la formación de la glicerina (3,5 %) y ácido sucínico (0,7 %) y en elaborar nuevas células de fermento.

Es fácil producir esta fermentación colocando en un matraz o en frasco de vidrio una disolución al 10 %, añadiendo unos gramos de levadura de cerveza desleída en agua ligeramente tibia y dejando la mezcla en un recinto, cuya temperatura sea de 20° a 25°; muy pronto comienza a desprenderse gran cantidad de gas elevándose la masa: si al frasco o matraz se le ajusta un tubo de desprendimiento, se puede recoger aquel en probetas en la cuba de mercurio, demostrándose que es anhídrido carbónico; en cambio el líquido toma olor vinoso, y sometiéndole a la destilación se puede separar de él el alcohol formado.

La *levadura de cerveza* que produce estas fermentaciones es un hongo microscópico, monocelular, del género *saccharomyces*, formado por células ovoideas, cuyo diámetro es de una centésima de milímetro agrupados en forma de rosario; está constituída por una membrana elástica que envuelve a un contenido granulosoo o liquido y en su composición entran substancias albuminoideas, celulosa y compuestos minerales; cuando se le mezcla con cuerpos que contengan los materiales necesarios para su nutrición, como glucosa, substancias albuminoideas, sales amónicas y fosfatos, se multiplica extraordinariamente.

Los productos de esta fermentación varían según la naturaleza del zumo o del líquido azucarado, en los que existen además de la glucosa otros cuerpos que modifican más o 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*), que está constituído 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* (crémor tártaro), *tartrato cálcico* y *otras sales*.

Cuando este zumo se deja en el aire a unos 25°, comienza por enturbiarse, se produce gran efervescencia, porque se desprende gran cantidad anhídrido carbónico, formándose mucha espuma (*fermentación tumultuosa*); después cesa el desprendimiento rápido de aquel gas y el enturbiamiento disminuye, depositándose en el fondo de las vasijas substancias 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 bien

clarificado, contiene *agua* y diversos productos, de los que unos existían en el mosto y otros proceden de la transformación que éste experimenta; entre los primeros se hallan las *sales minerales* y *orgánicas* que contiene el mosto (en menor cantidad, porque una parte de ellas se deposita 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 consigniente, guarda relación con la de azúcar que tenía el mosto; el *anhídrido carbónico*, que en los vinos llamados espumosos es muy abundante; pequeñas cantidades de *aldehido* y de *ácido acético*, procedente 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* o *pelargónico;* estos éteres, en unión de ciertos aceites esenciales, forman el aroma (*bouquet*) especial de cada vino.

Todo lo concerniente a la fabricación de las diferentes clases de vinos, a sus alteraciones y adulteraciones, es objeto de las obras de Química aplicada.

Sidras.—Son los líquidos 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 fabricarlas lo primero es transformar la cebada en *malta*, haciéndola germinar; al efecto, se la humedece con agua y somete durante algún tiempo a unos 15° con 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 a unos 50°; tricurado el malta después de seco, se le bate o agita bien con agua a 50° o 60° durante unas tres horas, a fin de que la diastasa del malta transforme la fécula en dextrina y en glucosa (*maltosa*), que se disuelve en agua, produciendo un mosto azucarado; éste se cuece con el lúpulo, dejándole después enfriar hasta 15°, para que experimente la fermentación, a 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 a baja temperatura; la cerveza resultante está formada por *agua* en gran cantidad; *alcohol* (2 a 5 por 100), *anhídrido carbónico*, *substancias azucaradas*, *dextrina*, *substancias nitrogenadas*, *materias extractivas*, *principios amargos*, *materia colorante*, *aceite esencial* y diversas *sales*.

Alcoholes industriales.—No siendo suficiente para las necesidades del consumo los alcoholes extraídos de la destilación de los vinos y otros líquidos alcohólicos, la industria recurre hoy para fabricar alcoholes a la transformación de la fécula contenida en diversas substancias (cereales, patatas, varias semillas, etc.) en glucosa; ésta por la fermentación da alcohol, que se separa de los líquidos en que se ha formado, por la destilación en aparatos contínuos, que en una sola operación suministran alcoholes de gran concentración, a los que siempre acompañan pequeñas cantidades de alcoholes superiores (propílico, bu-

tílico, amílico) así como algo de aldehido, que es difícil separarles completamente.

972. 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 a qué cantidades de alcohol y agua corresponde la densidad hallada; en dichas tablas está consignada la que corresponde al alcohol absoluto y a varias 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 aquél marca; los areómetros más usados con este objeto son el de *Cartier* y el de *centesimal de Gay-Lussac* (alcohómetros); el primero marca 0° en el agua y 41° en el alcohol absoluto, y el segundo 0° y 100, respectivamente, a la temperatura de 15°; cuando ésta varía es preciso hacer una corrección por medio de la fórmula siguiente, debida a Franqueur: $x = g \pm (0{,}4\,d)$, 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 15° y la temperatura que tiene el líquido, y 0,4 una constante; los signos $\pm$ indican que cuando la temperatura sea menor que 15° se debe sumar a g el producto $0{,}4\,d$, y cuando sea mayor se debe restar.

Supóngase que un líquido alcohólico marca 60° en el areómetro, siendo su temperatura 20°, se tendrá:

$$x = 60° - [0{,}4 \times 5\ (\textit{diferencia entre 20 y 15})] = 60° - 2 = 58$$

es decir, que en 100 del referido líquido, habrá 58 de alcohol y 42 de agua.

Si la temperatura fuese de 10° por ejemplo, se tendrá:

$$x = 60 + (0{,}4 \times 5) = 60° + 2 = 62°.$$

Cuando se quiere determinar la riqueza alcohólica de los vinos, cervezas, etc., se destila un volumen conocido de ellos en un alambique pequeño, como el ideado por Gay-Lussac o por Sallerón (fig. 136); se mide dicho volumen en la probeta E hasta el trazo m, se le vierte en la vasija B y se calienta con la lámpara l hasta la ebullición; el vapor marcha por el tubo t a condensarse en el serpentín s rodeado de agua fría en el recipiente D, se recoge en la probeta $^1/_3$ o $^1/_2$ del líquido sometido a la destilación; se completa con agua el volumen primitivo, se agita para que la mezcla se haga bien homogénea y se introducen el termómetro y el alcohómetro, por cuyas indicaciones se calcula la cantidad de alcohol, ya valiéndose de la fórmula anterior, o bien de las tablas que acompañan al alambique.

973. Alcohol amílico de fermentación (Metil — — 3 — butanol — 1). $(CH_3)_2 = CH - CH_2 - CH_2OH$.—Fué des-

cubierto por Scheele en 1785 y analizado por Dumas en 1834; ha recibido los nombres de *aceite de patatas* (por hallársele en los residuos llamados de cola, de la obtención del aguardiente de fécula), de *hidrato amílico*, de *pentanol* y otros. A la fórmula C_5H_{11}, OH corresponden ocho isómeros.

Es líquido, incoloro, de olor nauseabundo característico y de sabor acre; su densidad 0,82; se disuelve muy poco en agua, pero se mezcla en todas proporciones con el alcohol y con el éter; él disuelve a varias substancias; a — 20° se solidifica; hierve a 132°, y a temperatura elevada se descompone. Arde con dificultad con llama azulada, fuliginosa; es venenoso, y se le atribuyen los tras-

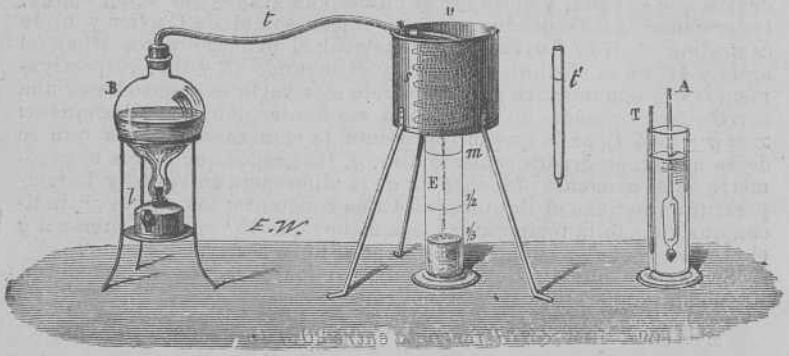


Fig. 136.—Alambique de Salleron para determinar el alcohol de los vinos.

tornos que ocasionan los aguardientes fabricados con alcoholes industriales impuros; los cuerpos oxidantes le transforman en *aldehído valérico*, y después en *ácido valeriánico;* los deshidratantes, en *amileno*, y con los ácidos forma los *ésteres amílicos*. Se conocen varios alcoholes amílicos primarios, entre ellos hay uno que tiene un átomo de carbono asimétrico y, por lo tanto, se presenta en las tres modificaciones, dextrogira, levogira y racémica (**922**).

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 a este alcohol; se les destila hasta que comienzan a salir lechosos, y entonces se trata el residuo por agua y cloruro cálcico y se destila nuevamente, recogiendo lo que pasa de 128° a 132°.

Los alcoholes superiores que forman los productos de cola (aceite de fusel) en la destilación de los alcoholes procedentes de féculas,

semillas, etc., no son producto de la fermentación alcohólica de azúcares, sino de la fermentación de ciertos ácidos amidados, resultantes de la hidrólisis de las materias albuminoideas que contienen las primeras materias. Así, el alcohol amílico procede de la fermentación alcohólica de la *leucina:*

$$(CH_3)_2 - CH - \underset{\text{leucina.}}{CH_2} - CH.NH_2 - CO_2H + H_2O = (CH_3)_2 - CH - CH_2 - CH_2OH + CO_2 + NH_3$$

Se emplea como disolvente y para preparar algunos de sus derivados.

974. Glicoles o dioles: su clasificación.—Se da el nombre *glicoles* a los cuerpos derivados de los hidrocarburos, en los que dos átomos de hidrógeno han sido reemplazados por dos moléculas de hidroxilo; una molécula de estos alcoholes necesita dos de un ácido monobásico para eterificarse por completo; son los hidratos de los radicales didínamos comparables a los hidróxidos de los metales bivalentes. Como los alcoholes monodínamos, pueden ser saturados o no saturados, y primarios, secundarios y terciarios o primario-secundarios, primario terciarios y secundario-terciarios.

975. Propiedades.—Son por lo general líquidos de consistencia de jarabe, volátiles y solubles en agua; sus propiedades son las mismas que las de los alcoholes monodínamos, con la sola variante d que el número de reacciones que producen por la acción de los agentes químicos es doble. Con los ácidos producen los ésteres correspondientes, que se nombran con la palabra genérica *glicol* seguida del nombre específico del ácido; así se dice: *glicol mono-acético, amyl-glicol diacético* y también *mono acetina del etil-glicol* y *biacetina del amyl-glicol.* Con el clorhídrico y bromhídrico dan *clorhidrinas* y *bromhidrinas;* es decir, oxicloruros u oxibromuros de radicales hidrocarbonados y no los ésteres clorhídricos y bromhídricos del glicol; éstos se forman por la acción del pentacloruro o del pentabromuro de fósforo; con los cuerpos oxidantes dan ácidos didínamos.

976. Preparación.—Se preparan descomponiendo por un álcali sus ésteres acéticos, obtenidos a su vez tratando los cloruros de los glicoles por el acetato argéntico o el potásico; también se forman los glicoles, aunque en pequeña cantidad, por la acción del agua oxigenada sobre los hidrocarburos etilénicos.

977. Glicol etilénico u ordinario o etil-glicol (*etanodiol*). $CH_2.OH-CH_2.OH$.—Descubierto por Wurtz en 1856. Es líquido, algo espeso, incoloro, inodoro, de sabor azucarado, su densidad 1,25, soluble en agua y en el alcohol y poco en éter; por enfriamiento cristaliza, hierve a 197°,5 y destila sin alterarse; por oxidación lenta da dos aldehidos; uno de la fórmula CHO — CH_2OH *(aldehido glicólico)* y otro CHO — CHO *(glioxal);* el negro de platino le oxida rápidamente formando *ácido glicólico* CO_2H-CH_2OH primero, y después *ácido oxálico* CO_2H-CO_2H, separándose agua; el gas ácido clorhídrico le transforma en agua y *glicol monoclorhídrico* o *clorhidrina del glicol*

$CH_2OH - CH_2Cl$; con el ácido acético, como con todos los ácidos monobásico, forma dos ésteres que reciben el nombre de glicoles mono-acético y diacético o mono-acetina y diacetina respectivamente.

Se prepara tratando por la potasa el biacetato de etileno; se forma acetato potásico y glicol:

$$\begin{matrix} CH_2CO_2 - CH_3 \\ | \\ CH_2CO_2 - CH_3 \end{matrix} + 2KOH = 2CH_3 - CO_2K + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

978. Glicerinas o trioles.—Estos alcoholes se derivan de los hidrocarburos en los que tres átomos de hidrógeno han sido sustituídos por tres grupos hidroxilos. Pueden formar tres series de ésteres, según que se sustituyan en ellos uno, dos o tres hidroxilos por uno, dos o tres residuos halogénicos de uno o más ácidos.

A cada alcohol monodínamo debe corresponder una glicerina, puesto que éstas se diferencian de aquéllos en que tienen dos átomos más de oxígeno; sin embargo, hasta ahora las únicas que se conocen bien son la *propil-glicerina* ($C_3H_8O_3$), la *amil-glicerina* ($C_5H_{12}O_3$) y alguna otra.

Se nombra anteponiendo o posponiendo al nombre genérico el del alcohol a que se refieren *(propil-glicerina* o *glicerina propílica).*

GLICERINA. (propano-triol)

$$\begin{matrix} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{matrix}$$

979. Historia y sinonimia.—Scheele descubrió este cuerpo en 1779 en el residuo de la preparación del emplasto simple, y le llamó *principio dulce de los aceites*, que Chevreul (1823) cambió por el de *glicerina*, demostrando que es producto constante de la saponificación de las grasas. Berthelot (1855) demostró que debe ser considerado como un alcohol tridínamo.

Se le conoce además con los nombres de *hidrato de óxido de glicerilo*, o *de propil-glicerilo, alcohol glicérico, glicerina normal, ordinaria, propílica y propanotiol.*

980. Propiedades.—Es líquido espeso, incoloro, inodoro, de sabor azucarado, su densidad 1,26, soluble en agua y en alcohol, casi insoluble en el éter y en el cloroformo; es disolvente de gran número de cuerpos inorgánicos y orgánicos, como el bromo, el yodo, el gas sulfhídrico, algunos óxidos y sales metálicas y de alcaloides, etc.; por enfriamiento cristaliza en octaedros, se funde a 17° y hierve a unos 280°, pero se descompone en parte, cuando se intenta destilarla, a no ser que se haga en el vacío, entre los productos de su descomposición por el calor está la *acroleína* o *aldehido alílico* ($CH_2 = CH - CHO$), cuerpo volátil, acre y que excita el lagrimeo. El hidrógeno naciente transforma a la gliceri-

na en propilglicol, en alcohol isopropílico o en propano; con el oxígeno y muchos oxidantes de *aldehido glicérico* y *ácidos glicérico* y *tartrónico*.

Los ácidos en general forman con la glicerina los ésteres correspondientes, conocidos con el nombre genérico de *glicéridos*, algunos de los cuales son muy importantes. Con el ácido clorhídrico de tres ésteres, que son: la *monoclorhidrina* ($C_3H_7O_2Cl$), la *diclorhidrina* ($C_3H_6OCl_2$) y la *triclorhidrina* ($C_3H_5Cl_3$), Con los oxácidos monobásicos da otros tres ésteres; a esta clase corresponde la *trinitrina* o *nitroglicerina* y las *mono, bi* y *triacetina*, o sean los tres ésteres que forma con el ácido acético. Con el ácido fosfórico forma el *ácido fosfoglicérico*. *(Véase Esteres.)*

Los álcalis y algunos óxidos metálicos se disuelven en la glicerina, formando cuerpos solubles en agua e insolubles en el alcohol absoluto; a esto se debe indudablemente la propiedad que tiene esta substancia, como muchos azúcares, de impedir la precipitación de ciertos óxidos metálicos por la potasa, cuando a sus sales se les añade glicerina. Un fermento particular, el *bacilo butílico* de Fitz, la transforma en alcohol butílico.

981. Preparación.—Se prepara saponificando las grasas por óxido de plomo, y separando el jabón de plomo, queda en las aguas madres la glicerina; se tratan éstas 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 síntesis, tratando el propileno por el cloruro de yodo y la triclorhidrina resultante por la potasa:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

982. Aplicaciones.—Se emplea como disolvente en Farmacia; para preparar los glicerolados; para enmascarar el sabor de ciertos vinos alterados; para impedir la desecación de las arcillas empleadas para modelar algunos objetos; para fabricar las tintas de color, etc.; con el litargirio finamente pulverizado y desecado por el calor, produce un *mastic* tan resistente como el Portland; y sobre todo para fabricar *nitroglicerina* y *dinamita*.

983. Alcoholes tetradínamos o *tetroles*.—Reciben el nombre genérico de *eritritas*, porque el tipo de ellos es la *eritrita* ($C_4H_{10}O_4$) descubierta en 1849 por Stenhouse; contiene un grupo más de CH—OH que la glicerina y forman ésteres, que por ana-

logía con los *glicéridos* o ésteres de la glicerina, se ha propuesto denominarlos *eritridos*.

Es tan pequeño el número de cuerpos comprendidos en este grupo y éstos tan poco importantes, que no es posible detenerse a exponerlos en una obra elemental.

984. Alcoholes pentadínamos o *pentoles*.—No se conoce bien más que la *arabita* [$C_5H_7(OH)_5$] que se obtiene hidrogenando por la amalgama de sodio su aldehido la *arabinosa*, cuerpo que existe en la goma arábiga y en otras gomas. La arabita funde a 102°.

La *xilita* es un isómero de la arabita y se obtiene hidrogenando la *xilosa*.

La *adonita* descubierta por Merk (1393) en el *adonis vernalis* es un alcohol pentadínamo isómero de los anteriores.

Estos alcoholes, son dos veces primarios (como la glicerina) y poseen tres grupos de alcohol secundario.

985. Alcoholes exadínamos o *exoles*.—Se incluyen en él aquellas substancias que tienen la propiedad de poder formar seis ésteres con cada ácido monobásico; estos derivados regeneran los cuerpos que les formaron cuando se les somete a la acción de ciertos agentes hidratantes; de los seis grupos alcohólicos que poseen, dos son primarios CH_2OH en los extremos de la cadena y cuatro son secundarios CHOH.

Se conocen la *manita*, la *dulcita* y la *sorbita;* los dos primeros son los más importantes.

986. Manita. — $C_6H_{14}O_6$. — Fué descubierta (1806) por Proust; existe en el maná, substancia segregada por el *fraxinus ornus* y *rotundifolia*. Cristaliza en prismas romboidales, de aspecto sedoso, incolora, inodora, sabor ligeramente dulce, se disuelve en 6,5 vecessu peso de agua a + 18°, soluble en alcohol hirviendo e insoluble en éter; el calor la descompone, perdiendo a 200° una molécula de agua y transformándose en *manitana* ($C_6H_{12}O_5$); oxidándose bajo la influencia del negro de platino, se transforma primero en *aldehido manítico (manitosa)*, isómero de la glucosa, y después en *ácido manítico* ($C_6H_{12}O_7$); con el ácido nítrico da *ácido sacárico* ($C_6H_{10}O_8$). Se prepara disolviendo el maná en agua, clarificando la disolución y dejando enfriar el liquido, para que cristalice la manita, cuyos cristales se descoloran con carbón de huesos. Puede obtenerse artificialmente hidrogenando la glucosa por la amalgama de sodio en presencia del agua.

987. Dulcita o melampirita.—$C_6H_{14}O_6$.—Existe en el *melampyrum nemorosum*. Cristaliza en prismas romboidales oblicuos, su sabor es ligeramente dulce, muy soluble en agua e insoluble en alcohol absoluto y en éter, su densidad es 1,47, se funde

a 182° y a 200° pierde una molécula de agua y se transforma en *dulcitana;* el ácido nítrico le transforma en ácido *múcico* ($C_6H_{10}O_8$). Se prepara tratando por agua hirviendo un maná procedente de Madagascar; cristaliza por enfriamiento.

988. Alcoholes heptadínamos y octodínamos. Como alcohol heptadínamo se conoce la *perseita* [$C_7H_9(OH)_7$] extraída de los frutos del *laurus persea;* y como alcohol octodínamo se ha obtenido sintéticamente la *manoctita* [$C_8H_{10}(OH)_8$].

ÉTERES ÓXIDOS

989. Los éteres se forman por deshidratación parcial de los alcoholes, y así como éstos se pueden considerar como hidróxidos de los radicales alcohólicos, los éteres son óxidos de aquéllos. Su constitución deriva de esta concepción y del modo de generarse:

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1}OH \\ C_nH_{2n+1}OH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix} > O$$

Los radicales alcohólicos pueden ser iguales y resultan los *éteres simples*, o diferentes dando lugar a los *mixtos.*

Las isomerías de estos cuerpos dependen de las de los radicales alcohólicos que entran en la molécula y de la *metameria* que en ellos se presenta, dada su constitución.

Los nombres de estos cuerpos se forman poniendo la palabra *oxi* entre las de los carburos que los constituyen: así se dice *metano-oximetano.*

990. Propiedades.—El primer término es gaseoso; los siguientes, líquidos que hierven a más baja temperatura que los alcoholes de que derivan. Olor etéreo, poco solubles en agua, solubles en alcohol.

Cuerpos neutros que difícilmente entran en reacción. Los halógenos actúan por sustitución de H, desprendiéndose el hidrácido correspondiente.

Los cloruros de fósforo sustituyen el oxígeno por dos átomos de cloro:

$$C_2H_5 - O - C_2H_5 + PCl_5 = POCl_3 + 2C_2H_5Cl$$

El yodhídrico puede producir, según las circunstancias, yoduro y alcohol, o dos moléculas de yoduro alcohólico:

$$C_2H_5 - O - CH_3 + HI = C_2H_5OH + CH_3I;$$

el yodo se fija sobre el radical más sencillo.

Por oxidación dan aldehidos y ácidos, y por hidratación regeneran los alcoholes de que se derivan.

991. Preparación.—1.° Por deshidratación de los alcoholes primarios por medio del ácido sulfúrico. La reacción se verifica en dos fases.

$$C_2H_5OH + SO_2 < \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = H_2O + SO_2 < \begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}$$

$$SO_2 < \begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5OH = SO_2 < \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_2H_5 - O - C_2H_5$$

2.° Haciendo reaccionar los yoduros alcohólicos sobre los alcoholatos alcalinos:

$$CH_3I + C_2H_5ONa = NaI + C_2H_5 - O - CH_3$$

OXIDO DE ETILO *(etano-oxi-etano)*—$(C_2H_5)'_2O$

992. Historia y sinonimia.—Fué descubierto (1540) por Valerio Cordo, que le dió el nombre de *aceite dulce de vitriolo;* el procedimiento para prepararle permaneció secreto hasta 1734, que le dieron a conocer Grosse y Duhamet. En 1730, Frobenio le dió el de *éter* por su gran fluidez; después se le llamó *éter sulfúrico*, fundándose en que se le obtenía por la acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol. Además de aquellos nombres ha recibido los de *éter ordinario, normal* o *vínico, éter etílico*, etc.

993. Propiedades físicas.—Es líquido, muy movible, incoloro, de olor agradable característico, llamado etéreo, sabor quemante al pronto y fresco después; a 0° su densidad es 0,731; el agua no disuelve más que 1,9 de su volumen de éter, pero se disuelve en todas proporciones en los alcoholes metílico y vínico; él, a su vez, es disolvente de gran número de substancias inorgánicas y orgánicas. Sometido a —31° se solidifica en una masa parecida a la nieve; es muy volátil a todas temperaturas, debido a lo cual produce gran enfriamiento al evaporarse; hierve a 35°,5, dando vapores incoloros, cuya densidad (2,565 o 37, referida al hidrógeno), corresponde a la fórmula $C_4H_{10}O = (C_2H_5)'_2O$; al rojo se descompone su vapor, dando acetileno, entre otros productos.

994. Propiedades químicas.—Es neutro a los papeles reactivos, muy inflamable, ardiendo con llama azulada poco intensa; respirando su vapor produce anestesia y la muerte cuando se le respira con gran cantidad. Con el cloro da por sustitución compuestos clorados (éter monoclorado, biclorado, etc.), actuando con tanta energía que llega a inflamarse el éter y a producirse una ex-

plosión, por lo cual es necesario operar a temperatura baja y en la obscuridad; el oxígeno le oxida en presencia del platino dividido transformándole en aldehido y ácido acético; el vapor de éter forma con el oxígeno mezcla detonante, por lo que es preciso manejar

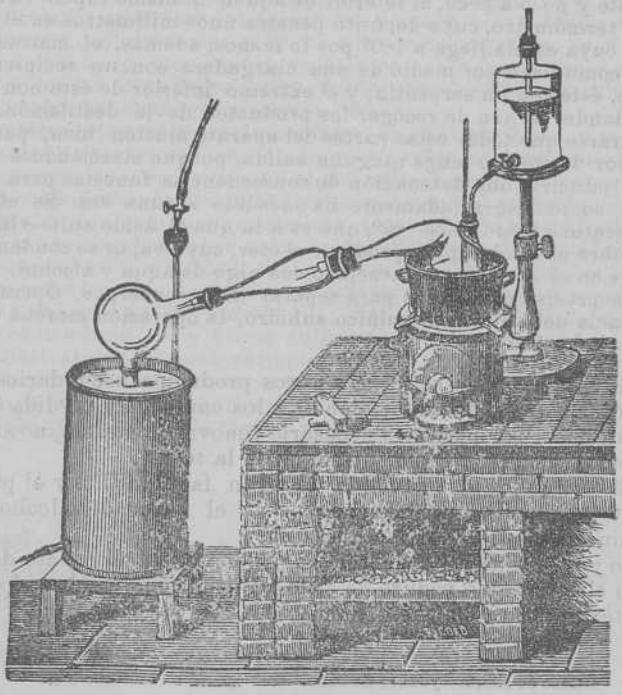


Fig. 137.—Preparación del éter.

este cuerpo con cuidado; el oxígeno ozonizado oxida al éter anhidro, produciendo *peróxido de etilo* $(C_2H_5)'_2O_3$.

995. Preparación.—De los diversos procedimientos generales que se dieron a conocer para preparar los éteres (**991**) el que exclusivamente se utiliza para obtener éste, es la acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol.

La operación se practica colocando en una retorta tubulada (figura 137) o en un matraz, una mezcla de diez partes de ácido sulfúrico de 66° y siete de alcohol de 85°, hecha con las precauciones conveniente-

tes a la tubuladura de la retorta o a la boca del matraz, se ajusta por medio de un tapón, un tubo de vidrio que llegue por su extremo inferior, afilado, hasta unos cinco milímetros debajo de la superficie del líquido y que por el superior comunique con un frasco colocado a mayor altura, que contiene el alcohol que se ha de hacer llegar constantemente y poco a poco, al interior de aquél; al mismo tapón va ajustado un termómetro, cuyo depósito penetra unos milímetros en el líquido, y cuya escala llega a 180° por lo menos; además, el matraz o retorta comunican por medio de una alargadera con un recipiente de vidrio, éste con un serpentín, y el extremo inferior de éste con la vasija, donde se han de recoger los productos de la destilación. Debe procurarse que todas estas partes del aparato ajusten bien, para que el vapor de éter no tenga ninguna salida, porque mezclándose con el aire produciría una detonación de consecuencias funestas para el operador, como desgraciadamente ha sucedido alguna vez. Se eleva la temperatura hasta unos 140°, que es a la que el ácido sulfo-vínico 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. Operando en presencia del sulfato alumínico anhidro, la operación marcha con regularidad a 110°.

En esta reacción se forman otros productos secundarios, además de los que se ha dicho, debido a los cuales hay pérdida de ácido sulfúrico, por lo que es necesario renovar la mezcla, no sirviendo constantemente, como se deduce de la teoría.

El éter se prepara también con gran facilidad, por el procedimiento de Senderens, haciendo pasar el vapor del alcohol sobre alúmina precipitada, calentada a 250°.

Se produce también el éter haciendo actuar el etilato de sodio sobre el bromuro o yoduro de etilo (Williamson) o sobre el alcohol a la temperatura de 200° (Reinoso):

$$\underset{\text{etilato de sodio.}}{C_2H_5ONa} + \underset{\text{yoduro de etilo.}}{IC_2H_5} = INa + \underset{\text{éter.}}{(C_2H_5)_2O}$$

996. Aplicaciones.—Las tiene muy numerosas e importantes; en Química como disolvente de muchos cuerpos y sobre todo de las grasas y de algunos alcaloides; en Medicina es de uso muy frecuente como antiespasmódico, como excitante difusivo y como anestésico; también se aplica en algunas artes y en la industria del colodión y la seda artificial.

997. Mercaptanes (tioles) y éteres sulfurados.—Son alcoholes y éteres que *en vez de oxígeno tienen azufre.* Así como a los alcoholes y éteres se les puede suponer derivados del tipo de agua, a los mercaptanes y éteres sulfurados se les puede suponer derivados del tipo secundario ácido sulfhídrico (SH_2), cuyo hidrógeno es sustituído por dichos radicales. Si la sustitución es total, los cuerpos resultantes

reciben el nombre de *éteres sulfurados* $[(C_n H_{2n+1})'_2 S]$, y si sólo se sustituye la mitad, resultan los *mercaptanes* $[(C_n H_{2n+1})' HS]$.

Los éteres sulfurados, descubiertos en 1841 por Dœbereiner, y de los que algunos se encuentran en la naturaleza, como el *sulfuro de alilo* o *éter alil sulfhídrico (esencia de ajos)*, son, por lo general, líquidos; algunos cristalizan; su olor es fétido muy desagradable; solubles en el alcohol y en el éter ordinarios; sus demás propiedades no ofrecen gran interés, y algunas son análogas a las de mercaptanes. Se obtienen por la acción de los monosulfuros alcalinos sobre los yoduros alcohólicos o sobre las sales de los ésteres ácidos; por la del pentasulfuro de fósforo sobre los éteres propiamente dichos.

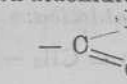
Los *mercaptanes* fueron descubiertos en 1833 por Zeisé, y su nombre genérico es una contracción de *mercurium captans*, porque atacan al mercurio; el específico es el del radical alcohólico; también se llaman sulfhidratos de dichos radicales; son generalmente líquidos, de aspecto oleaginoso; algunos cristalizan, insolubles en alcohol, volátiles y muy venenosos; funcionan como ácidos débiles, y dan, con los metales y con las bases, compuestos salinos llamados *mercaptidos*, de colores característicos, que pueden considerarse como resultado de sustituir el hidrógeno del *sulfhidrilo* $(SH)'$ del mercaptan por un metal, o lo que es lo mismo, como éteres sulfurados, en los que una molécula del radical alcohólico está reemplazada por un radical metálico. Se preparan tratando los ésteres sulfúricos ácidos o los cloruros y bromuros de los radicales alcohólicos por los sulfhidratos alcalinos; por la acción del pentasulfuro de fósforo sobre los alcoholes.

ALDEHIDOS

998. 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 (alcohol deshidrogenado)*; habiéndose descubierto después otros, que se derivan de los alcoholes en condiciones análogas, este nombre se hizo genérico, quedando establecida la *función aldehídica*.

999. Definición, nomenclatura y clasificación.—Son cuerpos neutros que se transforman en alcoholes uniéndose con el hidrógeno, y en ácidos uniéndose con el oxígeno, ácidos que contienen la misma cantidad de carbono que el aldehído de que proceden. Ya se dijo (**961**) que los alcoholes primarios, perdiendo hidrógeno, por la acción del cloro, del oxígeno, etc., se transforman en aldehídos; son éstos, por lo tanto, un término intermedio de la transformación de los alcoholes en ácidos, por oxidación.

Caracteriza a la función aldehídica el grupo monovalente



Se les nombra con la palabra genérica *aldehido*, y otra específica que indica el alcohol de que se derivan o el ácido que originan por oxidación; *aldehido metílico* o *fórmico*, *aldehido vínico*, *aldehido butírico*, etc. Según lo acordado en el Congreso de Ginebra (1892), deben nombrarse como los alcoholes respectivos, cambiando la terminación *ol* por *al: metanal*, *etanal*, etc.

1.000 Propiedades.—Por regla general son líquidos, incoloros, de olor agradable y menos densos que el alcohol de donde proceden; algunos se disuelven en agua con desarrollo de calor y contracción de volumen, se disuelven en los líquidos alcohólicos; son muy volátiles y el calor les descompone a temperaturas elevadas; son reductores por la tendencia que tienen a transformarse en los ácidos correspondientes; arden con llamas más o menos intensas; muchos de ellos actúan sobre la economía animal como anestésicos y algunos son muy venenosos.

El hidrógeno naciente transforma a los aldehidos en alcoholes.

$$CH_3 - COH + H_2 = CH_3 - CH_2OH.$$

Con el cloro dan derivados por sustitución, por ejemplo, el *cloral* $CCl_3 - COH$; el bromo actúa de manera análoga; con el pentacloruro de fósforo se obtienen derivados clorados por sustitución de un átomo de oxígeno por dos de cloro; el oxígeno libre y los agentes oxidantes les convierten los ácidos respectivos:

$$CH_3 - CHO + O = CH_3 - CO_2H.$$

Con los álcalis se resinifican.

Los aldehidos con algunos cuerpos reaccionan rompiéndose el doble enlace que une el oxígeno al carbono, y quedando unido al oxígeno a un átomo de hidrógeno y el resto de la molécula a la valencia libre del carbono. Así reaccionan

El NH_3 dando $R - C\begin{cases} H \\ OH \\ NH_2 \end{cases}$ aldehidato amónico.

El $HNaSO_3$ „ $R - CH<\begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$ aldehido bisulfito.

El HCN „ $R - CH<\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$ nitrilo de función alcohólica.

Del mismo modo reaccionan dos moléculas del mismo, aldehido, en presencia del clorhídrico diluído o del carbonato sódico, sufriendo la *condensación aldólica:*

$$CH_3 - CHO + CH_3 - CHO = CH_3 - CH<\begin{matrix} OH \\ CH_2 - CHO \end{matrix} \text{ (aldol)}$$

y si luego hay deshidratación, tiene lugar la *condensación crotónica:*

$$CH_3 - CHOH - CH_2 - CHO = H_2O + CH_3 - CH : CH - CHO$$
(aldehido crotónico).

De una manera análoga se polimerizan, dando los polimeros por destilación el compuesto primitivo.

En otros casos su oxígeno se elimina con dos átomos de hidrógeno del cuerpo reaccionante:

$$R - CHO + NH_2OH = R - CH : NOH + H_2O$$
aldoxima.

$$R - CHO + NH_2 - NHC_6H_5 = R - CH : N - NHC_6H_5 + H_2O$$
fenil hidrazina. hidrazona.

1.001. Preparación.—1.° Por oxidación de los alcoholes primarios.

2.° Por destilación seca de las sales cálcicas o báricas del ácido fórmico y otro de la misma serie:

$$\begin{matrix} CH_3 - CO_2 \\ H - CO_2 \end{matrix} > Ca = CO_3Ca + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO. \end{matrix}$$

3.° De los derivados dihalogenados de la forma $R - CHCl_2$, por la acción del agua a elevada temperatura en presencia del óxido de plomo. Teóricamente debía producirse un *diol* de fórmula $R - CH < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ (hidrato de aldehido), inestable que se descompone en agua y aldehido.

4.° Procedimiento de Sabatier y Senderens (**961**).

1.002. Aldehido metílico o fórmico (*metanal*).—H—COH. Este cuerpo es gaseoso, soluble en agua; sus disoluciones al 40 % constituyen lo que en el comercio se denomina *formol* o *formalina;* irrita los ojos y es un gran desinfectante. Se polimeriza fácilmente dando varios polímeros, como el trioximetileno $(CH_2)_3O_3$, cuerpo sólido blanco insoluble en agua que por el calor a 170° regenera el aldehido y se encuentra en el comercio en comprimidos con el nombre de *paraldehido.* Esta tendencia a polimerizarse que este cuerpo posee explica la formación de los hidratos de carbono en los vegetales; en efecto, el $CO_2 + H_2O$ en presencia de la *clorofila* origina el aldehido fórmico (transformación que se consigue también en el laboratorio en presencia de una sal de uranio) y se ha conseguido obtener con él una mezcla de azúcares denominada *formosa.* Con el alcohol metílico da el *metilal* $CH_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$ empleado en Medicina como hipnótico,

que se obtiene haciendo actuar la mezcla oxidante de bióxido de manganeso y ácido sulfúrico sobre un exceso de alcohol metílico. Con el amoníaco origina el compuesto $(CH_2)_6N_4$ *exametileno-tetramina* o *urotropina* de gran aplicación en *medicina* como disolvente del ácido úrico.

Este cuerpo tiene la propiedad de endurecer la gelatina, caseína, etcétera, hasta el punto de poderlas pulverizar.

Se prepara este aldehido haciendo pasar una mezcla de vapor de alcohol metílico y de aire sobre pomez o sobre torneaduras de cobre ligeramente calientes.

Se utiliza como antiséptico en disolución acuosa al 40 %; se emplea en la fabricación de ciertas materias colorantes y de una multitud de productos medicamentosos o desinfectantes.

1.003. Aldehido etílico o *etanal*. — CH_3,COH. — Este cuerpo ha recibido además los nombres de *aldehido acético, aldehido vínico, hidruro de acetilo,* y otros. Es líquido movible, incoloro, de olor fuerte y penetrante; su densidad 0,8; soluble en agua, en alcohol y en éter; es volátil; hierve a 20°,8; no ejerce acción sobre los papeles reactivos; arde con llama poco intensa y es anestésico; el hidrógeno naciente le transforma en alcohol; el cloro sustituye a su hidrógeno, dando varios derivados clorados, como el *aldehido monoclorado* y el *cloruro de acetilo* (C_2H_3COCl), el *aldehido bi-clorado* ($C_2H_2Cl_2O$), el *aldehido tri-clorado* o *cloral* (C_2HCl_3O) y el *aldehido perclorado* (C_2Cl_4O).

De estos derivados, el más interesante es el *cloral*. El bromo da reacciones análogas, que originan el *bromal*.

Se combina con gran facilidad con el oxígeno para transformarse en ácido acético; esta oxidación se efectúa con sólo exponerlo a la acción del aire en presencia del negro de platino, y también por medio de cuerpos oxidantes, como el agua oxigenada, el ácido crómico, el nítrico, etc.; funciona como reductor enérgico; calentando la disolución de plata amoniacal con un poco de aldehido, se produce 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.

Reduce al líquido Fehling y devuelve el color a la fuschina decolorada por el sulfuroso.

El ácido clorhídrico diluído le transforma al cabo de algún tiempo en *aldol* ($CH_3 - CHOH - CH_2 - CHO$), el ácido cianhídrico en un nitrilo. Con el alcohol da el acetal $CH_3 - CH < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$; bajo la influencia del cloruro de cinc se polimeriza, transformándose en *paraldehido* $(CH_3,COH)_3$ y en un isómero de éste, llamado *metaldehido*.

Se prepara oxidando el alcohol diluído en agua, bien por el bióxido de manganeso y ácido sulfúrico (Liebig), o por el dicromato potásico y ácido sulfúrico, y destilando.

La operación se practica en una retorta A tubulada (fig. 138) en la que se colocan el dicromato, el ácido sulfúrico diluído en agua, y el alcohol: los vapores que se desprenden se condensan en el recipiente

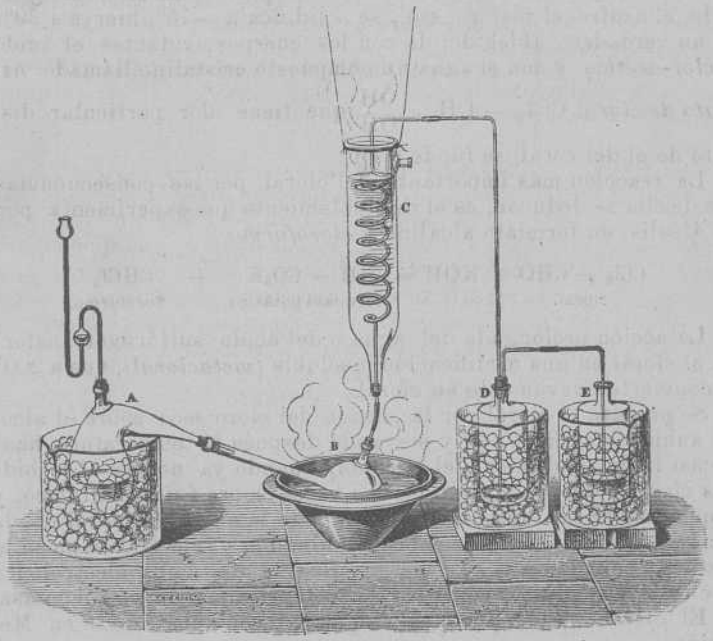


Fig. 138.—Preparación del aldehido.

B; los más volátiles pasan a los frascos D y E, colocados en una mezcla frigorífica, que contienen éter amoniacal para que se forme aldehidato de amoníaco (**1000**), que cristaliza, se le exprime entre papel de filtro y se deseca al aire; después se descompone por ácido sulfúrico diluído en agua, se destila, teniendo cuidado de que la temperatura no pase de 25° a 30°. y se recoge el producto en recipientes rodeados de hielo.

Se emplea alguna vez como anestésico: como reductor del nitrato argéntico en la fabricación de espejos, y en muchas síntesis orgánicas.

1.004. Cloral (*aldehido triclorado*).—CCl_3COH.—Descu-

bierto por Liebig (1832) entre los productos de la acción del cloro sobre el alcohol; le dió el nombre de *cloral;* después se ha visto que se forma también cuando actúa dicho cuerpo sobre la fécula o sobre el azúcar. Es líquido, incoloro, de olor penetrante, que excita el lagrimeo y produce tos, de sabor cáustico, suave al tacto, su densidad 1,52, muy soluble en agua, en alcohol y en éter, él a su vez es disolvente de algunos cuerpos, como el bromo y el yodo, el azufre, el fósforo, etc., se solidifica a —75°, hierve a 39°. Es un verdadero aldehido; da con los cuerpos oxidantes el ácido *triclor-acético* y con el agua un compuesto cristalino llamado *hidrato de cloral* $CCl_3 - CH <^{OH}_{OH}$ que tiene olor particular distinto de el del coral; se funde a 46°.

La reacción más importante del cloral, por las consecuencias que de ella se deducen, es el desdoblamiento que experimenta por los álcalis, en formiato alcalino y *cloroformo:*

$$\underset{\text{cloral.}}{CCl_3 - CHO} + KOH = \underset{\text{formiato potásico.}}{H - CO_2K} + \underset{\text{cloroformo.}}{CHCl_3}$$

La acción prolongada del agua o del ácido sulfúrico transforma el cloral en una modificación insoluble *(metacloral)*, que a 200° se convierte nuevamente en cloral.

Se prepara el cloral por la acción del cloro seco sobre el alcohol anhidro enfriado a 0° y elevando después la temperatura hasta casi la de ebullición del alcohol; cuando ya no sea absorbido más cloro se destila el líquido dos veces sobre ácido sulfúrico y después sobre cal viva. Puede obtenerse también el cloral por la acción del cloro naciente sobre el almidón y electrolíticamente, añadiendo alcohol a la cámara anódica de una cuba electrolítica de cloruros alcalinos, como las de la fabricación de sosa o potasa.

El cloral y su hidrato se emplean como anestésicos en Medicina.

CETONAS

1.005. Son cuerpos que proceden de los alcoholes secundarios por sustracción de dos átomos de hidrógeno; son isomeros de los aldehidos, lo mismo que lo son, los alcoholes de que ambos proceden.

El grupo funcional de las cetonas es el de $>CO$; su nombre oficial se caracteriza por la terminación *ona*.

1.006. Propiedades.—Son líquidos volátiles, aromáticos, poco solubles en el agua.

Las propiedades químicas son semejantes a las de los aldehidos; dan derivados de adición con el HCN, $HNaSO_3$, con éste solamente se unen las cetonas que contiene el grupo — CO — CH_3.

Igualmente reaccionan con la *hidroxilamina*, dando las *cetóximas* y con la *fenilhidracina* con producción de *hidrazonas*.

Con el Cl dan derivados de sustitución; y con el PCl_5, cloruros de la forma R — CCl_2 — R'.

El hidrógeno da alcoholes secundarios y pinaconas:

$$2CH_3 - CO - CH_3 + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C.OH - C \begin{matrix} CH_3 \\ OH \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{(pinacona)}$$

No se polimerizan, pero se condensan con eliminación de agua; no son reductores.

1.007. Preparación.—1.° Por oxidación de los alcoholes secundarios.

2.° Por destilación seca de las sales cálcicas o báricas de los ácidos monobásicos saturados, siempre que no entre el fórmico:

$$\begin{matrix} CH_3 - CO_2 \\ CH_3 - CO_2 \end{matrix} > Ca = CO_3Ca + CH_3 - CO - CH_3$$

3.° Por la acción de los derivados yodo-órgano metálicos de Zn sobre los cloruros de radical ácido *(Blaisse)*:

$$2CH_3 - COCl + 2Zn < \begin{matrix} IH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = ZnCl_2 + ZnI_2 + 2CH_3 - CO - CH_3$$

cloruro de acetilo.

1.008. Acetona ordinaria, propanona o *dimetilcetona* $CH_3 - CO - CH_3$.—Descubierta en 1754 por Courtenvaux, que la llamó *espíritu piro-acético;* estudiada por Dumas, Chancel y Friedel. Es líquida transparente, incolora, de olor etéreo agradable, que recuerda el del éster acético, sabor parecido al de la menta piperita; su densidad 0,81, es soluble en agua, en alcohol y en éter, y ella a su vez disuelve a ciertos cuerpos, como el algodón pólvora, las grasas, el alcanfor, las resinas, etc.; hierve a 56°,3; arde con llama brillante; introducida en la economía animal produce trastornos graves.

El hidrógeno naciente se combina con la acetona y da el alcohol propílico secundario; con el cloro y con el pentacloruro de fósforo da derivados clorados. Con los bisulfitos alcalinos forma compuestos cristalizables, como los aldehidos.

Se prepara sometiendo a la destilación seca el acetato cálcico, la madera y otra porción de substancias orgánicas.

Se utiliza en las fábricas de lacas y colores, en la fabricación de yodoformo, para gelatinizar las pólvoras sin humo y para desnaturalizar el alcohol industrial por el sabor desagradable que le comunica y

no poderse separar de él por destilación; los derivados bromados de la acetona se usaron en la guerra europea como *gases de combate*.

Gases de combate.—Durante la guerra europea, y a partir de Abril de 1915, se inició la *guerra química*, empleándose primero por Alemania y después por ambos grupos de combatientes, una nueva arma de lucha, cual es el empleo de gases *asfixiantes, lacrimógenos, vexicantes, tóxicos*, etc., enviados en oleadas o por granadas especiales al campo enemigo. Las oleadas se producían abriendo botellas de acero que contenían los gases comprimidos (6.000 botellas para un frente de 8 kilómetros), cuando había vientos favorables cuya velocidad estuviera comprendida *precisamente* entre *uno* y *tres* metros por segundo, alcanzando sus efectos a veces hasta 15 kilómetros de profundidad.

Las olas de gases eran unas veces transparentes y otras opacas, y en ellas había unos productos que servían solamente de vehículo y otros que producían el efecto nocivo, aunque generalmente se conseguían ambas cosas simultáneamente; las olas transparentes eran casi siempre a base de cloro, y las opacas se producían por una mezcla de dicho elemento y ciertos cloruros fumígenos (estánnico, de arsénico y de titanio), que a más de dar humos abundantes con el aire, aumentaban la densidad de aquellos vapores, insuficientemente pesados; estas nubes densas, que servían también para ocultar movimientos al enemigo, fueron empleadas en alta mar, producidas por el aire húmedo sobre una mezcla de clorhidrina sulfúrica SO_3HCl y anhidrido sulfúrico SO_3.

Los cuerpos activos más empleados fueron; cloro, bromo, fosgeno Cl_2CO (**440**) yperita (**492**), clorosulfonato de metilo, vincennita (mezcla de ácido cianhídrico, cloruro de estaño, arsénico y cloroformo) *clorosulfonato de metilo* $ClSO_2OCH_3$; cloroformiato de clorometilo $Cl . COOCH_2Cl$; *bromometiletil cetona* $CH_3 - CO . CHBr . CH_3$; *bromocetona* $CH_3 . CO . CH_2Br$, cloropicrina CCl_3NO_2, bromuro de bencilo $C_6H_5 . CH_2Br$, y otra porción de compuestos halogenados arsenicales y cianurados (difenilcloroarsina cloruro de fenilcarbilamina, dicloro y dibromoetilarsina, cianuro de difenilarsina), etc.

También fué muy usado por los franceses con estos fines la *acroleina* o *aldehido acrílico* $CH_2 = CH - COH$ (**980**), que resulta por deshidratación de la glicerina, cuerpo irritante que se produce cuando se queman grasas o aceites naturales, y que en estado puro es fuertemente sofocante, lacrimógeno y tóxico.

Para protegerse contra muchos de estos gases se utilizaron caretas provistas de aparatos filtrantes del aire y de substancias absorbentes diversas; así, el aceite de ricino protegía contra el cloro y el bromuro de bencilo; el sulfanilato sódico contra el fosgeno; el acetato básico de níquel contra el cianhídrico; la urotropina contra otros compuestos, etcétera.

1.009. Cetenas.—Se denominan así un grupo de cuerpos descubierto por Staudinger, cuyo *grupo funcional* es $> C = CO$, donde las dos valencias libres pueden ser saturadas por un radical alcohólico y un hidrógeno (aldocetenas) o por dos radicales alcohólicos (cetocetenas); el subóxido de carbono (pág. 314) ha sido considerado como una *cetena*.

ALDEHIDOS Y CETONAS DE FUNCION MIXTA

1.010. Al estudiar el glicol y la glicerina ya hemos citado algunos cuerpos de esta naturaleza, pero los más importantes son los comprendidos en el antiguo grupo de los *hidratos de carbono* formado por los azúcares, féculas y cuerpos análogos que deben aquel nombre a poseer el H y el O en la proporción necesaria para formar agua.

Los notables trabajos de Fischer sobre la constitución de los azúcares han demostrado que unos, *hexosas*, son *alcoholes aldehidos, aldosas*, o *alcoholes cetonas, cetosas* y otros están formados por condensación de dos moléculas de éstos con eliminación de agua, *biosas;* las féculas, celulosas, etc., son productos de mayor grado de condensación, y para estos se conserva la denominación de *hidratos de carbono* o se les da la de *polisacáridos*.

1.011. Hexosas o monosacáridos.—Cuerpos azucarados, en general cristalizables, fácilmente solubles en agua, difícilmente solubles en alcohol absoluto e insolubles en éter. Tienen caracteres de alcohol-aldehido o de alcohol-cetona; la constitución de estos cuerpos varía según que sean *aldosas* o *cetosas:*

$$\underset{\text{aldosa.}}{CH_2OH-(CHOH)_4-CHO} \qquad \underset{\text{cetosa.}}{CH_2OH-(CH.OH)_3-CO-CH_2OH}$$

Estos cuerpos tienen en su molécula varios átomos de carbono asimétrico y, por lo tanto, presentan acción sobre la luz polarizada. El número de isomeros estereoquímicos viene dado por la fórmula $N = 2^n$, siendo n el número de carbonos asimétricos que entran en la molécula; hay 16 aldosas, que forman ocho pares de inversos ópticos. Las más importantes son:

La *glucosa* o azúcar de uva.

La *manitosa,* procedente de la oxidación de la manita.

La *galactosa,* procedente de la acción de los ácidos diluídos sobre la lactosa.

Entre las *cetosas*, la más importante es la *levulosa* o *fructosa*, que existe en todos los frutos.

1.012. Propiedades.—Siendo cuerpos de función alcohólica y aldehídica o cetónica, presentarán las propiedades características de estas funciones. Pueden dar ésteres, alcoholes hexavalentes y ácidos mono o bibásicos del mismo o de menor número de átomos de carbono; son fácilmente oxidables y, por lo tanto, reductores, reducen el líquido Fehling y el nitrato de plata amoniacal.

La fenilhidrazina da la hidrazona correspondiente; pero obrando en exceso da las *oxazonas*, cuerpos poco solubles, cristalizables y que sirven para caracterizar las hexosas:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO+NH_2-NHC_6H_5=$$
$$H_2O+CH_2OH-(CHOH)_4-CH=N-NHC_6H_5,$$
$$CH_2OH-(CHOH)_3-CHOH-CH=N-NHC_6H_5+NH_2-NHC_6H_5=$$
$$=NH_3+C_6H_5NH_2+CH_2OH-(CHOH)_3-CO-CH:N-NHC_6H_5.$$
$$CH_2OH-(CHOH)_3-CO-CH:N-NHC_6H_5+NH_2-NHC_6H_5=$$
$$=H_2O+CH_2OH-(CHOH)_3-C-CH:N-NHC_6H_5.$$
$$\|$$
$$N-NH-C_6H_5$$
oxazona

fácilmente se comprende que las *oxazonas* procedentes de una aldosa o de una cetosa tienen análoga constitución.

La mayor parte de las hexosas fermentan directamente por la levadura de cerveza.

1.013. Preparación sintética.—1.° Por oxidación de los alcoholes hexatómicos.

2.° Por reducción de los ácidos monobásicos hexavalentes.

3.° Por condensación aldólica del aldehido fórmico o de la glicerosa (mezcla equimolecular de aldehido y cetona glicéricos); en los dos casos se forma, entre otros productos, la *fructosa* inactiva.

Para pasar de una cetosa a una aldosa, se hidrogena para obtener el alcohol correspondiente que por oxidación da la aldosa:

$$R-CO-CH_2OH+H_2=R-CHOH-CH_2OH.$$
$$R-CHOH-CH_2OH+O=H_2O+R-CHOH-CHO.$$

Para transformar una aldosa en cetosa, se obtiene la oxazona, que por hidratación da la osona, y ésta, por reducción, la cetosa:

$$R-C=N-NHC_6H_5 \qquad R-CO$$
$$| \quad +2H_2O=2NH_2-NHC_6H_5+ \quad | \qquad \text{(osona)}$$
$$CH=N-NHC_6H_5 \qquad CHO.$$
$$R-CO-CHO+H_2=R-CO-CH_2OH.$$

Por oxidación, y reducción del ácido bibásico obtenido se forman dos hexosas: la primitiva y su inversa.

Por trasposición molecular se pasa de una hexosa a otra.

GLUCOSA — $C_6H_{12}O_6$.

1.014. Historia y sinonimia.—Lowitz (1792) fué el primero que demostró que el principio dulce de la miel es diferente del azúcar de caña: Proust (1802) estableció la diferencia entre ésta y el azúcar de las uvas y de otros frutos. Kirchhoff (1811) y Braconot (1819) obtuvieron la glucosa artificialmente, tratando el almidón y celulosa por los ácidos diluídos. Se le conoce además con los nombres de *dextrosa, azúcar cristalizable de la miel y de los frutos, azúcar de uva, azúcar de diabéticos, de fécula*, etc.

1.015. Estado en la naturaleza.—Existe en el reino orgánico, algunas veces muy pura, en las pasas y en todos los frutos maduros. Según Dehérain se produce en las hojas de los vegetales después de formarse la materia colorante verde (clorofila) Se la halla en la miel de las abejas, en la orina de los diabéticos, etc.

1.016. Propiedades.—Se presenta en masas mamelonares formadas por la aglomeración de pequeñas láminas romboidales, que contienen una molécula de agua ($C_6H_{12}O_6H_2O$), opacas, blancas, inodoras y de sabor tres veces menos dulce que el azúcar de caña, su densidad 1,55, soluble en agua, pero menos que la sacarosa, es más soluble que ésta en alcohol; a 100° pierde la molécula de agua, a 144° se funde. La disolución de glucosa es *dextrogira*, desvía a la derecha el plano de polarización de la luz, hecho que se utiliza para la determinación de este cuerpo por medio de los sacarímetros ópticos y al cual debe el nombre de *dextrosa;* cuando la disolución es reciente, la desviación es doble de la que presenta después (multirotación).

El *hidrógeno* naciente la transforma en manita, que es un alcohol hexadinamo (carácter de aldehido).

El oxígeno del aire no la altera a no ser en presenciade algún álcali o tierra alcalina, en cuyo caso absorbe aquél, tomando color obscuro casi negro, transformándose en los ácidos *glúcico* y *melásico*. Esta reacción se utiliza para reconocer la glucosa en los azúcares morenos de caña y en la orina. Los *cuerpos oxidantes*, como el ácido nítrico, la convierten primero en *ácido sacárico* ($C_6H_{10}O_8$) y después en ácido *oxálico* ($C_2H_2O_4$); otros como la mezcla oxidante de bióxido de manganeso y ácido sulfúrico, la transforman en ácido fórmico y anhidrido carbónico.

Con las *bases* forma compuestos llamados *glucosatos*, como el *glucosato bárico* ($C_6H_{10}BaO_6$). Con la cal da *ácido glúcico* y *sacarina* (1), substancia isómera del azúcar de caña (Peligot).

---

(1) No debe confundirse esta *sacarina* con el cuerpo del mismo nombre descubierto por Tahlberg y Remsens, que es un *imido de sulfonato de benzoilo.*

Se combina con algunas *sales*, como el cloruro sódico, con el que forma un compuesto $[(C_6H_{12}O_6)_2ClNa,H_2O]$ que cristaliza en prismas exagonales. Por su carácter de aldehido reduce con facilidad a muchas sales cuando se las calienta con glucosa; tal sucede con las de bismuto, oro, las argénticas, las mercúricas, las cúpricas, etc.; algunas de estas reducciones sirven para caracterizar la glucosa, porque son muy sensibles; de ellas, la más 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.

Los *fermentos* hacen experimentar a la glucosa varias fermentaciones, como la *alcohólica* (**971**) con el *sacharomices cerevisiæ*, la *láctica* en presencia del fermento láctico, la *butírica* con el *bacillus amylobacter* y la *viscosa* por la levadura hervida previamente o por la albúmina del huevo; en esta fermentación se forma manita y una substancia mucilaginosa de composición igual a las de las gomas, que da viscosidad al líquido.

1.017. Preparación.—Se la puede extraer de los frutos, de la miel y de la orina de los diabéticos, o bien prepararla por la acción de los ácidos diluídos sobre las féculas y otras substancias.

De la uva y otros frutos se la extrae, tratando el zumo de éstos por creta para neutralizar los ácidos que contienen, decantando el líquido y concentrándole hasta 20° B.é para que cristalicen las sales de calcio; separadas éstas, 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, tratando ésta por alcohol frío para disolver la levulosa y purificando el resíduo, constituído por glucosa, por repetidas cristalizaciones en agua o en alcohol caliente.

De la orina de los diabéticos, concentrándola en baño de maría hasta consistencia de jarabe y adicionando alcohol para que cristalice mejor la glucosa.

La industria prepara grandes cantidades de glucosa sacarificando las féculas por los ácidos sulfúrico o clorhídrico diluídos, para lo cual se calientan de treinta a cuarenta minutos por medio del vapor acuoso recalentado 1000 partes de agua que contengan 7 de ácido sulfúrico de 66° con 330 partes de fécula diluída en su peso de agua tibia, que se van agregando poco a poco; se adiciona después creta para saturar el ácido sulfúrico, se decanta para separar el sulfato cálcico insoluble, se concentra el líquido hasta que marque 41° B.é y se deja que cristalice la glucosa. Con el ácido clorhídrico toman menos color los líquidos.

1.018. Reconocimiento y determinación de la glucosa. Se emplean con este objeto líquidos cupro-alcalinos que son varios; pero el más 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* o *de tartrato potásico-sódico* (sal de Seignete) en la menor cantidad posible de agua; se mezclan las dos disoluciones, se agregan de *600 a 700 gramos de lejía de sosa* de 1,12 densidad, y por último *agua*, hasta completar 1154,4 c. c. a 15° de temperatura; cada 10 c. c. de este líquido representa 5 centigramos de glucosa seca. Calentando un líquido que contenga glucosa (zumo de uvas o de otros frutos, orina de diabéticos, etc.) con el reactivo anterior, el color azul de éste desaparece y se forma precipitado amarillo rojizo de óxido cuproso hidratado (**730**), tanto más abundante cuanto 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 volumen conocido de aquél.

Con el ácido orto nitrofenil propiólico en disolución alcalina por el carbonato sódico, da en caliente precipitado o coloración azul.

Se determina más rápidamente la glucosa por medio de los sacarímetros ópticos, fundándose en la propiedad que tiene de desviar el plano de polarización de la luz (**922**); cuando los líquidos que se ensayan contienen substancias que les den color, es preciso descolorarles por carbón animal, por el acetato triplúmbico o por otros reactivos.

1.019. 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.

1.020. Levulosa (*azúcar de frutos o fructosa*).—$C_6H_{12}O_6$.—Existe en la miel, sobre todo en la porción más líquida, en los frutos ácidos y en el azúcar de caña invertido, mezclada con la glucosa. Se presenta en forma de jarabe espeso, que cristaliza difícilmente en agujas sedosas (*azúcar de frutos incristalizable*), incoloro, de sabor más dulce que la glucosa, muy soluble en agua y delicuescente; soluble en el alcohol vínico, desvía a la izquierda el plano de polarización de la luz, de donde viene su nombre. Sus propiedades químicas son análogas a las de la glucosa, con la sola diferencia de alterarse más fácilmente por la acción de los ácidos y con más dificultad por la de los álcalis y de los fermentos.

Se la extrae del azúcar invertido; tratando 10 gramos de éste por 100 de agua y 6 de cal apagada, se forma glucosato de cal, líquido, y levulosato, sólido; se separan por filtración y se descompone éste por el ácido oxálico, formándose oxalato cálcico insoluble, y la levulosa queda en el líquido, que se concentra. También puede prepararse sacarificando por los ácidos diluídos la inulina (fécula de las raíces de inula, de dalia, etc.)

1.021. Disacáridos o hexobiosas.—Tienen por fórmula $C_{12}H_{22}O_{11}$, y su propiedad característica es que por la acción de los ácidos diluídos o de las diastasas se desdoblan en dos moléculas de hexosas. Este fenómeno se denomina *hidrolisis* y más particularmente *inversión*.

Son cuerpos cristalizados, solubles en el agua y menos en el alcohol, de sabor azucarado; son ópticamemte activos, más estables que las hexosas y no fermentan directamente, sino después de haber sufrido la inversión. Se unen con las bases, dando sacarosatos.

Se les puede considerar como la condensación de dos hexosas con separación de una molécula de agua. Si la unión tiene lugar de modo que los grupos aldehídicos o cetónicos se modifiquen, se tienen los *azúcares anhidridos* o de enlace *dicarbonilado*, que no poseen caracteres reductores ni dan hidrazonas; si, por el contrario, queda un grupo aldehido, *azúcares aldehidos* o de enlace *monocarbonilado*, los cuerpos resultantes son reductores y presentan todos los caracteres de dicha función. Al primer grupo corresponde la *sacarosa* o azúcar de caña, y al segundo la *lactosa* o azúcar de leche y la *maltosa*, que se produce por la acción de la cebada germinada sobre la fécula.

SACAROSA. — $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1.022. Historia y sinonimia.—Conocida desde muy antiguo, se la supone originaria de las Indias orientales, de donde Alejandro Magno importó a Europa el cultivo de la caña que la produce y los españoles la introdujeron en América. En 1745 demostró Marggraf que existe 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 países compite con la de caña. Se la conoce además con los nombres de *azúcar de caña, de remolacha, de arce, de sorgo*, etc.

1.023. Estado en la naturaleza.—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. No se le ha hallado en el organismo animal.

1.024. Propiedades.—Cristaliza en prismas clino rómbicos *(azúcar piedra* o *cande)* incoloros, de sabor dulce característico; su densidad, 1,6; muy duros, fosforescentes cuando se rompen en la obscuridad; se disuelve en la tercera parte de su peso de agua fría, formando un líquido espeso *(jarabe simple)*, y su solubilidad es mayor en agua caliente; es insoluble en frío en el alcohol absoluto, pero 100 partes de este líquido hirviendo disuelven 1,25 de sacarosa; el alcohol hidratado la disuelve en ma-

yor cantidad; es insoluble en el éter. A 160° se funde en un líquido viscoso y transparente, que por enfriamiento se transforma en masas sólidas, amorfas y vítreas, conocidas vulgarmente con el nombre de *caramelo* y también con el de *azúcar de manzana* o *de cebada,* porque solía añadirse un poco de zumo de manzana o de cocimiento de cebada para conservar la transparencia.

Entre 190° y 220° pierde agua y se transforma en una masa amorfa, parduzca, amarga, soluble en aquélla, llamada *caramelo* por los químicos; a mayor temperatura se quema completamente, da humos de olor característico y deja un carbón muy puro, esponjoso y brillante (pág. 308). Desvía a la derecha el plano de polarización de la luz *(dextrogira).*

Los ácidos enérgicos diluídos la convierten, lentamente en frío y rápidamente por la ebullición, en una mezcla de cantidades iguales de glucosa y levulosa *(azúcar invertido),* porque se invierte su poder rotatorio, inversión que también la efectúa un fermento soluble (la *invertina)* que hay en la levadura de la cerveza. El ácido nítrico la transforma primero en ácido sacárico y después en oxálico.

Con algunas bases forma este azúcar compuestos, llamados *sacarosatos;* de éstos los más notables son los que forma con la cal *(sacarosatos de cal),* por lo cual ésta es más soluble en las disoluciones de azúcar que en el agua (**641**), resultando compuestos alcalinos de constitución definida, que se descomponen por el ácido carbónico, precipitándose carbonato cálcico, hecho que se utiliza en la fabricación de la sacarosa; se utilizan también en los ensayos acidimétricos.

Se combina con el cloruro sódico, formando un cuerpo cristalino y delicuescente ($C_{12}H_{22}O_{11}$, ClNa); forma compuestos análogos con los cloruros potásico y amónico. Reduce algunas sales metálicas a la temperatura de la ebullición, con menos energía que la glucosa, pero no el tartrato cúprico-potásico, si no se la hierve previamente con un ácido diluído, que la transforma en mezcla de glucosas.

Esta propiedad se utiliza para determinar este azúcar cuando está mezclado con las glucosas, porque averiguando primero la cantidad de éstas, y después transformando el azúcar de caña en glucosa, y haciendo una segunda determinación, por diferencia se tendrá la cantidad de aquélla que hay en la mezcla.

1.025. Extracción.—De todos los vegetales que contienen sacarosa los únicos que casi exclusivamente se utilizan para su extracción son la *caña de azúcar,* que contiene 18 a 20 % de azúcar, y la *remolacha,* cuya riqueza en azúcar es un 12 %. Los

detalles acerca de la extracción del azúcar corresponden a los tratados de Química industrial; únicamente se hará una breve indicación de los procedimientos que se emplean para conseguirla.

El azúcar se encuentra en el jugo celular de la remolacha o la caña, y como el protoplasma de las células adherido a la membrana, forma un *tabique semipermeable* (pág. 9), impide la salida de aquélla, por simple difusión en frío; pero si comprimimos fuertemente aquellos materiales orgánicos previamente reducidos a pulpa, o se introducen en agua a 80-90° para que el protoplasma se coagule y rasgue, podremos conseguir fácilmente la extracción. La industria azucarera progresó considerablemente desde que se emplean los métodos por difusión, tan extendidos en España; descritos estos a grandes rasgos, consisten en lo siguiente: la remolacha cortada en delgadas tiras de 2 a 3 mm. de espesor llamadas *cosetas*, se pone a macerar en cilindros de hierro (difusores) colocados en serie y por los que circula el agua a la temperatura indicada, de tal modo que el agua entra por donde se hallan las cosetas más agotadas, y va enriqueciéndose hasta llegar a donde se hallan las más frescas; así se consigue un jugo con casi tanta azúcar como las remolachas mismas (12-15 %). A esta disolución se le añade cal (*defecación*) en exceso, la cual tiene por objeto, no sólo neutralizar los ácidos del zumo, que provocarían la *inversión* de la sacarosa, sino también precipitar las materias albuminosas y colorantes, y combinarse además con el azúcar para que se formen *sacarosatos de cal*, menos alterables que el zumo; clarificado éste, se hace pasar por él una corriente de anhídrido carbónico *(carbonatación)*, con objeto de descomponer aquellos sacarosatos y dejar libre el azúcar: separado por filtración en filtros prensas el carbonato cálcico insoluble, se someten los líquidos a la concentración en aparatos apropiados valiéndose del vapor de agua y de disminuciones sucesivas de presión con aparatos de vacío, hasta que marcen 25° Be.; se filtran y se dejan cristalizar; los cristales obtenidos, separados de las *melazas* por *centrifugación*, se refinan para darles las condiciones necesarias para el consumo; evaporadas de nuevo y cuando estas *melazas* son ya incristalizables, constituyen la *miel de azúcar*, que aún contiene más de un 60 % de sacarosa; sometidas a la fermentación y destilando después los líquidos se obtiene el *ron* cuando proceden de la caña de azúcar, o en general se aprovechan para fabricar *alcohol*. Los cristales obtenidos reciben el nombre de *azúcar bruto*, *moreno*, *mascabado* o *casonado;* son bastantes impuros, puesto que aún contienen hasta 4 % de substancias extrañas, por lo que es preciso purificarles para tener lo que se llama *azúcar refinado.*

Para *refinar* el azúcar se la disuelve en agua en caliente, se adiciona 5 % de carbón animal y algo de sangre antes que comience a hervir la disolución, para que coagulándose la albúmina de aquélla, clarifique el líquido; se filtra este por sacos de algodón y después por carbón animal en granos; se le concentra en el vacío y se le hace cristalizar en estanques o en moldes cónicos para tener el *azúcar blanco* o *azúcar de pilón*. Este azúcar mezclado con dos tercios del moreno,

constituye el *azúcar terciado*. Haciendo cristalizar un jarabe de 37° B. a la temperatura de 30°, se obtiene el *azúcar piedra* o *candé*.

La producción mundial de sacarosa, excede en épocas normales de 16 millones de toneladas, de las que una mitad corresponde a Europa; España tiene superproducción de azúcar y exporta este producto desde 1906; sin embargo, el precio por kilogramo es superior y el consumo por habitante inferior, a los correspondientes a la mayoría de las demás naciones productoras.

1.026 Lactosa.—(*lactina, azúcar de leche*).—$C_{12}H_{22}O_{11}$.—Existe en el jugo de algunos vegetales, pero sobre todo en la leche de los mamíferos. Cristaliza en prismas rectos romboidales opacos; es blanca, de sabor azucarado, su densidad 1,5, muy dura, poco soluble en agua fría, más en la caliente, insoluble en alcohol y en éter; a 150° se funde y a 170° se transforma en compuestos caramélicos. Es una hexobiosa formada por la unión de una molécula de glucosa con una de galactosa, menos una de agua. Reduce el tartrato cúprico-potásico y otras sales metálicas; no fermenta directamente; con el ácido nítrico se transforma en una mezcla de ácidos sacárico y múcico; los ácidos minerales diluídos la transforman en galactosa y glucosa, y los orgánicos se combinan con ella a 100° formando derivados de constitución análoga a la de los ésteres; experimenta fácilmente la fermentación láctica, y más difícilmente la alcohólica.

Se extrae de la leche, para lo cual se coagula por medio de un ácido la caseína de ésta, y se concentra el suero hasta consistencia de jarabe para que cristalice la lactosa.

1.027. Polisacáridos o *poliosas*.—Existen en el organismo vegetal ciertas substancias cuyas fórmulas tienen relación muy sencilla con la de las glucosas, puesto que según sus reacciones parecen resultar de la deshidratación de varias moléculas de aquéllas; su fórmula general puede ser la siguiente: $nC_6H_{12}O_6-(n-1)H_2O$; según los trabajos de algunos químicos, proceden de transformaciones que experimentan los principios azucarados existentes en las plantas a medida que éstas avanzan en su desarrollo. Estas substancias han recibido el nombre de *polisacáridos*, y de ellas deben mencionarse, en primer término, las *dextrinas*, las *féculas* y las *celulosas*. Al lado de estas substancias se expondrán otras que tienen con ellas relaciones más o menos estrechas, o que son derivados suyos.

1.028. Dextrinas.—$(C_6H_{10}O_5)n$.—Estas sustancias, llamadas así porque desvían a la derecha el plano de polarización de la luz, se hallan en los jugos vegetales; son sólidas, amorfas, blancas, aunque generalmente suelen 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; solubles en agua, a la que dan viscosidad, insolubles en el alcohol y en éter; el calor las descompone. No toman color azul con el yodo sino rojo vinoso, si bien no en todas; los ácidos diluídos y la diastasa las convierte en glucosa. Su peso molecular es inferior al del almidón; reaccionan con la fenilhidracina y dan también otras reacciones de las hexosas.

Se preparan tostando el almidón a temperaturas que no pasen de 210°; también sometiendo las féculas a la acción del ácido nítrico diluído, a temperatura de 120°, o calentando a 75° una mezcla de agua, malta o cebada germinada y fécula. De la dextrina que se prepara industrialmente, han logrado separar Musculus y Gruber varias especies químicas distintas, a las que se han designado con los nombres de *eritro-dextrina* y de *acro-dextrinas*, que son tres (α, β, γ).

Se emplean para preparar los vendajes dextrinados y para el apresto de algunos tejidos, reemplazando a las gomas en estos y otros usos.

1.029. Glicogeno *(dextrina animal).*—$(C_6H_{10}O_5)n$.— Descubierto por Claudio Bernard (1856) en el hígado y después en la placenta; existe además en varios órganos durante la vida fetal, en la yema del huevo y en algunos moluscos. Es polvo amorfo, blanco; con el agua da líquidos opalinos; insoluble en alcohol y en éter; con el yodo toma color violáceo o rojo pardo; los ácidos diluídos, las diastasas, la saliva, etc., le convierten en glucosa, y el ácido nítrico en oxálico. Se prepara tratando por alcohol una decoción de hígado en el agua; el precipitado se hierve con legía de potasa y se vuelve a precipitar por alcohol; se disuelve en ácido acético cristalizable, se precipita nuevamente por alcohol y se repiten varias veces estas operaciones hasta tener el glicógeno puro.

Tiene importancia, porque su presencia en la economía animal explica la de la glucosa normal y la de ciertos estados patológicos.

1.030. Gomas.—Se da este nombre a ciertos principios muy abundantes en el organismo vegetal, que suelen exudarse al exterior de los tejidos; son amorfos, incoloros o amarillentos, translúcidos, inodoros y de sabor más o menos dulce; se disuelven o se ablandan en el agua, dando a este líquido consistencia mucilaginosa; insolubles en alcohol y en éter, fijos a la acción del calor, neutros a los papeles reactivos, y tratados por ácido nítrico dan constantemente, entre otros productos, *ácido múcico.*

Según los trabajos de Fremy y de otros químicos, las gomas están constituídas por ciertos compuestos neutros isómeros de la dextrina, féculas y celulosa, que funcionan como un ácido débil llamado *ácido gúmico*, unido a ciertas bases minerales, formando sales insolubles unas y solubles otras, generalmente de calcio y de potasio; los solubles se hacen insolubles calentándoles a unos 150° o 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 a 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 diluído en agua, se transforma en *arabinosa*, que es dextrogira; tratada por ácido nítrico da 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 rosáceas, y está formada por una mezcla de gumatos solubles en agua fría y de metagumatos insolubles de potasio y de calcio, que constituyen la cerasina; éstos se convierten en gumatos solubles (arabina), hirviéndoles con agua.

La *basorina* o *adragantina* existe en las gomas de Bassora y de tragacanto, y es el principio mucilaginoso de dichas gomas; insoluble en agua; se hincha considerablemente cuando se le deja en contacto de aquélla, transformándose en una jalea transparente; desecada después, da una substancia de la misma composición que la dextrina; con el ácido sulfúrico diluído se transforma en glucosa cristalizable y con el ácido nítrico da mucho ácido múcico.

Mucílagos.—Se da este nombre a ciertos principios parecidos a las gomas, existentes en algunas semillas, como la de lino, la de membrillo, la de zaragatona; en algunas raíces, como la de malvabisco, y en otras partes del organismo vegetal. Se disuelve en agua, produsiendo líquidos viscosos, siendo éste el medio que se emplea para extraerles de las partes vegetales que les contienen.

ALMIDON.—$C_6H_{10}O_5$

1.031. Historia y estado en la naturaleza.—Conocido ya por los antiguos griegos y romanos que le dieron el nombre de *amylum*, para expresar que se obtenía sin moler los granos. Se halla en casi todos los vegetales, especialmente en las gramíneas (trigo, centeno, cebada, maíz, arroz), en las semillas de las leguminosas (garbanzos, alubias, lentejas, habas), en las patatas, en los tallos y en la corteza de muchas plantas, en varios frutos, etc.

1.032. Propiedades.—Se presenta en un polvo suave al tacto, en forma de glóbulos esferoidales, ovoideos o poliédricos, que observados al microscopio, se ve que tienen estructura organizada, su magnitud es variable, según las distintas clases de féculas, y su diámetro oscila entre 2 (almidón del *Chenopodium chinou*) y 185 milésimas de milímetro (fécula de patata); están formados por capas concéntricas, tanto más gruesas cuanto más exteriores son; esta estructura se observa bien 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 externas, dando al grano una forma parecida al de una alcachofa abierta, en cuyo interior se observa un espacio vacío que presenta una depresión llamada *hilo*.

El almidón es blanco, inodoro, insípido; su densidad 1,53; es insoluble en agua, en alcohol y en éter.

El almidón, como todas las féculas, es neutro a los papeles reactivos; hervido con agua y tratado después por bromo, toma color amarillento, y con el yodo le toma azul intenso, porque se forma *yoduro de almidón*, reacción tan sensible y característica,

que sirve para demostrar cantidades muy pequeñas de yodo ($^1/_{500}$ de miligramo) o de almidón; esta coloración desaparece a 100°, volviendo a aparecer cuando se enfría (**113**), si no se prolongó mucho la acción del calor. El almidón no da las reacciones de las hexosas.

Cuando se le calienta con agua a unos 70° se hincha bastante sin disolverse, transformándose en una masa translúcida y gelatinosa, llamada *engrudo de almidón*; si se le hace hervir con mucha agua y filtrando, pasa un líquido algo turbio que contiene la parte *soluble* de almidón *(la amylo-pectina)*, que se precipita agregando alcohol.

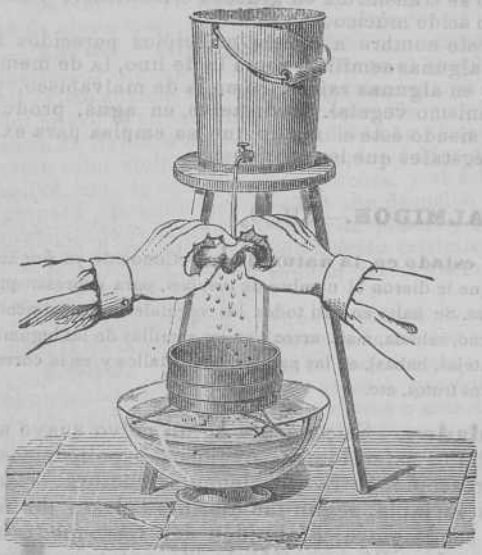


Fig. 138.—Extracción del almidón.

Hervido con los ácidos minerales diluídos en agua, se hidrata, transformándose en glucosa.

Puede experimentar las fermentaciones láctica y butírica por la acción de ciertos fermentos; pero la fermentación más notable e importante de las que pueden experimentar las féculas es la que se verifica bajo la influencia de la *diastasa* (**911**), que se desarrolla en las semillas durante la germinación, y produce en las féculas un fenómeno de hidratación primero, y de desdoblamiento después, cuyo resultado es la transformación del almidón en dextrina y maltosa. La saliva, el jugo pancreático y varias substancias nitrogenadas en descomposición, obran sobre la fécula como la diastasa.

1.033. Extracción del almidón.—Se extrae generalmente del trigo, por el procedimiento Martín. Por este procedimiento se extrae el almidón haciendo con la harina una masa blanda, sobre la que se hace caer un pequeño chorro de agua (fig. 138), malaxándola al mismo tiempo por un medio cualquiera, el agua arrastra consigo el almidón y deja el gluten aislado bajo la forma de una masa elástica

que se puede utilizar como substancia alimenticia; por el reposo el agua deja sedimentar el almidón, mas algo de gluten que se ha escapado y se hace fermentar para separarle, lavando después y desecando el almidón.

Cuando se quieren extraer las féculas de otras partes vegetales, se las reduce a pulpa, y se lava ésta con un filete de agua para arrastrar 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 una corriente de air .

1.034. Aplicaciones –Tiene numerosos usos en Medicina, en la industria, en las artes y en la economía doméstica. Las féculas son la base de la fabricación del alcohol de semillas, porque transformadas en glucosas, ya por la acción de los ácidos diluídos, ya por la diastasa, y haciendo fermentar aquélla, se obtiene alcohol; y si a éste se le hace experimentar la fermentación acética, se tendrá vinagre, como se verá más adelante al estudiar el ácido acético.

Harinas.—Recibe este nombre el polvo resultante de la molienda de ciertas semillas *(trigo; centeno, avena, cebada, maiz,* etc*)*, pero sobre todo los cereales. Las harinas están constituídas por el *salvado,* que es las pequeñas láminas a que se reduce el tegumento celulósico propio del grano cuando se le muele, que se separa del resto por la tamización, acompañado de una parte de los demás principios de las harinas; con el *salvado* van también unos principios activísimos las *vitaminas*, sin las cuales está demostrado que es imposible la nutrición; el polvo que resulta de la tamización de aquel, que es lo que constituye la harina propiamente dicha, está formado por *almidón, dextrina, glucosa, restos del salvado y agua;* además, cuando se incinera, queda un residuo mineral formado más principalmente por *fosfatos sódico, cálcico* y *magnésico*, y por *sílice.* 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 substancias nitrogenadas, que constituye la parte más nutritiva de los cereales y, por lo tanto de las harinas. Se creyó que era un principio inmediato, pero después se han aislado de él, por la acción de los disolventes, diversos principios, como la *fibrina vegetal*, la *glutina*, la *caseína vegetal* y una *substancia grasa;* además, cuando se tratan las harinas por 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 e insolubles en agua; desecado a 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 agua; sometido a la acción del ácido sulfúrico, se transforma en leucina, tirosina y ácido glutámico. Queda como residuo en la extracción del almidón por el procedimiento Martín, y se emplea en la fabricación de un pan para los que padecen de diabetes sacarina y para adicionarle a las harinas y fabricar ciertas pastas alimenticias.

Panificación.—La principal aplicación de las harinas es la fabri-

cación del pan; en ésta hay que distinguir tres períodos: 1.°, el *amasado* o 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, o sea una porción de masa de otra operación anterior, que haya comenzado a fermentar, y que puede reemplazarse en caso necesario por un poco de levadura de cerveza; el amasado se practica por diversos medios mecánicos, y se da por terminado cuando la masa es bien homogénea; 2.°, la *fermentación*, cuyo objeto es hacer que se modifiquen algunos de los principios que contiene la harina, mediante la influencia de la levadura o fermento, para que sea más fácil su digestión. Durante este período, la masa se hincha, porque en su interior se desarrolla gas anhídrido carbónico, procedente de la fermentación alcohólica que experimenta la glucosa, que, quedando aprisionado en la masa, hace que ésta se vuelva esponjosa y ligera. La *levadura* puede ser reemplazada, siempre que la temperatura ambiente sea baja y no permita una buena fermentación, por diversas sustancias que con el nombre de *levaduras artificiales*, *levadura inglesa*, *polvos de subir*, etc., se expenden en el comercio: estas sustancias suelen ser mezclas a base de *carbonato amónico* (**612**) o *bicarbonato sódico* y *cremor tártaro* (tartrato ácido de potasio) que por el calor desprenden considerable cantidad de gases; 3.° la *cocción*, que consiste en colocar la masa dividida en trozos o panes dentro de hornos calentados a unos 300°, por espacio de un cuarto de hora o media hora; la parte exterior de los panes se endurece, tomando color amarillento, debido a la desecación del gluten y a la torrefacción de una parte del almidón, que se convierte en pirodextrina, formándose lo que se llama *corteza del pan;* la parte interior, o *miga*, que no experimenta tanto calor, se hace muy esponjosa por la dilatación de los gases.

1.035. Inulinas.—$C_6H_{10}O_5$.—Son las substancias amiláceas que existen en la raíz de énula *(inulina helenium)*, en la de pelitre, en las achicorias, en los tubérculos de dalia, en el topinambour, etc. Están formadas por gránulos análogos a los del almidón; son blancas, insípidas, solubles en agua caliente y poco en la fría, y no forman engrudo; insolubles en el alcohol, son levogiras, el yodo no las da color azul, sino amarillo parduzco; los ácidos diluídos la transforman en levulosa; no precipitan por el acetato triplúmbico. Se preparan reduciendo a pulpa los tubérculos de dalia, de topinambour, etc., y lavando aquélla con un filete de agua sobre un tamiz, el líquido lechoso deja sedimentar la inulina.

1.036. Liquenina.—$C_6H_{10}O_5$.—Es el almidón de los líquenes; se presenta amorfa, translúcida, amarillenta; se hincha en el agua fría y se disuelve en agua hirviendo, cuya disolución evaporada deja un residuo de aspecto gelatinoso; es insoluble en alcohol y en éter, el yodo la da color pardo, el ácido sulfúrico diluído la convierte en glucosa, y el nítrico en ácido oxálico. Se extrae del líquen de Islandia haciendo decocciones con él, después de separar el principio amargo de las que se precipita la liquenina por el alcohol, se lava el precipitado y se deseca.

CELULOSA.—$(C_6H_{10}O_5)n$.

1.037. Estado en la naturaleza.—Forma las paredes de las células vegetales jóvenes, de donde le viene su nombre, el algodón, la medula de saúco, etc., y mezclada con otras substancias, las células más antiguas, sobre todo de la parte leñosa de los vegetales, en donde se la encuentra penetrada por cuerpos extraños de diversa naturaleza, como la llamada *materia incrustante*, que da espesor y rigidez a los tejidos, varias substancias nitrogenadas, compuestos pécticos, resinas, materias colorantes, etc., además de los compuestos minerales que, más o menos modificados, forman las cenizas de dichas partes vegetales.

1.038. Propiedades físicas.—Es sólida, blanca, su densidad 1,25 a 1,45; insoluble en agua, en alcohol, en éter y en otros disolventes neutros; se disuelve en soluciones concentradas de Cl_2Zn, SO_4H_2 concentrado, sulfocianatos, etc., pero su disolvente mejor es el *líquido cupro-amoniacal* o *reactivo de Schweitzer;* el agua, las sales y los ácidos, la precipitan de esta disolución, formando masas gelatinosas *(hidrocelulosa)* que lavadas cuidadosamente con alcohol, se transforman en un polvo amorfo, que tiene todas las propiedades de la celulosa; la hidrocelulosa disuelta en sosa cáustica y reprecipitada en estado gelatinoso por diversas sales, sirve para preparar la seda artificial.

Con el reactivo antes aludido, pudo Fremy distinguir entre sí varias substancias que se confundían antes con la celulosa, y a las que dió los nombres de *paracelulosa*, *vasculosa*, *fibrosa* y *cutosa*, siendo ésta la base de la clasificación que hizo de los principios celulósicos.

Es fija a la acción del calor, y cuando se somete a ésta, experimenta la destilación seca, dando muchos productos líquidos (alcohol metílico, ácido acético, acetona, fenoles, breas, etc.), y gases combustibles que pueden utilizarse para el alumbrado, dejando un resíduo más o menos abundante de carbón.

1.039. Propiedades químicas.—Hidrogenando la celulosa por medio del ácido yodhídrico a 180°, se transforma en dodecano $(C_{12}H_{26})$; con el yodo no toma color azul; las mezclas oxidantes la convierten en ácido oxálico y en fórmico. Los ácidos clorhídrico y sulfúrico diluídos, algunos cloruros como el de cinc y otros cuerpos, la transforman primero en una substancia amiloidea insoluble en agua, que se hincha mucho en ella y toma color azul con el yodo; continuando la acción de dichos cuerpos, termina por transformarse en glucosa o manosa, según la procedencia de la celulosa empleada.

Introduciendo el papel sin cola en ácido sulfúrico durante muy

poco tiempo (**231**) y lavándole luego perfectamente con agua primero, con amoniaco después y, por último, otra vez con agua, adquiere al secarse 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 Poumarede.

El ácido nítrico dilnído, y auxiliando su acción por el calor, oxida a la celulosa, desprendiéndose vapores nitrosos y anhídrido carbónico y transformándola en ácido oxálico como los oxidantes.

El ácido nítrico concentrado, y mejor aún una mezcla de dicho ácido y del sulfúrico producen varios derivados, que son las llamadas *celulosas nítricas*, compuestos cuya constitución es la misma que la de los ésteres nítricos, y en los que, por lo tanto, la celulosa funciona como un alcohol polidínamo.

Si se trata la celulosa del papel de filtro o de algón por anhídrido acético y ácido sulfúrico concentrado, se obtiene un derivado octoacetilado de una biosa. la *celosa;* ésta, por inversión, da glucosa. La celosa es la poliosa más sencilla que deriva de la celulosa, así como la maltosa es la que deriva del almidón. La celulosa y el almidón son dos substancias completamente distintas, y no puede considerarse la primera como almidón más o menos polimerizado.

Tratando las cubiertas de ciertos moluscos por ácido clorhídrico, e hirviéndolas después con potasa, se ha obtenido una substancia blanca, análoga a la celulosa, que ha recibido el nombre *celulosa animal* o *tunicina*. Se diferencia de la celulosa en que no se altera por la acción de la potasa a 200°, pero se asemeja a ella, en que se convierte en glucosa por el ácido sulfúrico.

1.040. Extracción de la celulosa.—Se extrae hirviendo el algodón, el trapo viejo, el papel, etc., con disoluciones poco concentradas de potasa, lavándola después con agua y tratándola sucesivamente por agua de cloro, ácido acético, alcohol, éter y, por último, con agua, y desecándola a 100°.

1.041. Aplicaciones.—Se emplea en la fabricación del papel, para lo que se utiliza la celulosa de una porción de substancias, como la de los trapos viejos, la del esparto, la de ciertas pajas, madera de chopo, etc.; de estos papeles cuyo estudio corresponde a las obras de Química aplicada, deben mencionarse los que se usan en los laboratorios para las filtraciones, de las cuales el más puro es el llamado *papel de Berzelius*, que apenas deja cenizas cuando se le quema.

Se emplea también la celulosa para la fabricación de los tejidos de hilo y de algón, para preparar el algodón pólvora, colodión, pólvoras sin humo, seda artificial, películas incombustibles para cinematografía (celosa), etc.

ACIDOS ORGÁNICOS

1.042. Ya hemos visto que se denominan ácidos todos los cuerpos que al sufrir la disociación electrolítica producen H-ión (**71**). La función ácido orgánico tiene una significación más restringida, y solamente comprende los compuestos ácidos derivados por oxidación de los alcoholes primarios, siendo su grupo funcional $-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$ *carboxilo*. Esta función no puede caracterizarse solamente por la propiedad de dar H-ión, sino por ésta y por las que más adelante se indicarán como propias del grupo *carboxilo*.

Según el número de carboxilos que tengan en la molécula, los ácidos se dividen en monobásicos, bibásicos, etc., y, según de los hidrocarburos de qoe procedan, en saturados, etilénicos y acetilénicos.

En la nomenclatura se designan por la terminación *oico:* metanoico, etanoico, etc.

1.043. Acidos monobásicos saturados.—Algunos se encuentran en la naturaleza, ya en estado de libertad, ya combinados en forma de sales o de ésteres de los alcoholes monovalentes (ceras) o de la glicerina en las grasas y aceites.

1.044. Propiedades.—Los primeros términos son líquidos, más densos que el agua y se mezclan con ella en todas proporciones; los de mayor número de átomos de carbono son líquidos oleaginosos poco o nada solubles en el agua y cuya densidad va disminuyendo a medida que avanzan en la serie; los términos más elevados son sólidos, insolubles en agua y menos densos que ella.

Los puntos de fusión de los ácidos normales de un número de átomos de carbono par, son superiores a los de sus homólogos de número de átomos impar, entre los que están comprendidos.

La energía química va disminuyendo a medida que se hace mayor el resto inactivo de la molécula. Producen sales al reaccionar sobre los hidratos o carbonatos, y los primeros términos atacan a los metales.

Por reducción regeneran los alcoholes primarios. El cloro sustituye el hidrógeno no carboxílico, dando diferentes derivados halogenados, llamados ácidos clorados:

$$CH_3 - CO_2H + Cl_2 = CH_2Cl - CO_2H + HCl.$$

El PCl_5 da cloruros de radical ácido:

$$3CH_3 - COOH + PCl_3 = P(OH)_3 + 3CH_3 - COCl.$$

Con los alcoholes dan ésteres con eliminación de agua:

$$R - COOH + C_2H_5OH = R - COOC_2H_5 + H_2O.$$

Por destilación de sus sales alcalinas o alcalino-térreas se obtienen hidrocarburos, aldehidos o cetonas.

1.045. Preparación.—1.° Por oxidación de los alcoholes primarios y de los aldehidos.

2.° De los compuestos halogenados que tengan el grupo $-CCl_3$:

$$CH_3 - CCl_3 + 3KOH = 3KCl + H_2O + CH_3 - CO_2H.$$

3.° Por hidratación de los nitrilos:

$$R - C \equiv N + 2H_2O = R - COONH_4.$$

4.° Por saponificación de los ésteres:

$$R - CO_2CH_3 + H_2O = R - CO_2H + CH_3OH.$$

5.° Por la acción del CO sobre los alcoholatos alcalinos o del CO_2 sobre los derivados sodados de los hidrocarburos o sobre los compuestos de Grignard. *(Véase compuestos órgano metálicos.)*

1.046. Cloruros de radicales ácidos.—Son cuerpos resultantes de la sustitución del hidroxilo de los ácidos por el cloro; también 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 ésteres clorhídricos con los alcoholes respectivos; aquéllos son cloruros de radicales positivos, éstos lo son de radicalas negativos. Se nombran con la palabra genérica, *cloruro*, y otra especifica, que es el nombre del radical del ácido; ejemplo: *cloruro de acetilo*. Ya en la Química inorgánica se mencionaron algunos cloruros de radicales de los ácidos minerales, como los de thionilo, sulfurilo, nitrilo, fosforilo, etc.

Son líquidos, incoloros, de olor repugnante, volátiles, insolubles en agua, que les descompone rápidamente como a los cloruros de los ácidos inorgánicos, produciéndose ácido clorhídrico, y el ácido correspondiente al radical del cloruro; a esto es debido que emitan humos blancos de ácido clorhídrico en el aire húmedo; el hidrógeno naciente les transforma en aldehidos primero, y en alcoholes después; con los hidratos alcalinos 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 substancias.

Se preparan por la acción de cuerpos clorurantes, como los clo-

ruros y el oxicloruro de fósforo, sobre los ácidos o sobre sus sales alcalinas.

1.047. Anhidridos de ácidos orgánicos.—Estos cuerpos, cuyo descubrimiento se debe a Gerhardt, resultan de la sustitución del hidrógeno básico de los ácidos, por el radical del mismo ácido o de otro diferente; en el primer caso el anhidrido será *simple*, en el segundo será *mixto* o *doble*. Estos anhidridos, como los de ácidos inorgánicos, se diferencian del ácido respectivo en una molécula de agua. Su nomenclatura es la misma que la de los anhidridos inorgánicos; así se dice: *anhidrido acético*, *benzoico*, *aceto-valérico*, etc.

La mayor parte son líquidos, algunos sólidos, de olor picante; insolubles o poco solubles en agua, solubles en el éter, volátiles sin descomponerse los simples; los mixtos se desdoblan por el calor en los dos anhídricos 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 ácido y lo mismo los álcalis; en contacto del amoníaco dan amidas; con los alcoholes forman ésteres, con los cloruros de fósforo se convierten en cloruro de radical del ácido y con el persulfuro de dicho cuerpo se transforman en anhidridos sulfurados.

Como se ha dicho antes, estos cuerpos se forman por la acción del cloruro del radical de un ácido sobre una sal alcalina del mismo o de otro diferente; en el primer caso resulta un anhidrido simple, en el segundo un anhidrido mixto o doble.

$$R - COCl + R'COONa = R - CO - O - CO - R'.$$

ACIDO FORMICO (metanoico).—H — COOH

1.048. Este ácido fué descubierto por Fischer (1760), que le confundió con el acético, y analizado por Liebig en 1832. Existe en las hormigas rojas y en ciertos líquidos y tejidos de la economía animal y vegetal, como las hojas de los pinos y la *urtica urens*.

Es líquido, incoloro, de olor picante, más denso que el agua (1,22) y muy soluble en ésta; cristaliza a 0°, se funde a +8°,6 y hierve a 100°; 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 a 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 período de la reacción se producen anhidrido carbónico e hidrógeno. Los metales reemplazan a un átomo de hidrógeno de este ácido para formar las sales respectivas, llamadas *formiatos* (CHO_2M' o

H · COOM), solubles en agua, excepto el de plomo, que no se disuelve sino en agua hirviendo.

Se prepara por los métodos generales indicados, y además oxidando algunas substancias orgánicas, como el almidón o el azúcar, por el bióxido de manganeso y ácido sulfúrico. Hoy se utiliza para esta preparación el desdoblamiento del ácido oxálico por la glicerina en anhidrido carbónico y ácido fórmico:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OCOH \end{array} + CO_2 + H_2O$$

estermonofórmico.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OCOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ COOH \end{array}$$

Se le ha obtenido por síntesis uniendo el óxido de carbono con el agua y el CO_2 con el C_2H_2 por los efluvios eléctricos:

$$CO + H_2O = CH_2O_2$$

ACIDO ACETICO (etanoico).—$CH_3 - COOH$

Peso molecular. 59,86 (60)

1.049. Historia.—El *vinagre*, cuya acidez se debe a este ácido, es conocido desde la más remota antigüedad; los alquimistas conocieron el *vinagre radical;* el ácido acético puro y cristalizable le obtuvieron por primera vez (1786) Wertendorff y Lowit; su síntesis la efectuó Melsens en 1845.

1.050. Estado en la naturaleza.—Existe libre y unido a las bases, aunque en pequeña cantidad, en la savia de algunas plantas y en diversos líquidos y tejidos animales, como el sudor, el líquido de ciertas glándulas y músculos, en la sangre de los leucémicos, etc.

1.051. Propiedades físicas.—Es líquido, incoloro, de olor fuerte y sofocante; sabor, muy agrio; su densidad, 1,063 (11° B.é); es muy ávido de agua, absorbiendo la humedad atmosférica; se mezcla con aquélla en todas proporciones, y estas mezclas van aumentando de densidad hasta que llegan a la de 1,073, que corresponde a una molécula de agua para una de ácido, volviendo después a disminuir, por lo que no se puede determinar la

riqueza de sus soluciones con los areómetros como la de otros ácidos; a la temperatura de + 16°,66 se solidifica, transformándose en láminas transparentes e incoloras, pero puede conservar el estado líquido a muchos grados por debajo de aquella temperatura, cristalizando de pronto cuando se le mueve; hierve a 119°, produciendo vapores incoloros, cuya densidad a 240° es 2,09, al rojo se descompone en formeno, acetileno, bencina, aldehido, acetona, etcétera, además de anhidrido carbónico y agua.

1.052. Propiedades químicas.—Es ácido enérgico y monobásico; enrojece fuertemente las tinturas vegetales azules; su vapor arde con llama azulada; es corrosivo como los ácidos minerales enérgicos, produciendo quemaduras en la piel.

El cloro actúa sobre él dando ácidos clorados por sustitución; con el bromo da también directamente derivados bromados, pero no con el yodo, que no les forma sino indirectamente; se oxida con dificultad; sin embargo, el ácido peryódico le transforma en ácido fórmico o en anhidrido carbónico; ataca a algunos metales, desprendiendo hidrógeno y formándose la sal correspondiente; favorece la oxidación de otros, con cuyos óxidos se combina; los cloruros y el oxicloruro de fósforo le transforman en *cloruro de acetilo:*

$$\underset{\text{ácido acético.}}{4CH_3-CO_2H} + C'_5P=4CH_3-COCl + PO_4H_3 + ClH.$$
$$\text{cloruro de acetilo.}$$

Esterifica el alcohol para formar el éster acético.

1.053. Preparación.—Este ácido se forma en muchas reacciones; en la oxidación lenta del alcohol, del éter o del aldehído vínicos; en la destilación seca de la madera y de otras substancias orgánicas; en la acción de la potasa fundida sobre las féculas, el azúcar y sobre otros ácidos orgánicos, etc. Se forma por procedimientos sintéticas. De estas reacciones se utilizan para prepararle las dos primeras; es decir, la *oxidación del alcohol vínico* ($C_2H_6O + O_2 = H_2O + C_2H_4O_2$), y la *destilación seca de la madera.*

La oxidación lenta del alcohol por el oxígeno del aire puede efectuarse bajo la influencia del negro de platino; pero generalmente se verifica por la intervención de un hongo *(mycoderma 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, porque es *aerobio.*

Cuando se quiere activar la acetificación del alcohol de dichos líquidos, se suele emplear en la industria un tonel (fig. 139), en cuya tapa superior hay una abertura, por donde se vierte el líquido alcohólico, que muchas veces son mezcla de aguardiente, agua y una substancia

albuminoidea, como zumo de remolacha o de patatas, que sirve para favorecer el desarrollo del fermento; el líquido pasa gota a gota por los agujeros practicados en un doble fondo que tiene el tonel en la parte superior, y en forma de lluvia cae sobre trozos de haya, contenidos en el interior de aquél e impregnados previamente de vinagre fuerte, que ofrecen gran superficie para que actúe el oxígeno del aire; en la parte inferior hay orificios *o*, por los que circula el aire en el interior del tonel, corriente de aire que se favorece por tubos *tt'* que a manera de chimeneas salen de la tapa; por otro fondo con agujeros gotea el líquido, que se extrae por la llave *r*, convertido en vinagre o en ácido acético diluído.

Se obtienen grandes cantidades de ácido acético por la destilación seca de las maderas; los productos de esta destilación están formados por gases y por vapores de substancias líquidas; los gases se les hace llegar al hogar para que sirvan de combustible; los vapores se condensan en un gran serpentín enfriado por agua, resultando una parte acuosa y breas, que se destila nuevamente para separar la mayor parte de éstas; las primeras porciones que destilan contienen el alcohol metílico (página 595) y los siguientes el ácido acético, que se neutraliza con cal para formar acetato cálcico, que se transforma después en acetato de sodio por el sulfato sódico, se filtra para separar el sulfato de calcio y concentrando los líquidos, cristaliza el acetato sódico impuro; se le somete durante algún tiempo a 250° para que se carbonicen las materias breosas y no se altere la sal; disuelta en agua y cristalizada nuevamente, se la obtiene pura; desecada y tratada por 60 % de su peso de ácido sulfúrico de 60°, se separa el ácido acético.]

Fig. 139.
Tonel para la acetificación del alcohol.

En los laboratorios se suele preparar el ácido acético cristalizable tratando el acetato sódico o el plúmbico por ácido sulfúrico o por el sulfato ácido de potasio; se forma sulfato plúmbico o una mezcla de este sulfato y el potasio, y el ácido acético se desprende;

$$\underset{\text{acetato sódico.}}{CH_3 - COONa} + SO_4H_2 = SO_4HNa + \underset{\text{ácido acético.}}{CH_3 - COOH}.$$

Se coloca la mezcla del acetato y el ácido en una retorta que comunica por el intermedio de una alargadera o de un refrigerante de Liebig, con un recipiente enfriado para que el ácido vaya cristalizando a medida que se condensa.

1.051. Síntesis del ácido acético.—Se ha conseguido sintetizarle por varios procedimientos; uno de ellos debido a Melsens, consiste en tratar el ácido tricloro-acético obtenido también sintéticamente por hidrógeno naciente, desprendido por la acción de la amalgama de sodio:

$$CCl_3 - CO_2H + 3H_2 = 3HCl + CH_3 - CO_2H.$$

Otro es el fundado en la acción del oxicloruro de carbono sobre el carburo tetrahídrico; se forma ácido clorhídrico y cloruro de acetilo, que tratado por agua de ácido clorhídrico y ácido acético.

1.° $\underset{\text{cloruro de carbonilo.}}{Cl_2(CO)''} + CH_4 = HCl + \underset{\text{cloruro de acetilo.}}{CH_3 - COCl}.$

2.° $\underset{\text{cloruro de acetilo.}}{CH_3 - COCl} + H_2O = HCl + \underset{\text{ácido acético.}}{CH_3 - COOH}.$

1.055. Aplicaciones.—El ácido acético cristalizable y el concentrado se emplean como reactivos y como disolventes de ciertas substancias; 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 4 o 5 %, y se determina por procedimientos acidimétricos, que constituyen la parte de la volumetría, llamada *acetimetría*. Se suelen adulterar con varias substancias, entre las que figuran, en primer término, ciertos ácidos minerales, como el sulfúrico y el clorhídrico, cuyo objeto es aumentar su acidez. Ya se ha dicho cómo se obtienen por la acetificación de los líquidos alcohólicos.

1.056. Acetatos.—$CH_3 - COOM'$.—Son sales resultantes de la sustitución del hidrógeno del carboxilo 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 o 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 hidróxidos metálicos. Son casi todos solubles en agua, excepto los de molibdeno o tungsteno, que son insolubles, y el argéntico y el

mercurioso, que son poco solubles. Algunos son delicuescentes; el calor les descompone, transformándoles en carbonatos, en óxidos, en metal o en una mezcla de ellos, según la naturaleza del metal, desprendiéndose entre otros productos acetona; los de los metales alcalinos, sometidos a corrientes eléctricas, se desdoblan en agua, anhídrido carbónico y etano. Se preparan por la acción del ácido acético sobre los metales, sus óxidos o 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 éster acético de olor característico agradable; calentados con *potasa* o *sosa cáustica* y *anhídrido arsenioso*, desprenden *cacodilo*, cuyo olor es aliáceo y repugnante; los solubles dan con el *nitrato de plata* 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 obscuro que se vuelve amarillo, añadiendo ácido clorhídrico.

1.057. Acetato sódico *(tierra foliada mineral, piroliginito de sosa).*—$CH_3 - COONa$.—Cristaliza en prismas oblícuos romboidales que contienen tres moléculas de agua y son algo eflorescentes; es incoloro, de sabor amargo y picante; soluble en agua y en alcohol poco concentrado, se funde a 319°, sin descomponerse. Se prepara tratando el carbonato sódico por 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.

Se emplea en los laboratorios como reactivo y como antiséptico en Medicina.

1.058. Acetato amónico. — $CH_3.COO(NH_4)'$. — Descubierto por Boerhaabe en 1732; es blanco, soluble en agua y en alcohol; se funde a 89° y a mayor temperatura se descompone, transformándose en *acetamida*;

$$\underset{\text{acetato amónico.}}{CH_3 - CO_2NH_4} = H_2O + \underset{\text{acetamida.}}{CH_3 - CONH_2}.$$

Se prepara saturando el amoníaco por ácido acético.

Se emplea en Medicina su disolución con el nombre de *espíritu de Minderero*, que fué el que extendió su uso.

1.059 Acetatos de cobre. — El *acetato cúprico neutro (cristales de Venus, verdete)* $(CH_3 - COO)_2Cu'',H_2O$, cristaliza en prismas oblícuos romboidales, con una molécula de agua de cristalización; es verde azulado obscuro, de sabor metálico desagradable, soluble en agua, más en la caliente, poco soluble en alcohol; por el calor comienza perdiendo el agua de cristalización; entre 240° y 280° se

descompone, desprendiéndose anhidrido carbónico, acetona y ácido acético y dejando un residuo de cobre metálico muy dividido y pirofórico; el líquido azul obtenido en esta destilacion seca; cuando se le destila de nuevo da 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 *verdete gris* o *cardenillo*, en el que domina sobre todos el *acetato bicúprico* [$(CH_3 - COO)_2 : Cu''$, $Cu(OH)_2$, H_2O]; este producto se prepara industrialmente sometiendo láminas de cobre a la oxidación en presencia del ácido acético o de substancias que puedan producirle, como el orujo de la uva; transcurridas algunas semanas, se raspan aquéllas para separar el cardenillo, que se humedece con vinagre o agua acidulada con ácido acético, se coloca en moldes y se prensa para formar tortas o bolas.

Disolviendo el cardenillo en ácido acético y añadiendo a la disolución anhidrido arsenioso, se forma una substancia muy venenosa de un hermoso color verde *(verde de Schweinfurt)* o aceto-arsenito de cobre [$(CH_3 - COO)_2Cu$, $(AsO)_2Cu''$] que se emplea en la pintura y en la fabricación de papeles pintados y de flores artificiales.

1.060. Acetato neutro de plomo. $-(CH_3—COO)_2Pb''$. Cristaliza en prismas romboidales transparentes, con tres moléculas de agua, de sabor azucarado al pronto *(sal o azúcar de Saturno)* y estíptico después; soluble en agua y alcohol y eflorescente; se funde a 75° y comienza a descomponerse a 100° perdiendo agua y algo de ácido acético, transformándose en acetato sexquibásico; a temperaturas más elevadas se descompone completamente desprendiendo anhidrido carbónico, agua y acetona y dejando un residuo que es una mezcla de óxido de plomo y plomo metálico; las disoluciones de este acetato disuelven al óxido de plomo, produciéndose acetatos básicos; como todas las sales de plomo, es venenoso.

Se prepara tratando el litargirio por ácido acético o exponiendo láminas de plomo a la oxidación en presencia de dicho ácido.

Se emplea como reactivo, entre otros usos para precipitar las gomas, tanino, algunas materias colorantes, etc.; bastante en Medicina y en la industria para preparar el carbonato y el cromato de plomo y el acetato alumínico.

1.061. Acetatos básicos de plomo.—Los más importantes son: el *bibásico*, el *tribásico* y el *sexbásico*. El *bibásico* se prepara disolviendo el litargirio en una disolución de acetato neutro en proporciones convenientes.

El *acetato tribásico* o *subacetato de plomo* [$(CH_3—COO)_2Pb''$,

$2Pb(OH)_2$] cristaliza en agujas largas brillantes, blancas; muy solubles en agua, constituyendo su disolución, que es algo alcalina, el *extracto de Saturno;* insoluble en alcohol; es el más estable de todos los acetatos básicos. Su disolución es descompuesta por el ácido carbónico, precipitándose carbonato plúmbico y quedando en disolución acetato neutro, en cuyo hecho se funda uno de los procedimientos para fabricar el albayalde. Se prepara haciendo digerir el masicot o el litargirio en una disolución de acetato neutro (3 partes de acetato neutro en 8 de agua y 1 de litargirio).

Se emplea en Química como reactivo, en Farmacia para preparar el medicamento conocido con los nombres de *agua blanca, agua de vegeto, agua de Goulard* y otros, que no es más que agua de pozo a la que se ha adicionado disolución de acetato triplúmbico, produciéndose precipitado blanco de sulfato, carbonato y cloruro plúmbicos.

1.062. Acido butírico (*butanoico*).—$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$.—Descubierto por Chevreul en la manteca, en la que existe en estado de *butirina;* es líquido, incoloro, huele como la manteca rancia; su densidad 0,96; menos soluble en agua que los anteriores, y muy soluble en alcohol y en éter; el ácido nítrico le transforma en ácido sucínico. Forma sales solubles y cristalizables, siendo el butirato de calcio más soluble en frío que en caliente.

Se forma en gran cantidad en la fermentación butírica de algunos azúcares, como el de caña y el de uva, del engrudo de almidón, etc., a los que se añaden creta y queso en putrefacción; se forma primero lactato de calcio, que se descompone a su vez transformándose en butirato cálcico, que tratado por carbonato sódico pasa a burato de sodio, que descomponiéndole por el ácido sulfúrico, deja el ácido butírico libre. El fermento que produce esta fermentación es el *bacyllus amylobacter*, que según Van-Tieghem, puede transformar directamente a la glucosa en ácido butírico, sin la transformación previa en ácido láctico.

Se conoce un ácido *isoburítico* [$(CH_3)_2 = CH - COOH$].

1.063. Acidos valeriánicos (*pentanoicos*) ($C_5H_{10}O_2$).—Se conocen cuatro: el *normal* [$CH_3 - (CH_2)_3 - COOH$], el *isovaleriánico* [$(CH_3)_2 > CH - CH_2 - COOH$], el *etil-metil etanoico* [$(CH_3)(C_2H_5) = CH\ COOOH$] y el *trimetil* [$(CH_3)_3 \equiv COOH$]. El más importante es el segundo, descubierto también por Chevreul (1817) en el aceite del *Delphinus phocena*, por lo que se le dió el nombre de *ácido focénico* o *delfínico;* en 1830 se le halló en el producto de destilar con agua la raíz de valeriana, y se le llamó *ácido valeriánico* o *valérico*. Dumas demostró después que estos dos ácidos son idénticos, y le obtuvo por la oxidación del alcohol amílico; se le ha encontrado además en la raíz de angélica, en la asafétida y en otros productos vegetales; se produce en la descomposición de muchas substancias sulfo-nitrogenadas, por lo que se le halla en el queso rancio.

Es líquido, incoloro, de olor picante desagradable, que recuerda el de la valeriana y el del queso rancio; sabor acre; su densidad 9,95; poco

soluble en agua, a la que comunica sus caracteres; muy soluble en alcohol y en éter; él a su vez disuelve a ciertas resinas y al alcanfor; hierve a 175°; con las bases forma los *valerianatos* algunos de los cuales; como el de amonio y los de quinina y atropina, tienen aplicaciones terapéuticas.

Se prepara destilando la raíz de valeriana con agua, saturando el líquido obtenido, con exceso de carbonato sódico, descomponiendo el valerianato sódico por ácido sulfúrico y rectificando por destilación el ácido valeriánico. Se le obtiene oxidando el alcohol amílico con la mezcla de bicromato potásico y ácido sulfúrico.

1.064. Acidos palmitico y margárico.—Se creyó que eran diferentes, hasta los trabajos de Heintz, según los cuales el ácido margárico no es más que una mezcla de 90 % de ácido palmítico y 10 % de ácido esteárico, mezcla que se puede desdoblar por la cristalización fraccionada de los margaratos, y sobre todo el de magnesio. Sin embargo, Heintz ha conseguido preparar el verdadero ácido margárico por síntesis.

El *ácido palmítico* o *exadecanoico* ($C_{15}H_{31}COOH$) existe en el aceite de palma, en la esperma de ballena (*ácido cetílico*), en la cera de abejas y, según Chevreul, en casi todas las grasas. Es sólido, cristalino, blanco, inodoro e insípido; menos denso que el agua, insoluble en ésta, soluble en alcohol y en éter; se funde a 62° y hierve a 339°. Sus reacciones químicas son muy análogas a las del ácido esteárico, Se le prepara saponificando el aceite de palma por la potasa; el jabón obtenido se descompone por ácido clorhídrico y se cristaliza varias veces el ácido palmítico.

Se emplea en la fabricación de bujías.

El *ácido margárico* (*eptadecanoico*) (C_{16} H_{33} COOH) obtenido por síntesis, se presenta en escamas cristalinas, blancas, insolubles en agua, solubles en alcohol y en el éter, fusibles a 59°,9; hierve a 277° y se prepara tratando el yoduro de cetilo por cianuro potásico, para transformarle en nitrilo margárico; tratando después éste por potasa se transforma en margarato potásico con desprendimiento de amoníaco, cuya sal potásica se descompone por el ácido clorhídrico.

1.065. Acido esteárico *octodecanoico* ($C_{17}H_{35}COOH$). — Descubierto por Chevreul (1811) en los sebos; existe en todas las grasas sólidas animales y en la grasa vegetal en estado de éster glicérico *(triestearina);* se le ha encontrado libre en la coca de Levante.

Cristaliza en láminas pequeñas, blancas y lustrosas, inodoro e insípido; insoluble en agua, pero muy soluble en alcohol y en éter, de cuyas disoluciones cristaliza; se funde a 70°; el calor le descompone, dando ácido palmítico y otros productos; el ácido sulfúrico concentrado le disuelve sin tomar color, volviéndose a precipitar sin haberse alterado cuando se añade agua; tratado por ácido nítrico da los ácidos *cáprico enántico, caprotco, adípico, pimélico, sucínico* y *subérico;* con las bases forma *estearatos,* solubles los alcalinos, y sus disoluciones se fraccionan adicionándolas exceso de agua; los demás son insolubles o poco solubles.

Se prepara el ácido esteárico saponificando el sebo de carnero y des-

componiendo por ácido clorhídrico el jabón formado; se le trata por alcohol repetidas veces para purificarle.

Se emplea para fabricar las bujías esteáricas.

1.066. Acidos monobásicos eténicos y etínicos.—$C_n H_{2n-1} CO_2H$ y $C_n H_{2n-3} CO_2H$.—Son muy análogos a los saturados, diferenciándose de ellos por la propiedad de dar compuestos de adición con el hidrógeno, los halógenos, los hidrácidos, etc.

Acido oleico.—$C_{17}H_{33}COOH$.—Descubierto también por Chevreul; existe en la mayor parte de los aceites y en otras grasas en estado de éster glicérico *(trioleína);* es líquido oleaginoso, menos denso que el agua, insoluble en ésta, soluble en alcohol y en éter; de la disolución acuosa cristaliza por enfriamiento en agujas cristalinas, pequeñas, fusibles a + 14° y que se solidifican a + 4°; se descompone por el calor, dando varios productos y dejando como residuo sólido *ácido sebácico;* absorbe el oxígeno del aire tomando color obscuro y olor a rancio, cuya modificación se atribuye a que se forma un ácido llamado *oléníco* ($C_{16}H_{31}COOH$); el peróxido de nitrógeno le transforma en *ácido elaídico*, isómero del oleico, sólido, cristalino y fusible a +45°; el ácido yodhídrico le convierte en ácido esteárico; el nítrico concentrado le oxida rápidamente, dando muchos derivados como el ácido esteárico; con el sulfúrico forma ácido *sulfoleico;* la potasa fundida le desdobla en ácidos acético y 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 o poco solubles.

Se prepara saponificando el aceite con litargirio, tratando por éter el jabón plúmbico, para separar el oleato de plomo y descomponiendo éste por ácido clorhídrico.

Se emplea en la industria para preparar ciertos jabones, el que se obtiene en la fabricación de las bujías.

Acido linoleico.—$C_{16}H_{29}CO_2H$.—Fué obtenido y analizado por Sace, que le dió este nombre por su analogía con el oleico y por existir en el aceite de lino, tipo de los aceites secantes, es líquido, muy flúido, amarillento, inodoro, de sabor dulce al pronto y acre después; su densidad 0,92; no se solidifica a —18°; se oxida en el aire más rápidamente que el oleico, resinificándose, y tratado por el peróxido de nitrógeno no da ácido elaídico. Se prepara saponificando el aceite de lino por litargirio y descomponiendo el jabón plúmbico por ácido sulfhídrico.

1.067 Acidos bibásicos *(dioicos).*—**Generalidades.**—Estos ácidos tienen dos carboxilos, y por lo tanto, dos átomos de hidrógeno reemplazables por los metales y por otros radicales para formar las sales y demás derivados.

Sólidos cristalizables, más solubles en agua que los monobásicos que contienen la misma cantidad de carbono, pero lo son menos en el alcohol y éter; se descomponen parcialmente cando se intenta volatilizarles. Por ser bibásicos forman sales neutras, ácidas y mixtas, dos clases de ésteres, dos cloruros y dos amidas. Forman también un anhídrido y varios derivados pirogenados.

Se prepara oxidando los *dioles*, los aldehidos correspondientes o los ácidos de función alcohólica.

Por hidratación de los dinitrilos:

$$CH_2CN - CH_2CN + 4H_2O = CO_2H - CH_2 - CH_2 - CO_2H + 2NH_3$$

ACIDO OXALICO.— $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$
(etano dioico).

1.068. Historia.—Mencionado por Savari en 1773; extraído por Scheele (1784) de la sal de acederas *(oxalis acetosella)*, demostrando al mismo tiempo que era igual al obtenido por Bergmann (1776); por la acción del ácido nítrico sobre el azúcar *(ácido sacarino)*; sintetizado por Drechsel (1868).

1.069. Estado en la naturaleza.—En el reino mineral se le halla constituyendo el oxalato básico de hierro *(humboldtita)*; en el vegetal, en los garbanzos verdes, en las acederas en estado de oxalato potásico, de oxalato sódico en el ruibarbo, en la genciana, en la cúrcuma y en otra porción de vegetales, de oxalato cálcico en ciertos líquenes y de oxalatos magnésico y 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 a las moras *(moriformes)*.

1.070. Propiedades. — Cristaliza en prismas oblicuos cuadrangulares con dos moléculas de agua, incoloro, inodoro, de sabor ácido intenso; su densidad, 1,64; se disuelve en 15,5 partes de agua a 10° y en su peso a la de la ebullición; es soluble en alcohol; a la temperatura ordinaria se efloresce en el aire; a 98° pierde las dos moléculas de agua, fundiéndose primero en ellas, a 132° comienza a descomponerse y a 160° una parte se sublima sin alterarse y otra se desdobla en agua, óxido de carbono, anhidrido carbónico y ácido fórmico:

$$\underset{\text{ácido oxálico.}}{3C_2H_2O_4} = H_2O + CO + 2CO_2 + \underset{\text{ácido fórmico.}}{CH_2O_2}$$

Es ácido bastante enérgico, satura a las bases para formar los oxalatos, es reductor; calentando con él ciertas sales metálicas, como las de oro, precipita el metal y a las mercúricas las reduce a mercuriosas, reduce el permanganato potásico, desprendiéndose anhidrido carbónico; es muy venenoso, produce accidentes tóxicos mortales cuando se le ingiere en dosis superiores a cuatro gramos,

porque deprime rápidamente las funciones de los centros nerviosos y los movimientos del corazón.

Se deriva del glicol etílico por oxidación; el hidrógeno naciente le transforma primero en ácido glioxílico, $CHO - CO_2H$, y después en ácido glicólico, $CH_2OH - CO_2H$; los oxidantes le transforman en ácido carbónico y agua, y los deshidratantes separan agua de él, pero no se consigue de este modo obtener su anhídrido, porque inmediatamente se desdobla en óxido de carbono y anhídrido carbónico, como sucede tratándolo por el ácido sulfúrico.

1.071. Preparación.—Antes se extraía de los oxalatos contenidos en el zumo de ciertos vegetales, y sobre todo de las acederas, para lo cual se les transformaba en oxalato plúmbico o bárico insolubles, que después se descomponían por ácido sulfúrico, quedando el oxálico en disolución, que concentrado cristalizaba.

Hoy se lo obtiene artificialmente por la acción del ácido nítrico sobre el azúcar o el almidón; se desprenden abundantes vapores rutilantes, y el líquido concentrado deja depositar cristales de ácido oxálico, que se purifican por cristalizaciones repetidas, siendo bastante difícil privarle por este medio de productos nitrosos, por lo que es necesario sublimarle o convertirle en oxalato plúmbico o bárico y descomponer después éste.

También se le prepara calentando la celulosa de las virutas o del serrín de la madera, con potasa o sosa cáusticas. Se forma oxalato alcalino que, tratado por lechada de cal, se transforma en oxalato cálcico, regenerándose el álcali, y aquél se descompone por el ácido sulfúrico:

$$\underset{\text{celulosa.}}{C_6H_{10}O_5} + 6NaOH + H_2O = 3\underset{\text{oxalato sódico.}}{C_2O_4Na_2} + 18H.$$

Síntesis del ácido oxálico.—Se forma sintéticamente en gran número de reacciones, como las siguientes:

Por la acción del sodio sobre el anhídrido carbónico, se produce oxalato sódico: $2CO_2 + 2Na = C_2O_4Na_2$.

Los formiatos por el calor se transforman en oxalatos, desprendiéndose hidrógeno:

$$\underset{\text{formiato potásico.}}{2CHO_2K} = \underset{\text{oxalato potásico.}}{C_2O_4K_2} + H_2.$$

El cianógeno, por la acción del agua (**170**), se transforma en oxalato amónico: $2CN + 4H_2O = C_2O_4(NH_4)_2$.

1.072. Aplicaciones.—Se emplea en Química como reactivo, en Medicina alguna vez bajo la forma de limonada y de pastillas, en la industria, en la estampación de indianas, en las artes y en la economía doméstica, tiene varios usos.

1.073. Oxalatos.—$(COO)_2M'_2$.—Son las sales resultantes de la sustitución del hidrógeno del ácido oxálico por los metales; son *neutros* si se sustituye todo aquél *y ácidos* si sólo se sustituye la mitad; éstos pueden unirse con una molécula de ácido oxálico para formar *cuadrioxalatos.* Algunos existen formados en la naturaleza. Se disuelven en agua los alcalinos y los de glucinio, cromo, hierro y manganeso; los insolubles se disuelven en los ácidos enérgicos minerales u orgánicos; el de calcio no se disuelve en el ácido acético; el calor les descompone, dejando los alcalinos un resíduo de carbonato, y los demás, de óxido, de metal o de una mezcla de ambos: el oxalato argéntico se descompone con explosión, dejando plata metálica en polvo.

Se preparan tratando los óxidos o los carbonatos metálicos por ácido oxálico. Los insolubles por doble descomposición.

Se caracterizan porque tratados por *ácido sulfúrico* desprenden, como el ácido oxálico, una mezcla de óxido de carbono y de anhídrido carbónico. Con las *sales solubles de calcio,* aun muy diluídos, dan precipitado blanco pulverulento de oxalato de calcio, insoluble en el ácido acético y en las sales amónicas.

Algunos se emplean como reactivos.

1.074. Oxalatos más importantes.—Se conoce el *oxalato neutro* de potasio, el *ácido* o *bioxalato* y el *cuadrioxalato* potásico;

El *neutro* ($C_2O_4K_2$, H_2O) cristaliza en prismas romboidales oblícuos, es muy soluble en agua y se prepara tratando el carbonato potásico por ácido oxálico.

El *ácido* (C_2O_4HK,H_2O) constituye la mayor parte de la *sal de acederas;* cristaliza en prismas romboidales, es poco soluble en agua; se extraía antes de las acederas, hoy se prepara con el ácido oxálico artificial y el carbonato potásico; contiene algo de cuadrioxalato.

El *cuadrioxalato* ($C_2O_4H_2 + C_2O_4HK,2H_2O$) se prepara añadiendo ácido oxálico a la sal de acederas.

Se conocen los mismos oxalatos de amonio que de potasio: el cuadrioxalato amónico es muy poco importante.

El *oxalato neutro* [$C_2O_4(NH_4)_2$,H_2O] cristaliza en prismas largos apuntados por ángulos diedros, incoloros, de sabor picante y bastante solubles en agua; por el calor pierde la de cristalización y después otras dos moléculas más; convirtiéndose en *oxamida*:

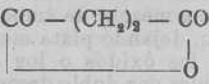
$$\underset{\text{oxalato amónico.}}{C_2O_4(NH_4)_2} - 2H_2O = \underset{\text{oxamida.}}{C_2O_2(NH_2)_2}$$

el ácido sulfúrico le transforma en agua y cianógeno. Se prepara saturando el amoniaco por ácido oxálico. Es el reactivo más empleado para reconocer la cal.

El *oxalato de calcio* (C_2O_4Ca) ya se ha dicho que existe en el reino vegetal y en el animal, depositándose en las células de los tejidos en cristales diminutos, que son octaedros de base cuadrada; obtenido por precipitación se presenta en polvo blanco, insoluble en agua; el calor le transforma en carbonato cálcico primero y en cal después. Se prepara tratando una sal soluble de calcio por ácido oxálico o por un oxalato soluble.

Tiene importancia, porque en estado de oxalato cálcico se precipita la cal para determinarla cualitativa y cuantitativamente.

1.075. Acido sucínico (butano-dioico). —$COOH - CH_2 - CH_2 - COOH$.—Se presenta en prismas romboidales, incoloros, inodoros y de sabor repugnante; su densidad 1,55; bastante soluble en agua y en alcohol y muy poco en éter; se funde a 180° y hierve a 235°, desdoblándose en agua y *anhidrido sucínico*



que es blanco y cristalino; con el bromo da dos derivados, que son los *ácidos sucínico monobromado* y *bibromado*, que tiene importancia porque permiten establecer las relaciones que existen entre el ácido sucínico, el málico y tartárico. El ácido monobromo-sucínico, $CO_2H - CH_2 - CHBr - CO_2H$, sometido a la acción de la potasa alcohólica, pierde HBr y da los ácidos *maleico* y *fumárico*, que tienen la misma fórmula $CO_2H - CH = CH - CO_2H$; su isomería es de índole estereoquímica y corresponde a las *cis* y *trans* (**922**); con las bases forma *sucinatos*, de los que el único que merece mencionarse es el *sucinato amónico* [$C_4H_4O_4(NH_4)_2$], porque se emplea alguna vez en análisis química.

Se prepara el ácido sucínico por la destilación seca del *sucino* o ámbar 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 hidratando por la potasa el bicianuro de etileno o dicianhidrina del etil-glicol o nitrilo sucínico:

$$\underset{\text{bicianuro de etileno.}}{(CN)_2(C_2H_4)''} + 4H_2O = 2NH_3 + \underset{\text{ácido sucínico.}}{C_4H_6O_4}.$$

Oxidando el ácido butírico se transforma en ácido sucínico.

ACIDOS DE FUNCION MIXTA

1.076. Acidos de función mixta son los que además del grupo carboxílico contienen en su molécula grupos funcionales distintos. Así se conocen *ácidos alcoholes*, *ácidos aldehidos*, *ácidos cetónicos*, etc., los más importantes son los *ácidos alcoholes*.

Estos cuerpos, según el número de carboxilos que tengan, se dividen en *mono*, *bi*, *tri*, etc., *básicos*, y según el número de OH, ya sean alcohólicos ya ácidos, se denominan *bi*, *tri*, etc., *valentes*.

Las propiedades generales son las correspondientes a las funciones que las integran, y sus procedimientos de preparación pueden reducirse a dos: crear la función alcohólica en una molécula ácida o la función ácido en un cuerpo de naturaleza alcohólica.

1.077. Acido glicólico (*etanoloico*).—CH_2 (OH) — COOH.—Existe en las hojas de la vid y en los agraces. Es sólido, cristalino, blanco, delicuescente, muy soluble en agua, soluble en el alcohol y en el éter; por el calor pierde agua, transformándose en anhidrido glicólico *(glicólido)* $C_2H_2O_2$ o $C_4H_4O_4$. Se prepara por la acción del anhidrido nitroso sobre la glicocola o azúcar de gelatina.

$$CH_2NH_2 - CO_2H + NO_2H = CH_2OH - CO_2H + H_2O + N_2.$$
(glicocola).

Y por la acción de la potasa sobre el ácido monocloracético:

$$CH_2Cl - CO_2H + KOH = KCl + CH_2OH - CO_2H.$$

ACIDO LACTICO. — $C_3H_6O_3$.
(propanoloico).

1.078. Su constitución e historia.—Se conocen dos ácidos lácticos isómeros: *etileno-láctico* ($CH_2OH - CH_2 - CO\,OH$) que es a la vez *ácido* y *alcohol primario* y el de fermentación o *etilideno-láctico* ($CH_3 - CHOH - COOH$) a la vez *ácido* y *alcohol secundario*, como lo indican sus fórmulas. Berzelius indicó la existencia del primero en la economía animal, creyéndole idéntico al de fermentación; éste fué descubierto por Scheele en la leche agria; existe además en los músculos, la sangre, la orina, etc. Es el más importante.

Teniendo en su molécula un átomo de carbono asimétrico, existe en las dos modificaciones, dextro y levogira, y además el compuesto racémico.

1.079. Propiedades.—Es líquido, espeso, incoloro, inodoro de sabor muy ácido, su densidad 1,245, soluble en agua y en alcohol, pero poco en éter; no se solidifica a — 24°; a 100° comienza a perder agua, y a 130° se transforma en una masa amorfa que es un primer anhidrido de este ácido, llamado *ácido dilácticо*

$$CH_3 - CHOH - CO_2 - CH - CO_2H$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

a 280° pierde otra molécula de agua, convirtiéndose en *lactida* o *anhidrido dilácticо*

$$CH_3 - CH - CO_2$$
$$\quad\quad\quad\quad |$$
$$CO_2 - CH - CH_3$$

le electricidad le descompone, dando entre otros productos aldehido. Es un *ácido-alcohol secundario* que se deriva del alcohol propílico por oxidación; como tal forma ésteres, por ejemplo, el nitro-láctico, el aceto-láctico, el benzo-láctico, etc.; con las bases forma *lactatos*, que todos son solubles, y se preparan tratando por el ácido láctico los óxidos o los carbonatos metálicos; los más importantes son el *cálcico*, el *cíncico* y el *ferroso*.

1.080. Preparación.—Para prepararle se hace fermentar durante ocho días a 30° una mezcla de leche agria, glucosa o azúcar de caña con ácido tartárico, para invertirla, queso en putrefacción, agua y creta en polvo; se produce lactato cálcico, que se purifica por cristalización, y se descompone por ácido sulfúrico diluído; se satura nuevamente por hidrocarbonato de cinc el ácido láctico obtenido, y se descompone el lactato de cinc por el hidrógeno sulfurado.

El ácido láctico del tejido muscular, ácido dextro, se extrae disolviendo el extracto de carne en agua; tratando la disolución por alcohol de 50°, repitiendo el tratamiento por agua y por alcohol, con la porción insoluble en éste; se destilan los líquidos alcohólicos en baño de maría, se acidula el residuo con ácido sulfúrico, se agita con éter caliente que disuelve al ácido láctico y le deja libre por evaporación.

Se emplea en Medicina, pero son más usados algunos lactatos como el *cálcico* y el *ferroso*.

1.081. Acido málico (*butanoldioico*). — $COOH - CH_2 - CH(OH) - COOH$ —Descubierto por Scheele (1785) en el zumo de las manzanas, de donde le viene su nombre; se le halla además en casi todos los zumos vegetales ácicos, como el de las grosellas, el de las cerezas, el de las fresas, etc., y en varios órganos vegetales. Cristaliza en agujas que se agrupan formando mamelones, de color blanco, de sabor muy ácido, soluble en agua y delicuescente bastante soluble en alcohol, se funde a 100°, comienza a perder el agua a 130° y de 150° a 200° se convierte en dos ácidos isómeros, que son *maleico y fumárico o para-maleico*.

Es levogiro; se conoce una variedad que es dextrogira y otra que no ejerce ninguna acción sobre la luz polarizada, llamada por eso *ácido málico inactivo*.

El hidrógeno naciente le convierte en ácido sucínico; los oxidantes le transforman unos, como la mezcla de bicromato potásico y ácido sulfúrico, en *ácido malónico* ($C_3H_4O_4$), y otros, como el ácido nítrico, en ácido oxálico; calentado a 150° 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; no precipitan ni aun en caliente por el agua de cal, ni la de barita; se preparan haciendo actuar el ácido málico sobre los óxidos o carbonatos. El malato ácido de amonio pierde por el calor una molécula de agua y se transforma en una amina ácida que es el *ácido aspár-*

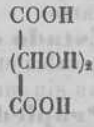
tico $CO_2H - CH_2 - CHNH_2 - CO_2H$; a su vez este ácido puede formar una amida que es la *esparraguina:*

$$C_2H_3NH_2 < \begin{matrix} CO_2H \\ CONH_2 \end{matrix}$$

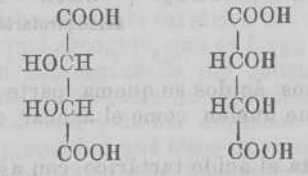
Se extrae el ácido málico de los frutos ácidos (generalmente de las bayas del Serbal o de las manzanas), para ello se extrae su zumo antes de su completa madurez, se le clarifica, trata por lechada de cal y se hierve con agua acidulada con ácido nítrico, el malato cálcico que se forma; para transformarle en malato ácido, que se purifica por cristalización; se le trata después por acetato de plomo para convertirle en malato de plomo insoluble, que se descompone por el ácido sulfhídrico, quedando el ácido málico en disolución que se concentra en baño de maría.

Se le puede obtener sintéticamente tratando el ácido monobromosuccínico por el óxido de plata; se producen bromuro de plata y ácido málico.

ACIDO TARTARICO. — (butanodioldioco)

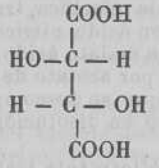


1.082. Constitución.—Se conocen cuatro ácidos tartáricos, que se diferencian por la distinta manera de actuar sobre la luz polarizada. Se les distingue con los nombres de *ácido tartárico dextrogiro* descubierto por Scheele en 1770 en el *tártaro* crudo, por lo que le dió este nombre; el *ácido tartárico levogiro*, descubierto por Pasteur en 1853; el *ácido paratartárico* ó *tartárico inactivo por compensación (ácido racémico)*, desdoblable en los dos anteriores, eescubierto por Kestner en 1822, en el tártaro de los Vosgos, y el *ácido tartárico inactivo* y no *desdoblable*, descubierto por Pasteur en 1853. La isomería física de esos cuatro ácidos tartáricos se demuestra bien por fórmulas esteroquímicas; podemos representar éstas, no obstante, del modo siguiente:



en estas fórmulas suponemos que los dos átomos centrales C señalados de tipo más grueso representan dos tetraedros unidos por un vértice; los radicales restantes H, OH, COOH, saturarán las otras

tres valencias de cada tetraedro, y podrán estar colocados en un cierto orden o en el inverso; en uno de los casos resultará el ácido dextrotartárico, y en el otro el levotartárico; la mezcla de ambos en partes iguales originará el *racémico* desdoblable, pero si la mitad de la molécula es dextrogira y la otra mitad levogira, resultará el inactivo no desdoblable

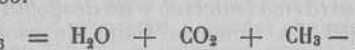


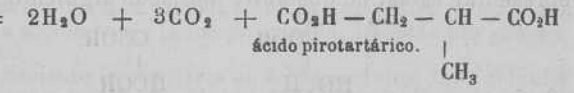
Como indica su fórmula de estructura, en la que hay dos carboxilos y dos grupos alcohólicos, es dos veces ácido y dos veces alcohol secundario.

1.083. Estado en la naturaleza.—Se le encuentra libre o formando sales en la mayor parte de los frutos ácidos, sobre todo en las uvas sin madurar o agraces.

1.084. Propiedades físicas.— Cristaliza el dextrogiro en grandes prismas clinorómbicos y hemiédricos con una pequeña faceta a la derecha, que en el levogiro está situada a la izquierda, faceta que no se observa en los cristales del racémico; es incoloro, de sabor ácido agradable, soluble en agua, más en la caliente; la solubilidad difiere algo en las distintas variedades, algo soluble en el alcohol y no en el éter.

Sometiendo el ácido tartárico a 300°, pierde agua y anhídrido carbónico, transformándose primero en ácido *pirúvico* y después en *pirotartárico:*





Al producirse estos ácidos se quema parte del tartárico, desprendiendo humos que huelen como el azúcar quemado y dejando residuo carbonoso.

Cuando se calienta el ácido tartárico con agua a 170° en tubos cerrados, se transforma en ácido *para-tartárico,* que no desvía el plano de polarización de la luz.

1.085. Propiedades químicas.—El ácido tartárico es

bibásico; 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 las ácidos málico y sucínico.

El nítrico concentrado le convierte en ácido *nitro tartárico*, muy poco estable, que se descompone a 36°, dando ácido *tartrónico* $CH.OH=(CO_2H)_2$; oxidando enérgicamente el ácido tartárico, se transforma en oxálico; fundiéndole con potasa o sosa caústicas, se desdobla en los ácidos acético y oxálico. Con las bases forma tartratos; los dos grupos alcohólicos que contiene pueden ser eterificados.

El ácido tartárico da precipitado cristalino con las *sales potásicas* con el *agua de cal* forma precipitado blanco que se redisuelve en exceso 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.

1086. Preparación.—Se le extrae del tartrato ácido de potasio (*crémor tártaro*); se disuelve éste en agua hirviendo y se neutraliza con creta, que produce tartrato cálcico insoluble y tartrato potásico neutro, soluble; el líquido se trata por cloruro de calcio para transformar también al tartrato neutro en tartrato cálcico; se descompone este tartrato puesto en suspensión en agua, por ácido sulfúrico diluído, formándose sulfato de calcio insoluble, y el ácido tartárico derecho queda en disolución, que concentrada cristaliza.

Se le ha obtenido por síntesis; tratando el ácido sucínico bibromado por el óxido de plata húmedo, se produce bromuro de plata y ácido tartárico.

El ácido tartárico izquierdo, o *levotartárico*, se obtiene transformando el ácido racémico en sal doble de sodio y amonio, que al cristalizar se depositan cristales levo y dextrogiros, que se puedan separar escogiéndoles cuidadosamente, fijándose para ello en la diferente posición de sus facetas; tratando los levogiros por ácido sulfúrico, queda libre el ácido tartárico izquierdo, que cristaliza. Se puede evitar aquel escogido, que es largo y delicado, preparando una disolución sobresaturada del racemato doble de sodio y amonio, y haciendo caer en ella un cristalito izquierdo, se depositan sólo los de esta clase y no los derechos (Gernez). Puede utilizarse también la propiedad que tiene un micro-organismo, el *penicillium glaucum*, de destruir de preferencia el racemato amónico derecho (Pasteur).

1087. Tartratos.—Por ser el ácido tartárico bibásico, forma

sales *neutras ácidas* y *dobles*, las *neutras* ($C_4H_4O_6M'_2$), resultan de la sustitución de los dos átomos de hidrógeno de los dos grupos de carboxilo por los metales; las *ácidas* ($C_4H_4O_6HM'$) se producen cuando se sustituye uno solo de dichos átomos; las *dobles* ($C_4H_4O_6M'R'$) proceden de la sustitución de aquel hidrógeno por dos metales diferentes. Además existe de otra clase de tartratos llamados *eméticos*, porque el tipo de ellos es el tartrato antimónico-potásico (*tártaro emético*), que resultan de la sustitución del átomo de hidrógeno de uno de los carboxilos por un metal monodínamo y el del otro por un radical metaloideo o metálico oxigenado, también monodínamo.

Algunos suponen que estos radicales sustituyen no a un hidrógeno carboxílico si no alcohólico, produciendo una especie de eterificación.

Unos existen en la naturaleza, la mayor parte son artificiales. Se presentan generalmente cristalizados, observándose que sus cristales son hemiédricos hacia el mismo lado que el ácido que les forma; solubles los alcalinos e 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 o dejando libre el metal, o bien en una mezcla de óxido y metal, desprendiendo humos que huelen como el azúcar quemado

Se preparan tratando directamente los óxidos o los carbonatos metálicos por el ácido tartárico, algunos por doble descomposición.

Se caracterizan por el olor a 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 precipitado blanco de tartrato cálcico, 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 cálcico* transcurrido algún tiempo, por el *acetato de plomo* y por el *nitrato argéntico*.

1.088. Tartrato ácido de potasio (*bitartrato potásico, crémor tártaro*).—$C_4H_4O_6HK$.—Existe en gran cantidad en las uvas agraces, y a medida que aquéllas van madurando disminuye, pero no desaparece por completo. Se deposita en las vasijas, donde fermenta el mosto, porque es menos soluble en los líquidos alcohólicos, constituyendo el producto llamado *rasuras o piedras del vino, tártaro crudo*, etc.

Cristaliza en prismas rectos romboidales y hemiédricos, incoloros, de sabor ácido, muy poco soluble en agua fría y más en la caliente, insoluble en alcohol; el calor le descompone, transformándose en una mezcla de carbonato potásico y carbón (*flujo negro*), que se utiliza como fundente y reductor; mezclando algo de nitro con el crémor antes de quemarle, resulta el *flujo blanco* (**588**), constituído en su mayor parte por carbonato potásico (*sal de tártaro*); tiene reacción ácida y disuelve a muchos óxidos metálicos para formar sales dobles. Los ácidos minerales le disuelven por-

que dejan el ácido tartárico libre; también se disuelve en la potasa y en la sosa, porque se forman tartratos neutros.

Puede prepararse directamente por una sal potásica y ácido tartárico, pero generalmente se purifica el tártaro crudo, descolorándole por medio de arcilla o por una mezcla de arcilla y de carbón; a medida que se enfrían los líquidos se forma en la superficie una capa cristalina que se llama *crema de tártaro*, de donde viene el nombre de *crémor tártaro*.

Se emplea para preparar casi todos los tartratos y los flujos negro y blanco; en Medicina como purgante; se emplea también en algunas artes.

1.089. Tartrato sódico-potásico (*sal de Seignette o de la Rochela*).—$C_4H_4O_6KNa,4H_2O$ —Descubierto en 1672 por Seignette, farmacéutico de la Rochela. Cristaliza en prismas grandes de ocho a diez caras desiguales, que se asemejan a la forma de un ataúd; es incoloro, de sabor amargo, soluble en agua, insoluble en alcohol y eflorescente; por el calor se descompone dejando como resíduo una mezcla de los carbonatos potásico y sódico y de carbón. Se prepara neutralizando el crémor tártaro por el carbonato sódico y concentrado la disolución para que cristalice.

Se emplea en los laboratorios para preparar alguno de los tartratos cupro potásicos, y en Medicina como purgante.

1.090. Tartrato antimónico-potásico (*tártaro emético, tartrato doble de antimonilo y de potasio*).—$C_4H_4O_6(SbO)'K$.—Descubierto por Adrien de Mynsicht en 1631. Cristaliza en octaedros romboidales estriados o en tetraedros, es incoloro, de sabor estíptico y nauseabundo, bastante venenoso, soluble en agua, más en la caliente, de cuya disolución cristaliza con una molécula de agua para dos de sal: insoluble en el alcohol; a 100° pierde el agua de cristalización, a 200° pierde más agua, formada a expensas de sus elementos, y se transforma en un tartrato tetrametálico, en el que un átomo de antimonio sustituye a tres de hidrógeno del ácido tartárico ($C_4H_2O_6Sb''K$). Calentado 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 el aire húmedo (*carbón fulminante de Serullas*).

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 emético, que se purifican por nueva cristalización. Puede reemplazarse el óxido de antimonio por el oxicloruro (SbOCl) y por otros compuestos de este metal.

Es un medicamento muy empleado en Medicina.

ÁCIDO CITRICO.—$COOH - CH_2 > C < CH_2 - COOH$ (pentanol-dioico-metiloico).

1.091. Historia.—Descubierto por Scheele en 1784: Salet (1868) dió a conocer su constitución; Adam y Grimaux hicieron su síntesis total en 1881.

1.092. Estado en la naturaleza.—Se le encuentra unas veces libre y otras en estado de citrato potásico o cálcico en la mayor parte de los frutos ácidos, sobre todo en los limones (de donde se ha tomado su nombre), en las naranjas, en las grosellas y en los tomates.

1.093. Propiedades.—Cristaliza en prismas rectos romboidales voluminosos, con lustre grasiento, que contienen una molécula de agua de cristalización; es incoloro, de sabor ácido agradable y característico, muy soluble en agua, más en la caliente, algo soluble en alcohol; sus disoluciones acuosas se enmohecen fácilmente en el aire. A 100° pierde el agua de cristalización; se funde a 113°, y a 175° pierde una molécula de agua, convirtiéndose en *ácido aconítico:*

$$CO_2H - CH_2 > C < CH_2 - CO_2H = H_2O + CO_2H - CH_2 > C : CH - CO_2H$$

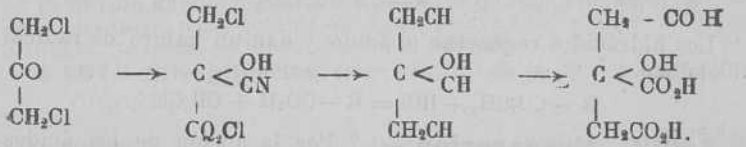
a mayor temperatura pierde anhídrido carbónico, transformándose en *ácido itacónico;* a su vez, este último ácido puede perder más agua, convirtiéndose en *ácido pirocítrico anhidro* ($C_5H_4O_3$), que, tratado por agua, se une con una molécula de ésta, transformándose en un isómero del itacónico, que es el *ácido citracónico.*

Es bastante enérgico; disuelve al cinc y al hierro, reduce a ciertas sales, como el cloruro áurico; fundiéndole con potasa se desdobla en los ácidos acético y oxálico; no precipita por el agua de cal en frío, pero sí por el calor, porque el citrato cálcico es más soluble en frío; impide, como el tartárico, la precipitación de ciertos óxidos metálicos.

1.094. Preparación.—Se prepara extrayendo el zumo de los limones, clarificándole por fermentación, tratándole por creta, por cal o por carbonato bárico de magnesio y descomponiendo por el ácido sulfúrico el citrato formado; el ácido cítrico queda en disolución, que concentrada cristaliza.

Se le ha obtenido también por síntesis tratando la acetona, obtenida a su vez sintéticamente, por cloro para transformarla en acetona biclorada, que se combina con el ácido cianhídrico o nitrilo fórmico, que reaccionando con el cianuro potásico se forma

trinitrilo cítrico por sustitución de los dos átomos de cloro por dos de cianógeno; este nitrilo, tratado por ácido clorhídrico diluído en agua, se transforma en cloruro amónico y ácido cítrico.



1.095. Aplicaciones.—Se emplea para preparar la limonada cítrica de mucho uso en Medicina y ordinariamente como bebida refrescante; también se emplea en la fabricación de las indianas.

1.096. Citratos.—Siendo tribásico, cualidad que ha sido muy discutida, formará *citratos trimetálicos o neutros, bimetálicos y monometálicos*, según que tres, dos o uno solo de hidrógeno del ácido sea remplazado por los metales.

Los alcalinos son muy solubles en agua, los demás menos solubles o insolubles; cuando se queman no dan olor a azúcar quemado y lo mismo le sucede al ácido cítrico, en lo que se diferencia del tártarico 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 frío 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 o los carbonatos por el ácido cítrico y los insolubles por doble descomposición.

Los únicos que ofrecen algún interés son: el *amónico*, el *cálcico*, el *magnésico* y los de *hierro*; el cálcico por intervenir en la extracción del ácido cítrico y los demás por sus aplicaciones en análisis química o en Medicina; también es muy empleado como medicamento el *citrato férrico amónico*.

ÉSTERES O ETERES SALES

1.097. Estado natural.—Muchos se encuentran en la naturaleza formando diversos cuerpos (ceras, grasas, aceites) o mezclados con otras substancias en cuerpos de composición diversa.

1.098. Propiedades.—Los primeros términos son líquidos, incoloros, de olor agradable característico; los constituídos por muchos átomos de carbono son sólidos, inodoros, insolubles y tienen el aspecto de las grasas.

La propiedad más importante de estos cuerpos es que por la

acción del agua, álcalis o ácidos diluídos se hidrolizan, dando ácido y alcohol. Esta hidrolisis se llama *saponificación:*

$$R\,COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows R - CO_2H + C_2H_5OH.$$

Los hidrácidos regeneran el ácido y dan un haluro de radical alcohólico:

$$R - CO_2CH_3 + HCl = R - CO_2H + CH_3Cl.$$

1.099. Preparación.—1.° Por la acción de los ácidos sobre los alcoholes:

$$R - CO_2H + C_2H_5OH \rightleftarrows H_2O + R - CO_2C_2H_5$$
$$SO_4H_2 + C_2H_5OH \rightleftarrows H_2O + SO_4HC_2H_5.$$

Si se toman cantidades equimoleculares, la reacción no es completa, pues se trata de una acción reversible y se llega a un equilibrio químico. El *límite* y la *velocidad* de *eterificación* dependen de la naturaleza del alcohol, disminuyendo cuando se pasa de los primarios a los secundarios y de éstos a los terciarios.

Para conseguir que la reacción sea completa se opera en presencia de cuerpos deshidratantes, principalmente con el ácido sulfúrico concentrado.

2.° Por la acción de los cloruros de radical ácido sobre los alcoholes:

$$R - COCl + C_2H_5OH = R - COC_2H_5 + HCl.$$

3.° Por los yoduros de radical alcohólico sobre las sales de plata.

1.100. Esteres de los ácidos minerales.—El *sulfato neutro de etilo o éster etil sulfúrico* $[SO_4(C_2H_5)'_2]$ es líquido incoloro: se prepara por la acción del ácido sulfúrico sobre el óxido de etilo.

El *sulfato ácido de etilo* o *ácido etisulfúrico o sulfovínico* $[SO_4H(C_2H_5)']$, cuya existencia fué indicada ya en 1808, es líquido de consistencia de jarabe, incoloro, de sabor muy agrio, soluble en agua y en alcohol e insoluble en el éter: calentado con alcohol lo eterifica, neutraliza a las bases, formando las sales llamadas *etil-sulfatos* o *sulfovinatos* $[SO_4(C_2H_5)'M']$ solubles y cristalizables. Se le prepara haciendo actuar el ácido sulfúrico sobre el alcohol a temperatura baja; se adiciona después carbonato bárico para neutralizar el ácido sulfúrico excedente y el etisulfúrico, produciéndose sulfato bárico insoluble y etisulfato o sulfovinato de bario soluble, que separado por filtración se descompone por el ácido sulfúrico, que deja el etilsulfúrico libre.

El *nitrito de etilo* o *éster etil-nitroso* $[NO_2(C_2H_5)']$ es líquido amari-

lento, de olor agradable a manzanas; hierve a 18° y es muy inestable; disuelto en 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* o *éster etil-nítrico* [$NO_3(C_2H_5)'$] es líquido etéreo, de sabor dulce, poco soluble en agua; hierve a 86° y arde con llama brillante. Se forma tratando el alcohol por ácido nítrico

1.101. Nitroglicerina; *éster trinítico de la glicerina* (*trinitrina*). —$\begin{matrix}CH_2ONO_2\\|\\CHONO_2\\|\\CH_2ONO_2\end{matrix}$.—Fué descubierta por Sobrero (1847); es líquida oleaginosa, incolora, de sabor azucarado; su densidad 1,6, insoluble en el agua, soluble en alcohol y éter; cristaliza a - 9°; es venenosa; calentada con precaución se volatiliza; calentada rápidamente o por los choques se descompone con explosión:

$$2C_3H_5(NO_3)_3 = 6CO_2 + 5H_2O + 6N + O.$$

Se prepara en vasijas de plomo soldadas de un metro de diámetro y uno de altura. El aparato tiene un serpentín refrigerante de 100 metros de longitud y está cerrado por una tapa provista de una mirilla; a través de la cual se puede observar la marcha de la reacción. Por medio de dos tubos que lleva el aparato se introducen en él una mezcla de una parte de glicerina y tres partes de ácido sulfúrico concentrado, y otra formada de tres partes de ácido nítrico fumante y un peso igual de ácido sulfúrico de 1,84 de densidad. La temperatura se mantiene inferior a 25°, y se agita la masa por medio de una corriente de aire, que se inyecta por un tubo que llega al fondo del aparato y termina en un disco con pequeños orificios. Terminada la reacción, la nitroglicerina se separa por reposo, y se lava con gran cantidad de agua hasta que no presenta reacción ácida.

Se emplea principalmente en la fabricación de explosivos y en Medicina.

1.102. Celulosa nítrica (*piroxilina, algodón pólvora*). $C_6H_{10}O_5(NO_2)_3$.—Su descubrimiento se debe a Schönbein (1847); ya antes había indicado Braconot la modificación que experimentan las substancias celulósicas por la acción del ácido nítrico, y Pelouze había observado (1838) las propiedades explosivas que adquirían.

El algodón pólvora tiene el mismo aspecto que el ordinario, pero es algo áspero al tacto y a veces tiene viso amarillo. Algunas de sus propiedades varían según el procedimiento seguido para prepararle, es decir, según las proporciones de ácido nítrico y sulfúrico que forman la mezcla en que se introduce el algodón en rama (también se emplean mezclas de nitrato potásico y ácido

sulfúrico), la temperatura a que se opera, tiempo que dure el contacto, etc. Esto es debido a que los algodones pólvora son mezclas de dos o más celulosas nítricas; por eso unos se disuelven en la mezcla de una parte de alcohol y tres de éter y otros son insolubles en ella. Estas disoluciones constituyen el *colodion*, que extendido sobre una superficie se evapora rápidamente el disolvente y deja la piroxilina formando membranas transparentes, continuas, adherentes e impermeables al agua, en cuyas cualidades se fundan sus aplicaciones a la fotografía y a la cirugía. Se le hace *elástico* y, por lo tanto, más útil para las aplicaciones quirúrgicas añadiéndole una centésima de aceite de ricino. La piroxilina detona a 150° dando gran cantidad de gases; si no ha sido preparado con cuidado, se altera con el tiempo, y la acción de la luz es suficiente para provocar su explosión.

Se prepara introduciendo el algodón en rama en ácido nítrico adicionado de ácido sulfúrico, durante unos quince minutos, lavándole después con agua hasta que no dé reacción ácida y desecándole a temperaturas poco superiores a la ordinaria.

Se emplea para preparar el colodión ordinario y el elástico. Como pólvora de mina; su aplicación más notable es para fabricar el *celuloide*, que se obtiene comprimiendo a unos 80° mezclas de celulosa nítrica (preparada con papel de fumar) y alcanfor impregnado de alcohol, resulta una pasta dura y elástica que se moldea fácilmente, a la que se tiñe con diversas materias colorantes; imita perfectamente al marfil, a la concha y a otros productos similares.

1.103. Explosivos.—Son cuerpos que pueden producir en un momento dado una gran presión, debido a ser sólidos o líquidos que por el calor, la percusión, la descarga eléctrica, etc., se transforman rápida y completamente en una masa gaseosa con enorme elevación de temperatura, y si la reacción se verifica en un recinto cerrado, puede verificarse con enorme trabajo mecánico, rompiendo o demoliendo la envoltura y los objetos próximos, con gran violencia.

La reacción puede determinarse por una elevación de temperatura o por una fuerte presión en un punto de la masa; en el primer caso, la reacción sigue en virtud de una onda calorífica que se propaga por el explosivo, y en el segundo la primera explosión local es la que actúa como presión sobre las porciones que la rodean y la reacción está determinada por una onda de alta presión llamada *onda explosiva*.

Las substancias explosivas pueden clasificarse en substancias explosivas simples, mezclas explosivas y explosivos prácticos. (Van't Hoff).

Entre las primeras podemos citar el ozono, el agua oxigenada, el peróxido de cloro, el yoduro de nitrógeno, el acetileno, etc. Entre las segundas están la mezcla de hidrógeno y oxígeno, la de cloro e hidrógeno, la de sulfuro de carbono y oxígeno, etc.

Los explosivos prácticos, además de las condiciones generales de

estas substancias, han de tener cierta estabilidad que permita su manejo. Entre ellas están la pólvora ordinaria (pág. 508), y las dinamitas.

Dinamitas.—*Son mezclas de nitroglicerina con otras substancias que hacen menos peligroso su empleo y modifican su energía.*

Según la naturaleza de las substancias con que se mezcla, se dividen las dinamitas en *dinamitas de base inerte, de base combustible y de base activa.*

Las de base inerte se preparan con sílice más o menos pura en una de sus varias formas, como son el kieselguhr (tierra de infusorios), la randanita, el trípoli, etc.; se pulverizan y tamizan estas substancias desecándolas luego en hornos durante varias horas, y, por último, se mezclan con la cantidad conveniente de nitroglicerina y se introduce la mezcla homogénea en cartuchos de papel.

Una dinamita de buena calidad no debe ser ácida, ni exudar nitroglicerina. Reciben las denominaciones de núm. 1, 2 y 3, según que su contenido en nitroglicerina sea 75, 50 y 25 por 100.

La dinamita española núm. 1 es de base inerte y contiene 75 % de nitroglicerina, 24,5 % de Kieselguhr y 0,5 % de carbonato sódico. Su fuerza, comparada a la de la nitroglicerina, es de 81 por 100.

Las dinamitas de *base combustible* aprovechan el desprendimiento de oxígeno que da la descomposición de la nitroglicerina (**1101**) para quemar otra substancia (carbón, azufre, etc.)

Las dinamitas de *base activa* (pólvoras sin humo) son muy variadas y se hallan constituídas por una materia explosiva impregnada de nitroglicerina. Entre ellas citaremos la *dinamita goma,* formada por nitrocelulosa (7 al 10 %) y nitroglicerina (90 al 93 %) con o sin adición de alcanfor, que tiene por objeto hacerla menos sensible al choque, y las *dinamitas gelatinas* que son mezclas de nitroglicerina, nitrocelulosa, almidón nitrado, nitro y carbón, serrín o harina.

Explosivos Sprengel.—Son los constituídos por mezclas de cuerpos combustibles y comburentes que aisladamente consideradas, no son explosivos, y que se unen en el momento de usarse; los más importantes son los formados por una materia orgánica nitrada (nitrogelatina, por ejemplo, y nitrato amónico (**608**) (pólvora Favier).

Existen otros explosivos a base de picratos, fulminatos, etc. de que más adelante se hará mención, y los ya indicados en otro lugar (**606**);

La producción mundial de explosivos en época normal, antes de la guerra europea, era de medio millón de toneladas, de las que casi la mitad corresponden a los Estados Unidos; España fabricaba unas 3.000 toneladas de nitroglicerina, doble que Francia, y un tercio de la producción inglesa o alemana; como ejemplo de la aplicación de los explosivos a obras de paz, puede citarse la perforación del Simplón, que consumió 1.500 toneladas de gelatinas explosivas.

1.101. Esteres de ácidos orgánicos.—El *acetato de etilo éster acético.*—$CH_3 - COOC_2H_5$.—Es líquido, incoloro, de olor etéreo agradable, su densidad 0,96, poco soluble en agua y mucho en alcohol y en éter, hierve a 77°; con el cloro da varios

derivados clorados; el agua, y en general los agentes de hidratación, le desdoblan en alcohol y ácido acético. Se prepara por la acción del ácido sulfúrico y del acetato sódico sobre el alcohol.

Acetato de celulosa: seda artificial. – El acetato de celulosa se obtiene tratando en frío la hidrocelulosa (**1038**) por anhidrido acético y unas gotas de sulfúrico concentrado, o bien la celulosa directamente por una mezcla de ácido acético glacial, anhidrido acético y cloruro de cinc a la temperatura de 45° durante treinta y seis horas. Es una masa amorfa córnea, soluble en cloroformo, tetracloroetano, anilina, ácido acético y nitrobenceno.

Se emplea para fabricar la *celosa* (**1039**) que se usa en la fabricación de películas cinematográficas incombustibles, y sobre todo, para fabricar la seda artificial, hilando la masa por hileras especiales, que producen filamentos casi tan resistentes como los naturales, que se tiñen con colorantes fenólicos y que poseen un brillo extraordinario que permite al producto competir con la seda natural.

También se preparan otras especies de sedas artificiales, tales como la denominada *viscosa*, que no es sino el sodio-xantato de celulosa disuelto en bencina, ligroina, etc., precipitado por el sulfato amónico y sometido después al hilado; la llamada Chardonet, que resulta de hacer pasar una disolución densa de *colodión* previamente filtrada por algodón a la presión de 60 atmósferas, por tubos capilares de vidrio de 0,08 a 0,2 mm. de diámetro, en corriente de aire que se lleva el alcohol y el éter, bajo un chorro de agua que coagule el hilo que se arrolla en devanaderas de cristal. Esta última, de un brillo extraordinario, muy resistente e impermeable, necesita someterse a un baño de desnitración (sales ferrosas, formol, etc.), para que pueda ser teñida, aunque con ello pierde mucho de su resistencia.

La seda artificial ha conquistado casi en absoluto la industria de la pasamanería, se aplica a la fabricación de redecillas Auer, a sustituciones ventajosas del hueso, concha, asta, etc. en diversos objetos y a la fabricación de aislantes eléctricos; la mejor, aunque más cara, por necesitarse el cloroformo en su fabricación es la de acetato de celulosa, que resiste al agua mejor que ninguna otra.

La producción mundial de seda artificial pasa actualmente de 6.000.000 de kilos y crece cada día con nuevos perfeccionamientos y aplicaciones.

1.105. Grasas naturales: propiedades y extracción.—Están constituídas por mezclas en cantidades variables de ciertos ésteres de la glicerina, y muy particularmente por la *palmitina*, *estearina* y *oleína*.

Se han dividido en varias clases; se llaman *aceites*, cuando predomina en ellas la *oleína*, y reciben el nombre de *grasas*, *sebos* y *mantecas*, cuando están constituídas más principalmente por la *estearina* y la *margarina*, o cuando contienen algún glicérido especial, y también según su mayor o menor consistencia.

Las *ceras* son también ésteres de los ácidos *oleico, palmítico, esteárico,* etc.; pero el alcohol no es la glicerina, sino alcoholes monovalentes de muchos átomos de carbono, tales como los *cetílico, cerílico, miricílico,* etc.

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 a poco, terminando por convertirse en masas amarillentas, transparentes, algo elásticas, parecidas a barnices blancos, por cuya cualidad se las utiliza en la pintura al óleo; entre éstos pueden citarse el aceite de lino o de linaza, el de nueces, adormidera, etc. Los grasos o *no secantes* adquieren por la acción del oxígeno del aire color más claro, olor desagradable, sabor acre, y no se solidifican *(enranciamiento);* el tipo de estos aceites es el de olivas o aceite común, a cuyo lado figuran los de ricino, algodonero, almendras dulces, cacahuetes, colza, etc.

El punto de fusión de cada grasa y la acción de los disolventes sobre ellas dependen de las proporciones relativas en que se hallan los principios grasos que las forman. Son menos densas que el agua, y por la acción del calor se descomponen en ácidos volátiles y acroleína (aldehido alílico) (**980**).

Su extracción se verifica sometiendo a presiones más o menos fuertes los materiales que las contienen, unas veces a la temperatura ordinaria y otras a temperaturas superiores a ésta; también se extraen por la acción de ciertos disolventes y por fusión. Rara vez resultan puras las grasas extraídas, como se ha dicho, siendo necesario para muchos usos someterlas a una purificación más o menos completa, ya por filtración, ya por los disolventes, ya por ciertos agentes químicos.

Las grasas más importantes por sus usos y aplicaciones son: entre las *grasas animales, la manteca,* que existe emulsionada en la leche y se emplea como alimento; la *grasa* o *manteca de cerdo,* empleada también con aquel fin y para la fabricación de jabones; los *sebos* o grasas de buey, carnero, etc., que se utilizan para fabricar jabones y bujías, y también para fabricar *margarinas* o *manteca artificial;* esta última es una mezcla de la grasa que resulta flotante al fundir el sebo con agua salada con $^1/_{10}$ a $^1/_5$, de aceites de maíz, sesamo, cacahuet y hasta de algodón (clases muy inferiores), a las que se añade algo de queso, ácido butírico para aromatizarle, algo de colesterina, para que al freir el producto huela como la manteca natural, 2 % de yema de huevo, para que se obscurezca y dé espuma también al freir, una pequeña cantidad de glucosa y algo de *butiroflavina* (dimetilamidoazobenzol), para darle el color del producto natural; la *grasa de huesos* (pág. 439), que se emplea en la fabricación de jabones; los *aceites de pescado* de

hígado de bacalao, de olor desagradable y usos conocidos; la *esperma de ballena*, tan apreciada en Farmacia y perfumería y en la fabricación de bujías finas; la *grasa de lana* o *lanolina* que se extrae de las aguas de lavar lana y es muy estimada en Farmacia y Medicina por su poder de penetración a través de la piel. Entre las *grasas vegetales* basta citar los aceites de oliva, ricino, cuya aplicación como el mejor aceite de máquinas y bajo punto de fusión, le ha dado actualmente extraordinaria importancia, sobre todo en aviación; el de linaza, tan empleado como secante y mezclado con colofonia y harina de corcho, para fabricar el *linoleum*, los de palma, coco, melón, maíz, sésamo, cacahuet, habas y los tan poco usados en España, como el de *pepitas de uva* y pepitas de *tomate*.

1.106. Saponificación.—Los agentes que la producen son los álcalis y varios óxidos metálicos, los carbonatos alcalinos, el vapor de agua, los ácidos enérgicos, el jugo pancreático, algunos fermentos, etc. En la que se verifica por los álcalis libres o 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 éster o grasa, que recibe el nombre de *jabón*, y además glicerina, en cuya reacción se fijan los elementos del agua:

$$\begin{matrix} C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot O\,CH_2 \\ C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot O\,CH \\ C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot O\,CH_2 \\ \text{estearina.} \end{matrix} \quad \begin{matrix} HO\,K \\ HO\,K \\ HO\,K \end{matrix} = \begin{matrix} 3C_{17}H_{35}CO\cdot OK \\ \text{estearato potásico} \\ \text{(jabón.)} \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ CH\cdot OH \\ CH_2\cdot OH \\ \text{glicerina.} \end{matrix}$$

Cuando los cuerpos grasos se someten a la acción del vapor acuoso, a temperaturas que pueden llegar a 300°, se desdoblan igualmente en ácido graso y glicerina, fijando tres moléculas de agua:

$$\underset{\text{trioleina.}}{(C_{18}H_{33}O_2)_3(C_3H_5)} + 3H_2O = \underset{\text{ácido oleico.}}{3C_{18}H_{34}O_2} + \underset{\text{glicerina.}}{C_3H_8O_3}$$

El ácido sulfúrico y algunos otros enérgicos pueden también saponificar a los ésteres 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 Fisiología.

Bajo la influencia de ciertos fermentos y de la humedad atmosférica, se verifica también la descomposición lenta de los ésteres glicéricos; pero si la acción continúa se oxidan, no sólo los ácidos grasos, sobre todo el oleico, sino también la misma glicerina: hecho que explica lo que se llama *enranciamiento* de las grasas.

1.107. Preparación de los ésteres de la glicerina.—Los glicéridos que se hallan contenidos en las grasas naturales se separan unos de otros recurriendo a su diferente solubilidad en ciertos disolventes, como el alcohol, el éter, etc., o utilizando sus diferentes puntos de fusión; esta separación es difícil conseguir que sea completa.

Berthelot ha conseguido preparar sintéticamente, no sólo los que se encuentran en las grasas naturales, sino otros muchos, haciendo actuar directamente los ácidos sobre la glicerina, en vasijas cerradas y a temperaturas más o menos elevadas, según las cantidades que de unos y otros se tomen; así se obtienen las diversas clases de ésteres.

1.108. Margarina o palmitina.—$(C_{16}H_{31}O_2)_3C_3H_5$. La margarina y la palmitina fueron consideradas como dos substancias 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 oleína, en la mayor parte de las grasas naturales. Cristaliza, es poco soluble en alcohol, más soluble en éter, se funde a 61° y no se solidifica hasta los 45°.

Se extrae del aceite de palma, por repetidas cristalizaciones.

1.109. Estearina.—*(triestearina).*—$(C_{18}H_{35}O_2)_3C_3H_5$.—Existe en muchas 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 caliente en alcohol absoluto y en el éter: de estas disoluciones se separa por enfriamiento; se funde a unos 6 °,2 (la obtenida artificialmente por Berthelot no se funde hasta 71°) y cuando se solidifica tiene el aspecto de la cera blanca. Se extrae del sebo de carnero por los disolventes, pero nunca se consigue tenerla completamente pura; también se ha preparado por síntesis, para lo cual se calientan a 200° en un tubo cerrado, durante treinta y seis horas, partes iguales de ácido esteárico y glicerina, se forma la *monoestearina*, que calentada lo mismo durante tres horas a ≥70° con 20 veces su peso de ácido esteárico se transforma en *triestearina*.

1.110. Oleína *(trioleína, elaína).*—$(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5$.—Constituye la mayor parte de los aceites no secantes, y se encuentra en todas las grasas animales. Es líquida, transparente, de aspecto oleaginoso, amarillenta, inodora e insípida, menos densa que el agua e insoluble en ésta y poco soluble en alcohol; por el calor se descompone, dando entre otros productos, ácido sebácico y *acroleína* (pág. 604); se oxida lentamente en el aire, enranciándose; los oxidantes enérgicos, como el ácido nítrico, la transforman en varios ácidos; el peróxido de nitrógeno o el nitrato mercurioso la convierten en *trielaidina*, cuerpo sólido, isómero de la oleína (Boudet).

Se extrae del aceite de oliva, sometiéndole primero a descensos de

temperatura para separar las grasas sólidas que contiene y tratando el residuo por el alcohol. Se ha obtenido también por síntesis.

1.111. Lecitinas.—Son ésteres de la glicerina constituídos por los ácidos esteárico, palmítico u oleico, y el ácido orthofosfórico que pueden representarse por la siguiente fórmula esquemática:

$$\begin{array}{l} CH_2.OR \\ | \\ CH.OR' \\ | \\ CH_2.OPO_3HR'' \end{array}$$

en donde R y R' pueden ser sustituídos por radicales de los ácidos grasos, oleico, esteárico, margárico, etc., y R'' es una molécula nitrogenada básica. El formado por el ácido esteárico (*éster diesteárico-fosfórico*) funciona como ácido bibásico, y se combina con la *colina*, base orgánica, separándose una molécula de agua, para formar la *lecitina*.

Lecitina.—$C_{44}H_{90}O_9NP$.—Indicada su existencia en el cerebro por Vauquelin; en encuentra además en los nervios, en la bilis, en los glóbulos de la sangre, en la yema del huevo, en las carpas, etc. Se presenta en masas céreas, insolubles en agua, en la que se hinchan, solubles en alcohol y en éter; es muy alterable, y lo mismo sus combinaciones; su clorhidrato disuelto en alcohol y hervido con agua de barita, da palmitato u oleato báricos, la sal de bario del ácido *fosfoglicérico* ($C_5H_9O_6P$) y queda en disolución *colina* ($C_5H_{15}O_2N=(CH_3)_3{=}N{<}^{C_2H_4OH}_{OH}$)

Se prepara tratando la yema del huevo por mezcla de alcohol y éter, hasta que no se disuelva nada; se filtra, se calienta para desalojar todo el éter, se le adiciona una disolución alcohólica de cloruro cádmico, y se precipita una sal doble de cadmio y de lecitina, que se descompone por el hidrógeno sulfurado, quedando libre el clorhidrato de lecitina, que tratado por óxido argéntico, deja en libertad la lecitina.

Lipoides.—Llámase así a un grupo de cuerpos a veces no semejantes químicamente, pero sí muy parecidos por sus caracteres físicos *a las grasas naturales* y parecidos entre sí por su funcionamiento biológico. Tienen los mismos disolventes que las grasas, como éstas no son miscibles con el agua, y a la vez ellos son disolventes de las substancias capaces de nutrir el plasma celular de los seres vivos.

Se clasifican en tres grupos: *colestéricos*, a los que pertenece la colesterina y sus derivados de constitución química aun no completamente bien conocida; *fosfátidos*, cuya constitución es mejor conocida y en el que se hallan incluídas las *lecitinas;* y *cerebrogalactósidos*, entre los que están los *protargones*, muy repartidos en los tejidos nerviosos, y que se suponen formados por la unión de lecitinas, con cerebrósidos no fosforados, que por desdoblamiento producen derivados de ácidos grasos, bases orgánicas nitrogenadas, galactosa y un hidrato de carbono. El papel físico-químico que se asigna actualmente a los *lipoides* en los fenómenos vitales es importantísimo; parece que forman parte de la envoltura celular y no penetrarán en las células, sino

aquellos cuerpos que sean solubles en los lipoides: así, los anestésicos gozan en mayor o menor grado de esta propiedad, ciertos tóxicos como el fenol, cloruro mercúrico, etc., los son por ser solubles en los lipoides; mientras que ciertos derivados del primero, otros compuestos mercuriales, que no gozan de aquella propiedad, carecen de todo carácter venenoso. A más, parece que ciertas tóxinas bacterianas son neutralizadas por los lipoides colestéricos o cerebróxidos, y que la lecitina favorece la resistencia del organismo al bacilo de la tuberculosis; en cambio la toxina diftérica se fija preferentemente sobre los lipoides fosforados de la célula nerviosa activándose su toxicidad, etc.

1.112 Aplicaciones.—Las aplicaciones de las grasas naturales son muy numerosas, tanto en la economía doméstica como en Medicina, en Farmacia, en las artes y en la industria; en ésta se emplean para la fabricación de las bujías esteáricas y de los jabones.

Las *bujías esteáricas* están constituídas por ácido esteárico con algo del margárico o palmático, obtenidos por la saponificación de la estearina y margarina, contenidas en los sebos o en el aceite de palma. Esta saponificación puede efectuarse por la cal o 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 a 350°. Se hace la separación del ácido oleico por presión, quedando los ácidos sólidos, que purificados se les funde y vierte en moldes, en cuyo eje esté colocada la mecha de algodón que se ha humedecido previamente en disoluciones poco concentradas de ácido bórico.

Los *jabones* son las sales de los ácidos grasos que resultan cuando se saponifican por ciertas bases los ésteres glicéricos formados por dichos ácidos (**1106**): las bases que se emplean para fabricarlos son: la sosa si se quiere obtener *jabones duros*, y la potasa si se quiere tener *jabones blandos;* las grasas que se utilizan en su fabricación son los aceites de olivas, de cacahuetes, de cañamones, etc., y a veces el sebo y otras. La saponificación se efectúa generalmente a 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 aceites de olivas, agua y litargirio.

AMINAS

1.113. Por sustitución de los átomos de hidrógeno del amoníaco por radicales alcohólicos, se obtienen unos cuerpos básicos que se llaman *aminas*. Si la sustitución se verifica solamente en un átomo, la amina se llama *primaria;* si en dos, *secundaria,* y si en tres, *terciaria;* existen además cuerpos que derivan, de igual modo, del hidróxido amónico, y se denominan *amonios cuaternarios,*

$C_2H_5NH_2$ $CH_3NHC_2H_5$ $(CH_3)_2NC_2H_5$ $(CH_3)_4NOH$:

Las isomerías que estos cuerpos presentan se refieren principalmente a la *metamería*. Se nombran añadiendo la palabra *amina* al nombre del radical de los radicales que la forman.

1.114. Propiedades.—Las de pocos átomos de carbono se parecen mucho al amoníaco, son fuertemente básicas, de olor amoniacal intenso. dan humos blancos con el HCl y el ácido acético, forman cloro-platinatos de la misma constitución que el amónico, precipitan muchos óxidos metálicos y redisuelven algunos.

Los primeros términos son gases combustibles, los siguientes líquidos y sólidos. La volatilidad y la solubilidad en el agua disminuye con el número de átomos de carbono. Son solubles en alcohol y éter.

Las bases *amonios* son sólidos cristalizables delicuescentes y de carácter básico, comparable al de los hidróxidos alcalinos:

Las aminas primarias, con el ácido nitroso, dan los alcoholes primarios; las secundarias, dan derivados nitrosados, y no reacciona con las terciarias.

$$(CH_3)_2NH + NOOH = (CH_3)_2N - NO + H_2O.$$
nitrosamina.

Las nitrosaminas son líquidos amarillos, de reacción neutra, que con los reductores enérgicos regeneran las aminas, y con los débiles dan las *hidrazinas*.

$$(CH_3)_2N - NO + 2H_2 = H_2O + (CH_3)_2N - NH_2.$$

Con el cloroformo y la potasa alcohólica dan *carbilaminas* las aminas primarias: tratadas por sulfuro de carbono y alcohol, y añadiendo solución diluída de cloruro mercúrico, se desprende al calentar olor a esencía de mostaza.

Los yoduros de *amonio* se desdoblan fácilmente en amina terciaria y yoduro alcohólico.

1.115. Preparación.—1.° Destilando con los álcalis los ésteres isociánicos:

$$C_2H_5 - NCO + 2KOH = CO_3K_2 + C_2H_5NH_2.$$

2.° Por hidrogenación de los nitrilos (1):

---

(1) Esta reducción se verifica generalmente con el sodio y el alcohol; para los términos inferiores se obtiene mejor rendimiento empleando el aluminio en líquido alcalino; por este procedimiento puede obtenerse la metilamina del cianuro potásico.—(*J. Ferrer.*)

$$R - CN + 2H_2 = R - CH_2NH_2.$$

3.° Tratando los yoduros de radical alcohólico por el amoníaco:

$$CH_3I + NH_3 = HI + CH_3NH_2$$
$$CH_3NH_2 + CH_3I = HI + (CH_3)_2NH$$
$$(CH_3)_2NH + CH_3I = HI + (CH_3)_3N$$
$$(CH_3)_3N + CH_3I = N(CH_3)_4I.$$

Se obtiene una mezcla de las diferentes aminas y de sal amónica; se trata por el alcohol absoluto y se disuelven las aminas, quedando un residuo de sal amónica; destilando la disolución alcohólica con potasa se separan las primarias, secundarias y terciarias de la sal de *amonio* cuaternario, que con el óxido de plata húmedo queda en libertad.

$$(CH_3)_4NI + AgOH = AgI + (CH_3)_4NOH.$$

La mezcla de aminas se trata por oxalato de etilo, que no reacciona con las terciarias. Con las primarias da un compuesto sólido y con las secundarias un líquido, y en estas condiciones ya es fácil la separación.

1.116. Indicación de algunas aminas.—Las aminas más conocidas de las formadas por los radicales de alcoholes monodinamos, son: la *metilamina* $[NH_2(CH_3)]$, que es gaseosa; la *etilamina* $[NH_2(C_2H_5)]$, descubierta por Wurtz en 1849, que es líquida; la *propilamina* $[NH_2C_3H_7)]$, líquida también, y el *óxido de tetra etil-amonio* $[N(C_2H_5)_4OH]$; el hidróxido de trimetil-etileno-amonio

$$(CH_3)_3 - N < \begin{matrix} OH \\ CH = CH_2 \end{matrix}$$

es la *neurina* que existe en el tejido nervioso y en la yema de huevo.

1.117. Diaminas.—Son los cuerpos que tienen en la molécula dos grupos NH_2; así como las aminas pueden considerarse derivadas de los alcoholes por sustitución del OH por el NH_2, las diaminas son derivados de los glicoles. A este grupo pertenecen la *putrescina* $[CH_2NH_2 - (CH_2)_2 - CH_2NH_2]$ y la *cadaverina* $[CH_2NH_2 - (CH_2)_3 - CH_2NH_2]$, que se encuentran en la carne descompuesta.

1.118. Aminas de función mixta: *aminoácidos.*—Hay cuerpos que además de la función de *amina* desempeñan la de *alcohol*, y son *aminas-alcoholes*, como la *oxi-etil amina* $(NH_2)-CH_2-(CH_2OH)$.

Hay también *aminas ácidos*, que contienen en su molécula junto al grupo NH_2 el radical carboxilo; son aminas derivadas de algunos

ácidos alcoholes cuya importancia bioquímica es actualmente extraordinaria según habrá ocasión de ver, al tratar de las *proteínas*; el tipo de estos compuestos es la *glicocola*.

Glicocola. $NH_2(CH_2) - COOH$.—Esta substancia, llamada también *amino-ácido-glicólico* y *azúcar de gelatina*, cristaliza en prismas romboidales oblicuos, se funde a 170°, y a mayor temperatura se descompone dando varios derivados; funciona como una base por la primera parte de su fórmula, y como un ácido monobásico por la segunda, que es un carboxilo, por lo cual forma compuestos con los ácidos (clorhidrato, nitrato, benzoato de glicocola) y con las bases; el ácido nitroso la transforma en *ácido glicólico*. Entre sus derivados deben citarse la *metilglicocola* $CH_3NH - CH_2 - CO_2H$ o *sarcosina*, y de sus homólogos superiores la *leucina* u *oxi-capro-amina*.

Se prepara tratando la gelatina por ácido sulfúrico concentrado; hirviendo el ácido hipúrico (que cristaliza en prismas largos, incoloros, poco solubles en agua fría, muy solubles en la caliente y en el alcohol) con ácido clorhídrico, se desdobla en ácido benzoico y glicocola, haciendo actuar el amoníaco sobre el ácido tricloro acético, etc.

1.119. Fosfaminas, arsenaminas y estibaminas.—El hidrógeno del fosfuro trihídrico o fosfamina puede ser sustituído por los radicales alcohólicos, dando derivados análogos a los del amoníaco, que han recibido el nombre de *fosfaminas* o *fosfinas*, además en los compuestos que forma el fosfuro trihídrico con los hidrácidos (pág. 255) pueden sustituirse los cuatro átomos de hidrógeno por dichos radicales, formando *fosfonios*, análogos a los *amonios*.

Son líquidos, incoloros, de olor repugnante, volátiles; se inflaman espontáneamente en el aire, tienen carácter básico y se combinan con los ácidos para formar sales; los 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, o sea el yodhidrato de fosfuro trihídrico sobre los éteres yodhídricos en presencia del óxido de cinc o sobre los alcoholes respectivos.

Los yoduros de los fosfonios, tratados por óxidos de plata hidratado, dan los hidratos de dichos fosfonios.

El arseniuro y el antimoniuro trihídricos, tipos secundarios del amoníaco, dan también derivados por sustitución de su hidrógeno por los radicales alcohólicos, que se llaman *arsenaminas* o *arsinas* y *estimbainas* o *estibinas* respectivamente. También se conocen derivados del *arsenamonio* o *arsonio* $(AsH_4)'$, análogos a los del amonio y fosfonio. Son poco importantes, y el único que merece mencionarse es el *cacodilo*, que puede considerarse como un derivado órgano-metálico del arsénico.

1.120. Cacodilo.—Este radical resulta de la unión del arsénico con dos *metilos* (CH_3); su fórmula es $[As'''(CH_3)'_2]$ o $As_2(CH_3)_4$. Fué descubierto por Cadet (1760); destilando una mezcla de acetato potásico y anhidrido arsenioso obtuvo un líquido oleaginoso, de olor excesivamente desagradable y que emite muchos humos en el aire (*líquido fumante de Cadet*); analizado por Bunsen, demostró que está

constituído 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 cinc a 100° en tubos cerrados se forma cloruro de cinc, y el cacodilo queda libre y puro.

Es líquido denso, de olor oliáceo penetrante, emite humos en el aire y hasta puede inflamarse espontáneamente; es muy venenoso. Su molécula, que es incompleta, puede saturarse por varios cuerpos, dando origen a derivados, de los que los más importantes son: el *monocloruro* $[ClAs(CH_3)'_2]$ y el *tricloruro de cacodilo* $[Cl_3As(CH_3)_2']$, un *óxido* $[(CH_3)_2As - O - As(CH_3)_2]$ y el *ácido cacodílico* $[As(CH_3)_2 - O - OH]$.

1.121. Bismutaminas y boraminas.—El bismuto y el boro forman también compuestos análogos con los radicales alcohólicos, que han recibido los nombres de *bismutaminas* o *bismutinas* y de *boraminas*, respectivamente, y tienen poca importancia.

1.122. Compuestos órgano-metálicos.—Los metales se unen también con los radicales alcohólicos, dando los compuestos órgano-metálicos. Son cuerpos que tienen gran aptitud para entrar en reacción, y de aquí su importancia en química orgánica. Se forman en general por la acción de un bromuro o yoduro de radical alcohólico sobre el metal:

$$C_2H_5I + Zn = Zn{<}^{I}_{C_2H_5} \qquad 2Zn{<}^{I}_{C_2H_5} = ZnI_2 + Zn{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5};$$

si la reacción se detiene en la primera fase, resultan los *haluros órgano-metálicos*, y si se lleva hasta el fin, los compuestos *órgano-metálicos*. Entre los primeros, los más importantes son los bromuros órgano-magnésicos o *compuestos de Grignard* $C_n H_{2n+1}—Mg\ Br$, y entre los segundos el *cinc etilo*.

AMIDAS

1.123. Historia.—La primera que se conoció fué la *oxamida*, descubierta en 1830 por Dumas en la destilación seca del oxalato amónico, y la denominó así, porque la consideró como la unión del radical del ácido oxálico con el amido (NH_2); Berzelius y Liebig fueron de la misma opinión y las 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.

1.124. Su definición, constitución y clasificación.—Las *amidas* resultan de sustituir todo o parte del hidrógeno del amoníaco por los radicales de los ácidos. Resultan también de separar de las sales amónicas tantas moléculas de agua cuantas son las del amonio (NH_4) que contiene la sal. Las amidas se dividen en *monoamidas* y *poli-amidas*, según se deriven de una o de más moléculas de amonía-

co, y son *primarias*, *secundarias* y *terciarias*, si son *uno*, *dos* o los *tres* de hidrógeno del amoníaco, sustituídos por los radicales negativos.

Amidas primarias.—Son las más numerosas e interesantes, resultando de la sustitución de *uno* de hidrógeno de una molécula de *un* radical electro-negativo, habrá en ellas el grupo NH_2 unido a dicho radical, como se observa en la *formi-amida* ($H \cdot CO \cdot NH_2$), en la *acetamida* ($CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$), en la *propionamida* ($C_2H_5 \cdot CO \cdot NH_2$), etcétera; fijándose en estas fórmulas, se observa que en todas ellas existe también el grupo CO; puede considerarse, por lo tanto, como *grupo característico* de las amidas el $CO \cdot NH_2$, que unido a un radical R, permite formularlas de una manera general $R \cdot CO \cdot NH_2$.

Amidas secundarias y terciarias.—Son menos interesantes que las anteriores; proceden de sustituir *dos* o los *tres* átomos de hidrógeno del amoníaco por *dos* o *tres* radicales electro-negativos, como la *diacetamida* [$(CH_3 \cdot CO)_2NH$] y la *triacetamida* [$(CH_3 \cdot CO)_3N$].

Amidas de función mixta *(amidas ácidos o ácidos amidados)*. Cuando las amidas se derivan de una sal amónica ácida por deshidratación, se originan cuerpos de función mixta, que son a la vez amidas y ácidos; es decir, que contienen en su molécula los grupos ($CO \cdot NH_2$) y (COOH): a estos cuerpos se los denomina *amidas ácidos* o *ácidos amidados*, como el *ácido oxámico* o *amida ácida* del ácido oxálico ($CO \cdot NH_2 - COOH$).

Funcionan como ácidos, formando sales y ésteres que se llaman *ametanas*.

Poliamidas.—Se derivan, como se ha dicho, de la sustitución del hidrógeno de dos o más moléculas de amoníaco por radicales de ácidos polibásicos. Se llaman *diamidas*, *triamidas*, etc., según que procedan de *dos*, de *tres*, etc., moléculas de amoníaco.

1.125. Propiedades generales de las amidas.—Se refieren más principalmente a las amidas primarias. Son generalmente sólidas, cristalizadas, insípidas o de sabor ligeramente dulce, poco solubles en agua, si bien algunas son hasta delicuescentes, solubles en alcohol y en éter; las amidas ácidas son insolubles o poco solubles; se funden y volatilizan, y a temperaturas elevadas se descomponen, perdiendo agua y transformándose en *nitrilos*. Algunas amidas primarias funcionan como bases débiles, uniéndose a los ácidos para formar sales. Calentándolas con ácido yodhídrico, éste funciona como hidrogenante, y las transforma en amoníaco, el carburo de hidrógeno correspondiente y agua. Calentándolas a 200° con agua, en tubos cerrados, se combinan con ésta, regenerándose la sal amónica; el mismo resultado se obtiene haciendo actuar sobre ella ciertos cuerpos hidratantes, como los ácidos y los álcalis diluídos en agua; pero en estas acciones se producen siempre otras secundarias. Los cuerpos deshidratantes, como el anhidrido fosfórico, las hacen perder agua, transformándolas en nitrilos; las amidas ácidas dan en estas condiciones cuerpos llamados *imidas*. Con el ácido nitroso desprenden nitrógeno y agua, y se forma el ácido correspondiente: [$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ (*acetamida*) + $NO_2H = N_2 + H_2O + CH_3 \cdot COOH$ (*ácido acético*).

1.126. Preparación de las amidas.—Se obtienen por destila-

ción seca de las sales amónicas, que las neutras originarán una amida neutra y las ácidas una amida ácida; haciendo actuar el calor sobre el acetato amónico, se produce la acetamida separándose una molécula de agua [$CH_3COO(NH_4) - H_2O = (CH_3 \cdot CO \cdot NH_2)$]; el oxalato ácido de amonio origina en las mismas condiciones el *ácido oxámico* [$COOH - COONH_4$ (*oxalato ácido de amonio*) $- H_2O = COOH - CONH_2$ (*ácido oxámico*)].

Se preparan también haciendo actuar el amoníaco sobre los cloruros de los radicales de los ácidos, sobre los anhidridos de éstos o sobre algunos ésteres.

1.127. Estudio particular de algunas amidas.—Entre los muchos cuerpos comprendidos en este grupo, el único que se estudiará con alguna extensión será la *carbo-diamida* o *urea*, indicando sólo brevemente algún otro.

Acetamida.—$CH_3 \cdot CONH_2$.—La preparó Dumas por primera vez en 1847, es sólida, cristalina, incolora, fusible a 75° y destila a 222°. Se prepara por la destilación seca del acetato amónico, o mejor tratando el éster acético por amoníaco:

$$\underset{\text{éster acético.}}{CH_3 \cdot COO(C_2H_5)} + NH_3 = C_2H_5(OH) + \underset{\text{acetamida.}}{CH_3 \cdot CONH_2}$$

Oxamida.—$C_2O_2(NH_2)_2$ o $CONH_2 - CONH_2$.—Es un polvo blanco, cristalino, insoluble en agua fría, poco soluble en la caliente; prolongando el contacto con ésta se hidrata, regenerándose el oxalato amónico; los deshidratantes la transforman en nitrilo oxálico (*cianógeno*) separándose agua (pág. 231):

$$\underset{\text{oxamida.}}{CONH_2 - CONH_2} - 2H_2O = \underset{\text{oxalo-nitrilo.}}{2CN} \text{ (\textit{cianogeno}).}$$

Se prepara como la anterior, por destilación seca del oxalato amónico o tratando el éter oxálico por amoníaco.

Acido oxámico.—$C_2O_3H(NH_2)$ o $CONH_2 - COOH$.—Esta amida ácida fué preparada la primera vez por Balard (1842), sometiendo a 200° el oxalato ácido de amonio. Es un polvo blanco, cristalino, más soluble en el agua que la oxamida y fusible a 173°. Es un ácido monobásico que forma sales, y con el alcohol, el éter oxámico u *oxametana*.

UREA o CARBO-DIAMIDA. — $CO<^{NH_2}_{NH_2}$

1.128. Historia y sinonimia.—Indicada su existencia en la orina en 1773 por Rouelle el joven, que la llamó *extracto jabonoso de la orina;* obtenida por primera vez pura en 1799 por Vauquelin y Fourcroy, dándola el nombre de *urea;* obtenida sintéticamente por Vöhler en 1828, combinando el ácido ciánico con el amoníaco, por lo que Liebig la consideró como *cianato amónico anómalo.*

1.129. 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 y en la de casi todos los vertebrados (un hombre de regular constitución elimina de 24 a 30 gramos por día, o sea sensiblemente $^1/_3$ de los albuminoides alimenticios o corporales que destruye).

1.130. Propiedades.—Cristaliza en prismas de cuatro caras aplastados, estriados y alargados en forma de agujas delgadas, incolora o de color blanco, de sabor amargo y fresco, que recuerda el de nitro; es soluble en su peso de agua y en cinco partes de alcohol frío, y poco soluble en el éter; a 130° se funde, y a mayor temperatura se descompone, desprendiendo amoníaco, ácido cianúrico y transformándose en *biuret*,

$$NH{<}\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$$

Su disolución acuosa no ejerce acción sobre los colores vegetales, pero se combina con los ácidos formando sales, en las que funciona como base, combinándose con los ácidos por uno de los grupos NH_2. El cloro o el bromo libres o los hipocloritos o hipobromitos reaccionan sobre la urea, produciéndose ácido clorhídrico o bromhídrico, nitrógeno y anhidrido carbónico:

$$CO(NH_2)_2 + 6Cl + H_2O = 6ClH + N_2 + CO_2.$$

Estas reacciones se utilizan 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 gran número de escamas blancas y brillantes de *nitrato de urea* ($CONH_2 - NH_3NO_3$), soluble en agua y en alcohol, 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 por su cualidad de amida, formándose agua y desprendiéndose nitrógeno y anhidrido carbónico; reacción que se utiliza también para determinarla cuantitativamente, empleando, en vez de dichos cuerpos, el *nitrito mercurioso:*

$$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = 2H_2O + 4N + CO_2.$$

Los óxidos alcalinos actúan sobre ella produciendo carbonato alcalino y amoníaco; con el nitrato mercúrico produce tres compuestos a los que se debe el precipitado blanco en copos, que se forma cuando se mezclan disoluciones de ambos cuerpos; esta reacción sirve también para determinar la cantidad de urea. Sus disoluciones no precipitan por el cloruro mercúrico; con el nitrato

argéntico dan precipitado blanco de cianato de plata, quedando en el líquido nitrato amónico; éste es uno de los hechos que han servido de base para considerarla como cianato amónico.

Cuando se calienta una disolución de urea a 140° en un tubo cerrado a la lámpara, se hidrata y se transforma en carbonato amónico:

$$\underset{\text{urea.}}{CO(NH_2)_2} + H_2O = \underset{\text{carbonato amónico.}}{CO_3(NH_4)_2}$$

Esta misma transformación la hace experimentar un fermento, la *torulacea amoniacal* y a él se debe la producción del *carbonato amónico* en la orina cuando entra en putrefacción; esta fermentación, llamada *amoniacal*, es de grandísima importancia; porque en ella se funda la fabricación de las sales amónicas con la orina, y por ella vuelve a la tierra el nitrógeno que ha servido para la nutrición de los vegetales primero y de los animales después.

1.131. Preparación.—La urea se puede obtener extrayéndola de la orina o preparándola artificialmente.

De la orina se la extrae concentrando este líquido en baño de maría hasta un $^1/_6$ o un $^1/_{10}$ de su volumen; se le adiciona otro igual al suyo de ácido nítrico, sin vapores nitrosos, y se forman masas cristalinas de *nitrato de urea*, que separadas del líquido que tiene interpuesto, se redisuelven en agua, se descolora la disolución con carbón 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 alcohol y se cristaliza.

Se la prepara artificialmente tratando la 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, que por transposición molecular se transforma en urea.

$$N - CONH_4 = CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

La urea puede formarse también por todas las reacciones generales que se conocen para preparar las amidas, como por ejemplo, haciendo actuar el amoníaco sobre el cloruro de carbonilo o sobre el carbonato de etilo; se produce además por la descomposición de muchas substancias amidadas que existen en la economía animal; como la creatina, el ácido úrico, etc.

Se emplea alguna vez en Medicina.

1.132. Determinación de la urea.—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 o en algunos otros líquidos animales, ha contribuído a que se estén proponiendo con frecuencia procedimientos para determinarla más exactamente, o con más facilidad y rapidez, aunque se sacrifique algo la exactitud de los resultados.

Su estudio detallado no puede ser objeto de esta obra, pero los más empleados, sobre todo para las determinaciones rápidas, son los fundados en la oxidación de la urea por el nitrito mercurioso o por los hipobromitos alcalinos, pesando el anhídrido carbónico o midiendo el volumen de nitrógeno que se desprenden; tienen el inconveniente de que otras substancias nitrogenadas de las orinas originan reacciones análogas a la de la urea, y son causa de error. También se va empleando mucho la transformación de la urea en sal amónica por *ureasas* especiales, que se extraen de las semillas de ciertos vegetales, y la determinación del amoníaco por los procedimientos aplicables a sus compuestos.

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 condiciones 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 varía entre 1,005 y 1,080. A medida que se enfría 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 el 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 acidez, porque se forman ácidos acético y láctico, precipitándose el ácido úrico y los uratos en forma de cristales más o menos rojizos; transcurrido más tiempo entra en putrefacción, aumenta el enturbiamiento, se desprenden gases fétidos, aparece en la superficie una película como grasienta e irisada, que cae en fragmentos al fondo, en el que se forma un sedimento de fosfato 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, al que debe el olor que desprende.

Los cuerpos que normalmente constituyen la orina, son: *agua*, *urea*, *ácidos úrico* e *hipúrico*, *creatina*, *xantina*, *indicán*, *oxalato cálcico* 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 *sílice*, de *nitratos* y de *nitritos*, y los gases *nitrógeno* y *anhídrido carbónico*.

Las substancias que anormalmente puede contener, son: *albúmina*, *glucosa*, *inosita*, ácidos *sarcoláctico*, *sucínico*, *benzoico* y *biliares*, *cistina*, *leucina*, *tirosina*, *grasas*, *sangre*, *materias colorantes de la bilis*, *carbonato amónico* e *hidrógeno sulfurado*. Además, la orina puede ser anormal por el aumento, la disminución o desaparición de

algunos de los cuerpos que normalmente contiene, sobre todo la urea y el ácido úrico; y como esta se produce en ciertas enfermedades, de ahí el gran interés que ofrece el reconocimiento de aquellas substancias que aparecen en la orina, no debiendo existir en ella, y la determinación cuantitativa de las que varían en cantidad.

Algunas de las primeras se aprecian fácilmente, ya por los caracteres físicos que comunican a la orina (color, olor, sabor, densidad, etcétera), ya por alguna de sus reacciones químicas, como la albúmina, que se reconoce por la propiedad que adquiere de coagularse por el calor o por el ácido nítrico, o por dar precipitados con ciertos reactivos; la glucosa, que se determina por el líquido de Fehling o por los sacarímetros ópticos. Se reconoce la presencia de la bilis, entre otras reacciones, por la siguiente: en una copa cónica de vidrio se vierte un poco de orina, y después con una pipeta, y por las paredes, se hacen caer unas gotas de ácido nítrico 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.

Sedimentos urinarios y cálculos vexicales.—Cuando algunos de los cuerpos que se hallan normal o 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 más comúnmente forman éstos son: ácido úrico o uratos, oxalato cálcico, fosfatos cálcico y amónico-magnésico y otros varios. Es de gran interés la determinación de la naturaleza de estos sedimentos y cálculos para aplicar los medios conducentes a evitar su formación, o a disolverlos si es posible; siendo por regla general el punto de partida para estos reconocimientos la acción del calor, puesto que ya sean completamente combustibles, o combustibles sólo en parte, o incombustibles, ya se pueden deducir consecuencias acerca de si contienen exclusivamente substancias orgánicas o inorgánicas, o unas y otras a la vez, pudiéndose emplear después los reactivos que sirven para caracterizarlas, siguiendo para ello la marcha que aconsejan los tratados que se ocupan de estos reconocimientos especiales.

1.133. Ureas compuestas y ureidas.—Cuando el hidrógeno de los grupos NH_2 que contienen la urea es reemplazado por grupos alcohólicos, resultan las *ureas compuestas*, y si se sustituye por radicales de ácidos, resultan las *ureidas.* Se nombran con una palabra compuesta del nombre o nombres de los radicales alcohólicos o ácidos y del de la urea; así se dice: *metil urea* $[CO : (NH_2)(NH)(CH_3)]$, *dietil-urea* $[CO:(NH)(C_2H_5)(NH)(C_2H_5)]$, *acetil-urea* $(CO:(NH_2)[NH(C_2H_3O)])$, *diacetil urea* $(CO : [NH(C_2H_3O)][NH(C_2H_3O)])$, etc.

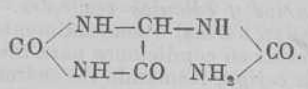
Las ureas compuestas cristalizan; las que contienen dos moléculas del radical alcohólico son volátiles; las que no contienen más que una, se descomponen por la acción del calor, dando aminas primarias y compuestos isómeros del ácido cianúrico; todas son mono ácidas, y sus propiedades químicas análogas a la de la urea.

Se preparan tratando los amoníacos compuestos (aminas) por el ácido ciánico o por sus ésteres, o éstos por el amoníaco.

Las ureidas son amidas, en las que la urea hace las veces del amoníaco. A este grupo de cuerpos corresponden el *ácido oxalúrico* y otros compuestos complejos que se hallan en el organismo animal o que proceden de la descomposición de los que se encuentran en éste, como el ácido úrico, de algunos de los cuales se dará una idea breve.

1.131. Aloxana o *mesoxalilurea.* — $CO<^{NH-CO}_{NH-CO}>CO$. — Es uno de los cuerpos que resultan del ácido nítrico sobre el ácido úrico. Prismas rómbicos, incoloros, brillantes, fácilmente solubles en agua fuertemente ácida, y colorea la piel de rojo púrpura. Los oxidantes la transforman en *ácido parabánico* $CO<^{NH-CO}_{NH-CO}$ y los reductores en *aloxantina.*

Alantoina.—Es un diureido del ácido glioxálico:

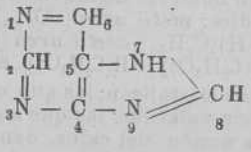


Prismas brillantes, de reacción neutra; da sales con los álcalis; puede obtenerse por medio de sus componentes. Se encuentra en los líquidos amnióticos de las vacas.

Murexina.—Es la sal amónica del ácido *purpúrico.* Se obtiene tratando por amoníaco el residuo, de tratar el ácido úrico por el ácido nítrico *(aloxantina).* Prismas de color verde; en solución es rojo purpúreo, y con la potasa da un líquido verde. Su formación caracteriza el ácido úrico; se ha empleado como materia colorante.

1.135 Al grupo de los ureidos corresponde el ácido úrico, que puede considerarse como un diureido del cuerpo hipotético $C(OH)_2 = COH - CO_2H$; pero como a su constitución se refiere la de un grupo de cuerpos bastante importantes, todos se suponen derivados del más sencillo, que es la *purina.*

Purina.—Cristales incoloros PF 216°, que se obtiene tratando el ácido úrico por el cloruro de fósforo y sustituyendo los átomos de cloro en la tricloropurina formada, por el hidrógeno. Tanto con los ácidos como con las bases forma sales. Su constitución es:



El ácido úrico, la cafeína, teobromina, xantina, etc., son derivados oxigenados o metilados de la purina.

1.136. Acido úrico.—2.6.8.—trioxipurina.—(Fórmula análoga a la de la purina, sin más que sustituir los grupos CH marcados con los números 2, 6 y 8, por grupos CO, suprimiendo todos los enlaces dobles, excepto el que hay entre los carbonos 4 y 5.)—$C_5H_4O_3N_4$.—Descubierto por Scheele en 1776 en unos cálculos urinarios y después en la orina; es uno de los componentes de ésta, cuyo conocimiento ofrece más interés; existe, además, en los excrementos de los camellos y de otros animales. Se presenta en polvo muy ligero, formado por cristales pequeños romboidales, blanco, insoluble en agua, en alcohol y en éter, apenas se disuelve en el ácido clorhídrico; sometido a la acción del calor, da cianógeno, ácidos cianhídrico y ciánico, urea y carbonato amónico.

Es bibásico, y enrojece débilmente, cuando está húmedo, el papel azul de tornasol. El ácido nítrico le disuelve y le oxida, desprendiéndose nitrógeno y anhidrido carbónico; concentrando el líquido queda un residuo cristalino formado por *aloxana* y urea; si éste se calienta hasta desecarle completamente, toma color rojizo, y si entonces se le humedece con una gota de amoníaco, se produce una hermosa coloración rojo purpúrea, debida a que se forma la *murexina* (purpurato de amoníaco $C_8H_8O_6N_6$); esta reacción se utiliza para demostrar la presencia del ácido úrico aun en cantidades muy pequeñas. Calentando una mezcla de ácido úrico, bióxido de plomo y agua, se forma *alantoína*, urea, ácido oxálico y anhidrido carbónico; el hidrógeno naciente le transforma en *xantina* e *hipoxantina*. Se disuelve en los álcalis, formando los uratos correspondientes, de cuyas disoluciones es precipitado el ácido úrico añadiéndolas ácido clorhídrico.

Se prepara hirviendo con legía de potase o de sosa los excrementos de los camellos o los cálculos vexicales úricos; se filtra el líquido, y acidulándole por ácido clorhídrico, se filtra el ácido úrico, que puede purificarse por nuevas disoluciones en los álcalis y precipitaciones por ácido clorhídrico. *Fischer* consiguió obtenerlo por síntesis a partir de la urea y el ácido malónico.

La *cafeína* es 1 . 3. 7. trimetril — 2 . 6 . dioxipurina, Se extrae del café.

La *teobromina* — 3 . 7 . dimetil — 2 . 6 . dioxipurina. Se halla en el cacao.

La *xantina* — 2 . 6 . dioxipurina. Se encuentra en la carne.

Creatina.—$HNC < \begin{matrix} NH_2 \\ N \cdot C_2H_5 \end{matrix} \cdot COOH$ — Fué descubierta por Chevreul en el caldo; existe en el líquido que humedece los músculos lisos y estriados de los animales, y por consiguiente, en el extracto de carne (la carne de pollo contiene 3,2 % de creatina, y la de buey sólo 0,7 %), en el de las células contráctiles, en la sangre, en el líquido amniótico, en la orina humana, en la del perro, etc., porque es un producto de la desasimilación de los músculos y es excrementada por los riñones. Cristaliza en prismas transparentes y brillantes con una molécula de agua, incoloros, cuando está pura, de sabor amargo, soluble en agua caliente, insoluble en alcohol absoluto y en éter, a 100° pierde el agua de cristalización y se vuelve opaca y mate; sometida durante

algún tiempo a la ebullición con los ácidos pierde agua y se transforma en *creatinina*.

Se prepara disolviendo en agua el extracto de carne, tratando la disolución por acetato plúmbico, filtrando para separar el precipitado, haciendo pasar corriente de gas sulfhídrico para precipitar el exceso de plomo, y evaporando el líquido a un calor suave para que cristalice la creatina; las aguas madres, tratadas por alcohol, dejan precipitar más creatina. Se la ha sintetizado haciendo actuar con lentitud la cianamida sobre la *sarcosina* o metilglicocola.

Creatinina.—Acompaña a la creatina en el líquido muscular, en la sangre y en el líquido amniótico; existe normalmente en la orina humana, en la del perro, caballo y ternera.

Cristaliza en prismas brillantes, incoloros, de sabor cáustico, solubles en agua fría y mejor en la caliente y en el alcohol hirviendo; muy poco soluble en el éter; da reacción alcalina con el papel rojo de tornasol y funciona como base; su fórmula de constitución es

$$HNC < \begin{matrix} NCH_3 - CH_2 \\ | \\ NH - - CO \end{matrix}$$

y por la acción de los álcalis regenera la creatina.

NITRILOS

1.137. Definición, constitución y propiedades.—Descubierto por Dumas (1847). Ya se ha dicho que son cuerpos que se derivan de las sales amónicas separando de ellas doble número de moléculas de agua que las de amonio, que contiene la sal amónica. Se les puede considerar derivados de las amidas, separando de estas tantas moléculas de agua como grupos NH_2 contienen. Siendo el grupo característico de las amidas $CONH_2$, si de éste se separa una molécula de agua, quedará el resíduo $-C\equiv N$, que es el grupo que caracteriza a los nitrilos, y, por lo tanto, la fórmula general de éstos será $R-C\equiv N$.

Las sales amónicas ácidas y las amidas ácidas dan por deshidratación cuerpos que se llaman *imidas*.

La propiedad característica de estos cuerpos es la de reproducir por hidratación las sales amónicas correspondientes, y por una hidratación incompleta se transformarán en amidas. Se combinan con los hidrácidos dando compuestos que se disocian fácilmente. El hidrógeno les transforma en aminas.

Se preparan por deshidratación de las amidas, tratando ciertos derivados halogenados de los hidrocarburos por los cianuros alcalinos.

Al grupo de los nitrilos corresponden el *cianógeno* o *nitrilo oxálico* (**470**), el *ácido cianhídrico* o *nitrilo fórmico* (**475**) y muchos derivados (ácidos ciánico, sulfociánico, cianúrico, cianuros, etc.), que

habrían de estudiarse en este sitio, de no haberlo hecho en la Química inorgánica (véanse págs. 335, 337 y 338).

Conviene, sin embargo, añadir la *cianamida* $N \equiv C - NH_2$ cuerpo blanco, soluble en agua, fusible a 40° que por hidratación se transforma en urea, que goza, como se ve por su fórmula, de las *dos funciones amina y nitrilo* y que se obtiene por la acción del cloruro de cianógeno sobre el amoníaco en disolución etérea, $ClCN + 2NH_3 = ClNH_4 + NC \cdot NH_2$ y uno de cuyos derivados metálicos, el $NC \cdot NCa$ constituye la *calcio-cianamida*, muy empleada como abono nitrogenado y para la obtención sintética del amoníaco (pág. 248). Debe mencionarse también el denominado *ácido fulmínico* (isómero del ácido ciánico **(483)** CNOH o sea el *nitro-aceto-nitrilo* $CH_2(NO_2) - CN$, y sus sales (fulminatos) entre las que, la mercúrica $(C = N - O)_2Hg$ es un cuerpo blanco que detona violentamente por el choque, elevación de temperatura o chispa eléctrica, produciendo CO, N y Hg, y se emplea para *detonadores*, *cebos* o *fulminantes* con que hacer estallar explosivos diversos; su manejo en seco es muy peligroso; se obtiene por la acción del ácido nítrico sobre el mercurio y el alcohol en corriente de aire que elimina los gases tóxicos que se producen en la reacción.

Carbilaminas.—Suponiendo al nitrógeno pentavalente, el grupo funcional de los nitrilos se convierte en $-N \equiv C$; los cuerpos correspondientes a él, isómeros de los nitrilos, se llaman *isonitrilos* o *carbilaminas*, cuya fórmula general es $R - N \equiv C$, y cuya característica es la de poseer uno de los olores más desagradables que se conocen; se obtienen, como los nitrilos, por la acción de los derivados halogenados de los hidrocarburos, no sobre un cianuro alcalino, sino *precisamente* sobre el *cianuro de plata* y también calentando las aminas primarias con cloroformo y potasa alcohólica:

$$C_2H_5 \cdot CN + CHCl_3 + KOH = 3ClK + 3H_2O + C_2H_5 \cdot N \equiv C.$$

COMPUESTOS ISOCÍCLICOS

1.138. Los compuestos de este grupo forman varias series, cuyas fórmulas generales son:

$C_n H_{2n}$	Ciclanos.
$C_n H_{2n-2}$	Ciclenos.
$C_n H_{2n-4}$	Ciclodienos y terpenos.
$C_n H_{2n-6}$	Compuestos bencénicos.
$C_n H_{2n-12}$	Naftalina.
$C_n H_{2n-18}$	Antraceno.

1.139. Ciclanos.—$C_n H_{2n}$.—Son isómeros de los carburos etilénicos, de los que se diferencian por no dar derivados de adición, por ser estables en presencia del permanganato potásico y no disolverse en el ácido sulfúrico. Existen en la naturaleza en los petróleos del Cáucaso.

Dadas sus propiedades, se les atribuye una constitución cíclica, y están formados por grupos CH_2 dispuestos en cadena cerrada (página) 567.

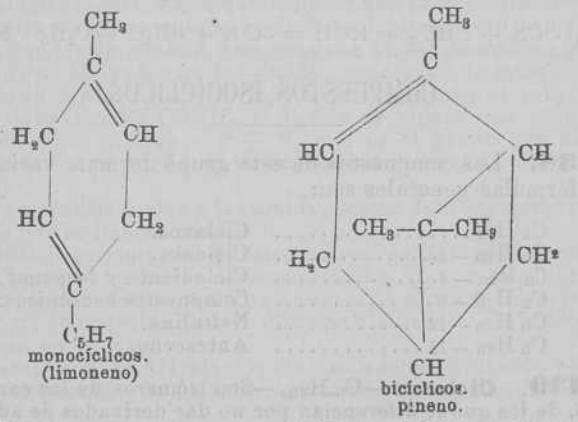
$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH_2 \text{ ciclohexano.}$$

El más importante es el de seis átomos de carbono por sus relaciones con los compuestos bencénicos.

Los *ciclenos* y *ciclodienos* son carburos no saturados y dan compuestos de adición con los halógenos; reaccionan enérgicamente con los ácidos sulfúrico y nítrico concentrados y se oxidan por la acción del permanganato potásico. De éstos los más importantes son los homólogos del ciclohexanodieno de fórmula $C_{10}H_{16}$, que constituyen el grupo de los hidrocarburos *terpénicos*.

1.140. Hidrocarburos terpénicos.—Existen en la naturaleza estos hidrocarburos o sus derivados formando parte de las esencias naturales.

Pueden clasificarse en dos grupos, por sus propiedades y, principalmente, según que fijen dos o cuatro átomos monovalentes. A los primeros se les denomina *terpenos biciclicos*, y a los segundos *monodiclicos*. Sus constituciones son las representadas por las fórmulas cíclicas siguientes:



1.141. Terpenos monocíclicos.—Son fácilmente oxidables, y se oxidan frecuentemente en contacto del oxígeno del aire. El ácido nítrico los ataca, dando compuestos resinosos. Una

oxidación no muy enérgica los transforma en derivados bencénicos.

Fijan cuatro átomos monovalentes; el bromo da tetrabromuros; el ácido clorhídrico, diclorhidratos; el NOCl, nitrosocloruros.

Las isomerías que estos compuestos presentan, dependen: 1.°, de la posición de los dobles enlaces; 2.°, de la isomería del grupo C_3H_7; 3.°, de la isomería *cis* y *trans* con respecto al plano de la parte cíclica de la molécula, y 4.°, isomería óptica.

Para la nomenclatura de los compuestos terpénicos monocíclicos, el grupo $C_{10}H_{20}$ se llama *terpano;* el $C_{10}H_{18}$, *terpeno*, y el $C_{10}H_{16}$ *terpadieno*

1.112. Limoneno.—Es un *terpadieno*; existe en tres modificaciones ópticas. El dextrogiro, que se encuentra en la esencia de naranja y de limón, hierve a 175°; el levogiro está en la esencia de las hojas de sabina, y el inactivo o dipenteno, que se halla en la esencia de santonina. Este se obtiene calentando muchas horas a 250° el alcanfor, el terebenteno y el limoneno activo; también por destilación del caucho, y se le ha preparado sintéticamente. Líquido de olor agradable a limón, inactivo, bastante estable, y por la acción de los ácidos da su isómero el *terpineno.*

1.113. Mentol.—*Terpanol-3* $C_{10}H_{19}OH$.—Cuerpo cristalino; funde a 42° y hierve a 213°. Tiene caracteres de alcohol secundario saturado. Forma parte de la esencia de menta. Por hidrogenación da el ciclano correspondiente. Se usa como antiséptico.

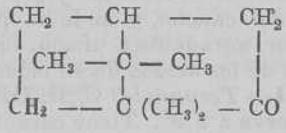
1.114. Terpenos bicíclicos.—Se diferencian de los anteriores por fijar solamente dos grupos monovalentes.

Pineno o *terebenteno.*—Constituye la mayor parte de la esencia de trementina comercial. En ella existen las dos variedades *dextro* y *levogiro;* sin embargo, en la esencia australiana hay casi exclusivamente el compuesto dextrogiro, y en la francesa, alemana y de Venecia, el levogiro. La *esencia de trementina* o *aguarrás* es un líquido de olor especial; hierve entre 158° y 161°; densidad, 0,86-0,89; soluble en alcohol y éter; disuelve las resinas, el azufre y el fósforo; se obtiene por destilación de la *resina* de diversas especies de *pinos* y *abetos* con vapor de agua, quedando como residuo la *colofonia* o *pez griega,* sólida en frío, que contiene el *ácido abietínico* $C_{14}H_{28}O_2$ y se emplea para barnices, masticos, aprestos, para mezclarla a los jabones y sobre todo para fabricar lacres.

El terebenteno hierve a 155°; absorbe oxígeno, resinificándose. El HCl seco y frío lo transforma en clorhidrato o *alcanfor artificial,* masa cristalina que funde a 125° y de olor a alcanfor;

este tratado por la potasa alcohólica da el *canfeno* $C_{10}H_{16}$, carburo más estable que el terebenteno y que da alcanfor por oxidación.

1.145. Alcanfor (*alcanfor del Japón*).—$C_{10}H_{16}O$.—Constituye la parte sólida del aceite etéreo del *laurus Camphora*, árbol de China, Japón y Formosa. Sólido, blanco, semitransparente, cristalizable por sublimación y de olor especial. P. F. 175°. P. E. 204. D. O. 985. Poco soluble en el agua, bastante en el alcohol y en el éter. Oxidado da el ácido *canfórico* $C_8H_{14}(CO_2H)$; por su función cetónica da la *canfoxima* $C_{10}H_{16}N\,OH$, y por reducción, el alcohol secundario correspondiente $C_{10}H_{17}\,OH$ o *alcanfor de Borneo*, menos fusible y volátil que el ordinario. Su constitución es hoy perfectamente conocida, hasta el punto de que ha sido posible obtenerlo por síntesis a partir del éter oxálico que a su vez puede obtenerse a partir de sus elementos; el desarrollo de esta síntesis no puede detallarse en esta obra, pero sí la fórmula estructural que ha permitido conseguirla, la cual es la siguiente:



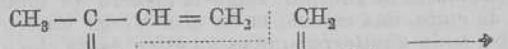
También se obtiene el alcanfor artificialmente a partir del pineno, transformándolo en *borneol* $C_{10}H_{17}.OH$ que por oxidación da el alcanfor.

Se emplea el alcanfor en farmacia, pirotecnia, para hacer los explosivos insensibles al choque y sobre todo para fabricar el *celuloide* (**1.102**).

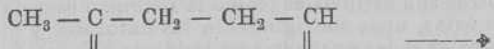
1.146. Hemi, sesqui y politerpenos.—Son cuerpos cuya composición centesimal es idéntica a la de los terpenos, y su peso molecular mitad, vez y media o un múltiplo más elevado del que corresponde a dichos cuerpos. Tienen grandes analogías y relaciones con ellos, aunque alguno tenga constitución bastante diferente. El más importante es el *caucho* $(C_{10}H_{16})n$, substancia que resulta de la solidificación del jugo lechoso de ciertos vegetales, como el *ficus elástica*, el *siphonia caout chouc* y otros. Recién obtenido es blanco; por la acción de la luz se va obscureciendo; a temperaturas bajas es poco elástico; su mayor elasticidad es entre 10° y 35°. A 100° se pone viscoso y 180° se funde; es insoluble en agua, se disuelve bien en mezclas de sulfuro de carbono y alcohol absoluto; se sueldan fácilmente por presión sus superficies recién puestas al descubierto por el corte; se combina con 1 a 2 % de azufre, adquiriendo la propiedad de conservar su elasticidad a todas temperaturas, pero perdiendo la de soldarse por presión; en esto se funda la *vulcanización* de la goma elástica, que se

hace sumergiendo durante unos minutos el caucho en sulfuro de carbono que contenga 2 % de cloruro de azufre, o sometiéndole a la acción del vapor de azufre en estufas adecuadas.

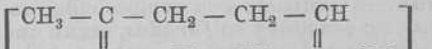
La constitución química del caucho fué establecida por *Harries*, que pudo obtenerlo artificialmente por polimerización del *isopreno*.



isopreno.



1 · 5 · Dimetil ciclooctodieno.



caucho.

También puede obtenerse condensando con bencina el *isopreno*, con el *eritreno* $CH_2 : CH - CH - CH_3$, que se encuentra en el gas del alumbrado, y por cuyo procedimiento la casa Bayer fabricó durante la guerra europea, todo el caucho que Alemania necesitaba, para lo cual en cuatro meses levantó dentro de su enorme fábrica de *Leverkussen* una costosa instalación modelo, cuyo producto, si bien puede competir con el natural por su calidad, no por el precio, que resulta excesivo.

La producción mundial de caucho en cada día creciente, excede de 100.000 toneladas anuales.

La *ebonita* es el caucho endurecido, prolongando la acción del azufre y aumentando su proporción, que llega a ser de 20 a 35 %, y comprimiendo la mezcla. Es un cuerpo negro, de una dureza tal, que se le puede tornear y limar. Tiene numerosas aplicaciones en la construcción de muchos aparatos de Física, de llaves, de válvulas, aislantes, etcétera.

La *gutta percha* es una substancia análoga al caucho, que procede del jugo lechoso de los árboles del género *isonandra*; por el calor se ablanda primero, se funde después a 130°, y a mayor temperatura se descompone. Tiene numerosas aplicaciones.

Sucedáneos del caucho.—En estos últimos tiempos han adquirido enorme impo tancia y se emplean para mezclar con el caucho auténtico o para sofisticarlo, unos productos denominados en la industria *factis* que resultan haciendo hervir con azufre en flor, aceites diversos no comestibles, como el de nabo, linaza, etc., y haciendo pasar por la masa una corriente de aire; vertiendo la masa fluida en *recipientes* fríos, se obtienen masas elásticas, insolubles en agua y los ácidos, que son blancas, si se emplea el cloruro de azufre en vez de este.

1.147. Apéndice a los hidrocarburos terebénicos.—

Esencias.—Como se ha dicho, figuran entre estos hidrocarburos muchos cuerpos de los llamados *aceites esenciales*, o *esencias*. Se da este nombre a las substancias volátiles y aromáticas contenidas generalmente en el organismo vegetal. La mayor parte son hidrocarburos terebénicos, pero hay otros que por su composición y caracteres corresponden a otras clases de cuerpos, como la *esencia de tomillo*, que es un fenol; la de *ruda*, una cetona; la de *almendras amargas* y otras, son aldehidos; la de *gaulteria*, que es un éster; la de *clavo*, que es un ácido, etc.

Estado en la naturaleza.—Casi todas existen formadas en la naturaleza; otras son artificiales (como la *ionona* o esencia artificial de violeta), y de éstas, unas son iguales a las naturales y otras diferentes. Las naturales se las encuentra en las diversas partes del organismo vegetal, como raíces, cortezas, hojas, flores, frutos y semillas. A ellas son debidos los olores característicos de los vegetales.

Clasificación.—Atendiendo a su composición, se las dividía en *hidrocarbonadas*, *oxigenadas* y *sulfuradas*, según que estén formadas por carbono e hidrógeno solamente; por carbono, hidrógeno y oxígeno o por carbono, hidrógeno y azufre. Algunas de estas últimas contienen además nitrógeno.

Propiedades.—La mayor parte son líquidas, algunas sólidas, incoloras; las hay de color amarillo, más o menos claro, azul *(manzanilla)* o verde *(ajenjo)*; el olor es la cualidad que más las caracteriza, siendo muy variado y agradable, se observa que este carácter se exalta más por el contacto del aire, siendo más pronunciado su aroma cuanto más oxidables son; su sabor es muy acre; por regla general son menos densas que el agua; poco solubles en ésta (*aguas destiladas*), pero muy solubles en alcohol, en éter, en los hidrocarburos líquidos, en los aceites grasos y en el sulfuro de carbono; producen manchas sobre el papel y las telas, parecidas a las que ocasionan las grasas, pero desaparecen calentándolas, por eso se las llama aceites volátiles; se volatilizan a la temperatura ordinaria y sus vapores tienen gran tensión; las sólidas se funden antes de los 100°; su punto de ebullición se halla entre 150° y 200°; poseen gran poder dispersivo para la luz, y las hay dextrogiras y levogiras. Arden con llamas brillantes y muy fuliginosas; por regla general son tóxicas.

Con los halógenos dan derivados por sustitución, con desarrollo de calor; con el yodo la acción es tan enérgica, que puede haber una explosión; el oxígeno es absorbido por las esencias, que van espesándose poco a poco: se acidifican y terminan por convertirse en resinas, perdiendo su olor. Schoenbein ha observado que el oxigeno absorbido por algunas esencias resinificables, está ozonizado, lo cual explica el poder oxidante que adquieren; con el ácido clorhídrico forman compuestos definidos y cristalizables, llamados *alcanfores artificiales* (**1.144**) el nítrico concentrado las oxida tan rápidamente, que las hace entrar en combustión, produciéndose a veces detonación; el mismo fenómeno se verifica con otros cuerpos oxidantes, como la mezcla de permanganato potásico y ácido sulfúrico; el amoníaco es absorbido por algunas para formar compuestos definidos.

Extracción.—Se extraen practicando incisiones en las partes vegetales que las contienen o sometiendo éstas a fuertes presiones o a la acción de ciertos disolventes; pero el método más empleado consiste en someter aquéllas a la destilación en el baño de maría M de un alambique (fig. 140); el vapor de agua arrastra consigo a la esencia, se condensan en el serpentín S y se recogen en los llamados *recipientes florentino* R. Algunas esencias no preexisten en los vegetales, son el resultado de reacciones que experimentan ciertos principios que aquéllos contienen, cuando se les somete a la acción del agua a temperatura conveniente; en este caso se halla la 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 mostaza· en el mismo caso se encuentra la esencia de

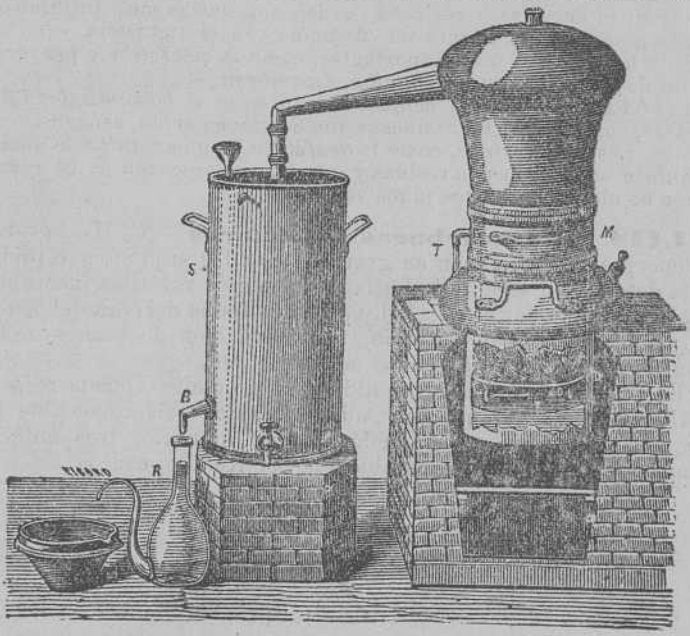


Fig. 140.—Extracción de las esencias.

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 o se darán a conocer en los diversos grupos de cuerpos a que ellas corresponden por su constitución; tal sucede con la esencia de ajo, que es el éter alil-sulfhídrico o sulfuro de alilo y con la de mostaza o sulfocianuro del mismo radical.

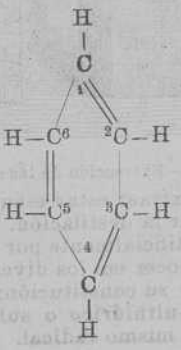
Aplicaciones.—Son muy usadas en Medicina y en ciertas artes, como el de la perfumería, del que forman la base; en la fabricación de confituras y licores, en la de barnices, etc.

Resinas.—Se producen por la oxidación lenta de ciertas esencias; existen en el reino vegetal, especialmente en las raíces y en los tallos viejos. Son mezclas de diversos principios inmediatos y su estudio corresponde a la Farmacología vegetal. Se presentan sólidas, amorfas, translúcidas y ásperas al tacto; de color, olor y sabor muy diversos; insolubles en agua, solubles en alcohol, en éter y en los aceites fijos y volátiles; el calor las ablanda primero, las funde después, y, por último, las descompone, dando diversos puntos pirogenados; conducen mal la electricidad y se electrizan negativamente por frotamiento (electricidad negativa o resinosa); arden con llamas muy fuliginosas. Tienen muchas aplicaciones en Medicina, en la industria y en las artes, y hay algunas muy importantes, como la *colofonia* o *pez griega*, las de *jalapa*, *guayaco*, *copaiba*, *escamonea*, etc.

Los *bálsamos*, como el *benjuí*, el *estoraque*, el *bálsamo de Tolú*, etcétera, son substancias resinosas que contienen ácido benzoico o cinámico. Las *gomoresinas*, como la *asafétida*, la *goma gutta*, la *goma amoníaco*, son mezclas de resinas y gomas, que proceden de la evaporación en el aire de ciertos jugos vegetales.

1.118. Hidrocarburos bencénicos. — $C_n H_{2n-6}$.—Estos cuerpos se encuentran en gran parte en los productos líquidos de la destilación seca de la hulla; son cuerpos volátiles insolubles en el agua, solubles en alcohol y en éter. Todos derivan del *benceno*, primer término de la serie, por sustitución de átomos de hidrógeno por radicales acíclicos monovalentes.

El núcleo bencénico, como hidrocarburo cíclico, puede referirse al ciclohexano, al que han sido sustraídos seis átomos de hidrógeno, existiendo en su molécula, por lo tanto, tres enlaces eténicos; su constitución, establecida por Kekulé, es:



Dada la estabilidad de este grupo, no parece existan enlaces etilénicos, así es que se han propuesto otras fórmulas, que sólo se diferencian de la anterior en el modo de considerar saturadas las seis valencias libres. Así, hay las fórmulas, *céntrica* de *Armstrong-Baeyer*, que supone sencillos los enlaces que forman los lados del exágono y la cuarta valencia de cada átomo de C libre, dirigida hacia el centro y equilibrada por la opuesta; la de *Thiele*, quien supone que en los enlaces dobles sólo uno es normal y el otro está formado por fracción de las otras dos valencias, lo que equivale a suponer dobles todos los enlaces con esta concepción de *valencias parciales;* muy recientemente *Fujans*, suponiendo que el carbono de los compuestos bencénicos es *grafítico* (**124**) llega a la concepción de la *trivalencia* del carbono en estos compuestos, apoyado por la existencia de cuerpos como el *trifenilmetilo* $C(C_6H_5)_3$, con lo que también desaparecen los enlaces dobles.

Si suponemos extraído del benceno un átomo de hidrógeno, el residuo C_6H_5 es un radical monovalente hipotético que recibe el nombre de *fenilo.*

1.119. Isomerías.—La teoría y la práctica comprueban la existencia de un solo derivado monosustituído del benceno, tres bisustituídos y tres trisustituídos; si en el hexágono del benceno sustituímos un átomo de hidrógeno por un radical monovalente, siempre obtendremos un solo derivado. Si sustituímos dos, se llegará a tres fórmulas distintas, correspondientes a los tres derivados bisustituídos hallados en la práctica; estos tres isómeros corresponden a las posiciones 1. 2, 1. 3 y 1. 4, y se designan, respectivamente, por *orto*, *meta* y *para*— derivados, ya que las 1 . 5 y 1 . 6 son equivalentes a la 1 . 3 y 1 . 2

La constitución de estos isómeros se determina transformándolos en derivados trisustituídos y determinando el número de isómeros que cada uno puede dar. Así,

del derivado *orto*	pueden derivar	dos	isómeros	1 . 2 . 3 y 1 . 2 . 4
— *meta*	—	tres	—	1. 2. 3, 1. 3. 4. y 1. 3. 5
— *para*	—	un	—	1 . 3 . 4

A las tres únicas posiciones posibles diferentes, 1 . 2 . 3—1 . 3 . 4—1 . 3 . 5 se los denomina, respectivamente, posición *adyacente*, *simétrica* y *asimétrica.*

1.150. Propiedades.—Los halógenos dan generalmente derivados de sustitución, como en los carburos saturados. Si actúan en frío se fijan sobre el núcleo; si en caliente, sobre las cadenas laterales. En condiciones especiales dan derivados de adición, produciéndose en último término el derivado hexahalogenado del ciclohexano

El benceno resiste mucho a los agentes oxidantes, pero sus homólogos se atacan fácilmente, transformándose sus cadenas laterales en grupos carboxílicos.

El ácido nítrico da derivados nitrados:

$$C_6H_6 + NO_3H = H_2O + C_6H_5NO_2$$

y el ácido sulfúrico derivados sulfonados:

$$C_6H_6 + SO_4H_2 = H_2O + C_6H_5SO_3H.$$

1.151. Preparación.—1.° Los carburos acetilénicos y las acetonas se polimerizan o condensan, dando carburos bencénicos.

$$3C_2H_2 = C_6H_6 \qquad 3CH_3 - CO - CH_3 = 3H_2O + C_6H_3(CH_3)_3$$

2.° Por la acción del sodio sobre el benceno monobromado y un yoduro o bromuro alcohólico:

$$C_6H_5Br + CH_3Br + 2Na = 2NaBr + C_6H_5 - CH_3.$$

3.° Por destilación de las sales cálcicas de los ácidos bencénicos con la cal.

4.° Por condensación del benceno con un cloruro alcohólico en presencia del cloruro de aluminio:

$$C_6H_6 + C_2H_5Cl = ClH + C_6H_5 - C_2H_5.$$

BENCENO O BENCINA. — C_6H_6.

1.152. Historia y sinonimia.—Descubierta por Fáraday (1825), que la dió el nombre de *bicarburo de hidrógeno*; en 1833 la obtuvo Mitscherlich destilando el ácido benzoico con cal en exceso, y la llamó *bencina*. Después la extrajo Mansfield de los alquitranes de las hullas. Se la conoce además con los nombres de *benzol*, *hidruro de fenilo*, *fenobenceno* y otros.

1.153. Propiedades.—Es líquido muy movible, transparente, incoloro, de olor agradable cuando es puro, pero empireumático desagradable cuando no lo es; su densidad 0,9, muy poco soluble en agua; soluble en alcohol, en éter y en algunos otros líquidos; él a su vez es disolvente del yodo, del azufre, del fósforo, del alcanfor, de la cera, de algunas resinas, de las grasas, de varios alcaloides, etc; a 6° se solidifica cristalizando en octaedros, hierve a 80°,4 y a temperaturas elevadas se descompone, dando entre otros productos *difenilo* ($C_{12}H_{10}$) e hidrógeno; arde con llama brillante y fuliginosa. Con el cloro produce reacciones por adición y por sustitución; por la acción de los rayos solares

forma el compuesto $C_6H_6Cl_6$, que se transforma fácilmente en *benceno triclorado* ($C_6H_3Cl_3$) y ácido clorhídrico; se conocen todos los derivados que pueden formarse sustituyendo los 6 átomos de hidrógeno por cloro; el bromo obra de manera análoga; el yodo no actúa directamente sobre el benceno. El oxígeno de ciertos compuestos oxidantes, como el permanganato potásico, le transforma difícilmente en ácido oxálico, y bajo la influencia del cloruro de aluminio le convierte en fenol [$2C_6H_6 + O_2 = 2C_6H_5(OH')$]. El ácido sulfúrico fumante disuelve al benceno formándose agua y *ácidos fenil sulfurosos* [$C_6H_5(SO_3H')$ y $C_6H_4(SO_3H)_2'$]. El ácido nítrico concentrado (NO_3H) disuelve a la bencina sin desprenderse ningún gas, sobre todo operando en frío; tratando después por agua se separa un líquido oleaginoso, que es el *nitrobenceno* o *nitrobencina* [$C_6H_5(NO_2)'$], que es la esencia de *mirbano*, de olor igual a la de almendras amargas, de la que se consume grandes cantidades para la fabricación de la anilina. El nitrobenceno sometido al mismo tratamiento por el ácido nítrico, da tres binitro-bencenos isómeros (orto, meta y parabinitrobenceno). El benzeno hirviendo en presencia del cloruro alumínico fija el anhídrido carbónico, y se forman los ácidos benzoico, phtálicos y mélico.

1.154. Preparación. — En los laboratorios se prepara destilando el ácido benzoico con cal, y rectificándole por destilación baño de maría.

$$(C_6H_5 - CO_2)_2Ca + Ca''(OH)_2 = 2CO_3Ca + 2C_6H_6$$

En la industria destilando los aceites ligeros procedentes de la destilación del carbón de piedra al fabricar el gas del alumbrado y el *cok metalúrgico;* redestilando estas breas y fraccionando los productos se separa el benceno que hierve a 80°,4, del tolueno y de los xilenos que lo hacen a temperaturas más elevadas.

1.155. Aplicaciones.—Se emplea en Química como disolvente, en la industria para preparar los nitrobencenos y con éstos después la anilina y muchas materias colorantes; como materia prima para otras numerosas síntesis; mezclado con alcohol en diferentes proporciones da líquidos que se utilizan para disolver las grasas y para el alumbrado.

1.156. Tolueno (*metil benceno*).—$C_6H_5(CH_3)'$.—Descubierto por Pelletier y Walter (1838). Existe en las breas de la hulla; es líquido movible, incoloro; olor que recuerda el de la bencina pero algo diferente; su densidad 0,88; soluble en alcohol y en éter; hierve a 110°,3; el calor le descompone dando entre otros productos bencina y naftalina; el hidrógeno naciente se combina con él saturándola; da derivados por sustitución con el cloro y bromo; arde en el oxí-

geno y cuando actúan sobre él algunos oxidantes se transforma en ácido benzoico; con el ácido nítrico da derivados nitrados.

Se le obtiene sintéticamente tratando el benceno por cloruro de metilo en presencia del cloruro alumínico:

$$C_6H_6 + Cl(CH_3)' = ClH + C_6H_5(CH_3)'.$$

Se purifica el tolueno del comercio por destilación fraccionada.

Se emplea para fabricar los *nitrotoluenos*, que se utilizan como los nitrobencenos en la industria de las materias colorantes, y el *trinitrotolueno* $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ fundido y comprimido, sirve como potente explosivo, para cargar *granadas rompedoras*, en las que entra con los nombres de *trolita*, *trilita*, *trinol*, *tritol*, etc.

FENOLES

1.157 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 del 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 o timol, que se halla en la esencia del tomillo; otros son artificiales.

1.158.—Su constitución y clasificación.—Este grupo interesante está formado, como ya se ha dicho (pág. 569), por cuerpos que se derivan de la sustitución de uno o de varios átomos de hidrogéno del núcleo bencénico por otras tantas moléculas de hidroxilo; si es un solo átomo de hidrógeno el sustituído, resultan los fenoles *monovalentes* o *monofenoles*, como el *fenol ordinario;* si son dos, los *divalentes* e *difenoles*, como la *resorcina;* si son tres, los *trivalentes* o *trifenoles*, como *fenol piro-agállico;* su composición, por lo tanto, les asemeja a los alcoholes, pero no presentan muchos de los caracteres generales de éstos; se les ha considerado también como ácidos por la facilidad con que una parte de su hidrógeno es reemplazado por los metales alcalinos; algunos les han comparado a los óxidos metálicos indiferentes, puesto que unas veces funcionan como alcoholes y otras como ácidos Hay cuerpos que contienen a la vez grupos fenólicos y alcohólicos, recibiendo el nombre de *alcohol fenoles,* o por contracción *alfenoles*, que, como todos de función mixta, participan de las propiedades de las funciones que intervienen.

1.159.—Propiedades.—Generalmente se presentan en estado sólido y cristalizados; algunos son líquidos, incoloros o blancos, sus olores son característicos, muy agradables los de algunos pero otros son desagradables, su sabor es acre, poco solubles en

agua y más en el alcohol, fusibles y volátiles. Los halógenos, actuando sobre los fenoles, sustituyen átomo a átomo a su hidrógeno, dando los derivados correspondientes. Los fenoles monodínamos se descomponen por la acción de los oxidantes enérgicos, y no dan derivados por oxidación. Los p. didínamos pierden hidrógeno por oxidación, transformándose en *quinonas*. Los metales alcalinos sustituyen al hidrógeno de los fenoles que se desprende, formándose *fenatos alcalinos;* tratados por los ácidos reaccionan con ellos más difícilmente que los alcoholes. Los cuerpos resultantes son éteres de los fenoles, compuestos análogos a éstos; con el ácido nítrico no dan ésteres nítricos como los alcoholes, sino derivados *nitrados;* con el ácido sulfúrico dan también productos de sustitución que se llaman *sulfonados*, quedando en ambos casos intacto el hidroxilo fenólico; con las bases dan compuestos salinos, como los ácidos; estas sales son poco estables y se desdoblan con facilidad en los dos cuerpos que las han formado.

1.160. Preparación.—Se preparan por la acción del calor sobre ciertos compuestos orgánicos, sólos o mezclados con un álcali fijo o una tierra alcalina. Se los ha obtenido sintéticamente por varios procedimientos, como por ejemplo, tratando los derivados sulfonados de los hidrocarburos cíclicos por la potasa, las aminas de dichos hidrocarburos por un nitrito; calcinando los derivados ácidos del fenol con cal. Los p. didínamos, hidrogenando las quinonas, etc.

FENOL ORDINARIO O ACIDO FENICO.—$C_6H_5.OH$.

1.161. Historia y sinonimia.—Descubierto por Runge (1834) en la brea del carbón de piedra, por lo que le llamó *ácido carbólico*, nombre que se sustituyó por el de *ácido fénico*, que es con el que se le conoce más comunmente. Laurent en 1840 fué el que le comparó a los alcoholes; hoy se le considera como el tipo del grupo de cuerpos que desempeñan la función llamada *fenólica*.

1.162. Estado en la naturaleza.—Stoedeler cree existe en la orina humana y en la de algunos animales, así como en los excrementos, siendo 0,15 gramos la cantidad excretada normalmente en veinticuatro horas, según los trabajos de Nenki, y hasta 40 veces más en ciertos estados patológicos (Brieger, Salkowski); según Wöhler los castóreos deben su olor al ácido fénico que contienen.

1.163. Propiedades.—Cristaliza en aguas, es incoloro, de olor fuerte, parecido al de la creosota, sabor cáustico y acre, su densidad 1,06, poco soluble en agua, a pesar de lo cual es delicuescente muy soluble en alcohol, en éter, en la bencina, en la

glicerina, en los aceites volátiles y fijos, en el ácido acético cristalizable; etc.: se funde a 40° y hierve a 182°,3, produce sobre el papel manchas como de grasa, que desaparecen pronto. Funciona cual si fuese un ácido débil; no enrojece las tinturas vegetales azules, ni descompone los carbonatos, pero con las bases forma *fenatos*.

$$\underset{\text{fenol.}}{C_6H_5(OH)} + Na(OH) = \underset{\text{fenato sódico.}}{C_6H_5(ONa)} + H_2O$$

arde en el oxígeno con llama fuliginosa y es bastante venenoso. El hidrógeno naciente le transforma en bencina. Con el cloro y el bromo da derivados mono, bi y trisustituídos; el potasio y el sodio le atacan en caliente, formando fenatos y desprendiendo hidrógeno. El ácido nítrico da varios derivados nitrados con el fenol, entre los que citaremos el *nitrofenol* $C_6H_4NO_2)OH$, *binitrofenol* $[C_6H_3(NO_2)_2OH]$ y *trinitrofenol o ácido pícrico* $[C_6H_2(NO_2)_3OH]$ por sustitución de uno, dos o tres átomos de su hidrógeno, por otras tantas moléculas de *nitrilo;* de ellos, el último es el más importante; con el ácido sulfúrico da tres derivados sulfonados, orto, para y meta; el derivado orto $[C_6H_4(SO_3H)(OH)]$ ha recibido el nombre de *aseptol* por su gran poder antiséptico; en presencia del sodio el fenol absorbe el anhídrido carbónico y se transforma en salicilato sódico; el amoníaco líquido no le disuelve, pero añadiendo al ácido fénico unas gotas de amoníaco y luego hipoclorito cálcico, toma color azul; el amoníaco gaseoso es absorbido por el fenol para formar la fenilamina o *anilina*, con separación de agua:

$$\underset{\text{fenol.}}{C_6H_5OH} + NH_3 = \underset{\text{anilina.}}{NH_2(C_6H_5)'} + H_2O$$

el pentacloruro de fósforo le transforma en *cloruro de fenilo* (ClC_6H_5) y el pentasulfuro, en *sulfhidrato de fenilo o sulfo-fenol* $(C_6H_5, -SH)$; con el cloruro férrico toman color azul las disoluciones del fenol. Coagula la albúmina y obra como un veneno sobre algunos fermentos figurados.

1.161. 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 después por el ácido sulfúrico o el clorhídrico. Para purificar el fenol del comercio se lava con agua, se le trata con cloruro cálcico y se le destila, recogiendo sólo lo que pasa entre 180° y 188°; cristaliza por enfriamiento.

Se le ha obtenido sintéticamente transformando la bencina en ácido fenilsulfónico; éste en fenisulfito potásico con exceso de po-

tasa, que fundido con más álcali da el fenato potásico, que tratado por ácido clorhídrico, da cloruro potásico y fenol.

1.165. Aplicaciones.—Se emplea en Medicina como cáustico, como antiséptico para conservar las substancias orgánicas y como desinfectante; se le emplea en la preparación de ciertas materias colorantes y del ácido pícrico.

1.166. Acido pícrico.—$C_6H_2(NO_2)_3OH$.—Fué descubierto en 1788 por Hausmann; después Welter le dió a conocer como substancia tintórea, y por 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* o *carbo-azóico, ácido trinitrofénico, trinitrofenol* y otros varios.

Cristaliza en prismas o en escamas de color amarillo claro y brillante, de sabor amargo intenso, poco soluble en agua fría, a la que da color amarillo más intenso que el del ácido sólido, es más soluble en alcohol y en éter; calentado se descompone, a veces con detonación, cualidad que poseen también sus sales; el hidrógeno le transforma en *ácido picrámico*, derivado que es a la vez fenol y amina:

$$\underset{\text{ácido pícrico.}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + 6H = 2H_2O + \underset{\text{ácido picrámico.}}{C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH}$$

que hidrogenado a su vez se transforma en *picramina*. Es monobásico, y con las bases forma *picratos metálicos* $[C_6H_2(NO_2)_3OM']$, alguno poco soluble como el de potasio; con el cianuro potásico da un compuesto rojo llamado *isopurpurato* potásico.

Se prepara tratando el fenol y algunas substancias orgánicas, como el índigo, la seda, la salicina, etc., por el ácido nítrico. Se le purifica transformándole en picrato amónico, que se le hace cristalizar varias veces y después se le descompone por ácido nítrico que deja el pícrico libre.

Se emplea como materia colorante en tintorería (un gramo de ácido pícrico basta para dar color amarillo a un kilogramo de seda); como substancia amarga para reemplazar a otros amargos en ciertas adulteraciones; como explosivo, con el nombre de *melinita,* una mezcla de 70 % de ácido pícrico con 30 % de *colodión;* pero es más activo, el propio ácido pícrico que hoy se usa, mezclado en las granadas, con el mismo cuerpo en polvo y un detonador de fulminato de mercurio; a *igualdad de volumen* (no de peso) tiene una potencia superior a la dinamita; la *lidita* es una mezcla de 87 % de este cuerpo, 10 % de nitrobenzol y 3 % de vaselina, siendo un explosivo muy resistente al choque, que explota con cebo de fulminato y produce gases venenosos.

1.167. Difenoles.—Como derivados bisustituídos del benceno, tienen tres isómeros: uno orto, otro meta y otro para; así por ejemplo, la *pirocatequina* es un fenol divalente ortho, la *resorcina* es meta y la *hidroquinona* es el derivado para. El más importante de ellos es la *resorcina* o *metadifenol* $[C_6H_4(OH)_2]$, substancia sólida, fusible a

110° y volátil a 270°; se la prepara tratando el ácido benceno disulfónico por la potasa.

Otro difenol que merece mencionarse es la *orcina* $C_6H_3CH_3(OH)_2$ (1.3.5) que cristaliza en prismas oblicuos romboidales, muy soluble en agua, en alcohol y en éter, fusible a 106° e hierve a 289°; en el aire se oxida y toma color rojo; esta oxidación la favorecen los álcalis; con los ácidos forma éteres; con el ácido nítrico de la orcina trinitrada, sus disoluciones precipitan por el cloruro férrico y por el acetato triplúmbico. Se prepara tratando por la cal los líquenes del género *lecanora, rocella, variolaria y evernia;* se forma primero *ácido orsélico* ($C_8H_8O_4$), que con exceso de cal se transforma en orcina y carbonato cálcico. Se le ha obtenido también por síntesis. La orcina en presencia del oxígeno y del amoníaco se transforma en *orceina* ($C_7H_7O_3N$), substancia de color violado que existe en el tornasol; es poco soluble en 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 potásico y con orina en cantidad suficiente para formar una masa blanda, que entra pronto en fermentación, desarrollándose la materia colorante; cuando ésta 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 a ésta la materia colorante, constituyendo la *tintura de tornasol.*

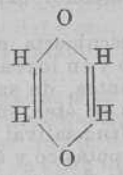
Esta tintura es muy usada en los laboratorios como reactivo y con ella se preparan los papeles de tornasol (azul y rojo), para lo cual no hay más que introducir en dicha tintura azul o enrojecida por un ácido, tiras de papel absorbente, que después se desecan.

1.168. Trifenoles.—Los tres posibles son, la *oxihidroquinona*, que es el derivado 1.3.4; la *floroglucina* 1.3.5, y el *pirogalol* (1.2.3); el único que se mencionará es el último *ácido piro-agállico* [$C_6H_3(OH)_3$ (1.2.3)]: su composición fué establecida en 1831 por Braconnot; cristaliza en agujas blancas, de sabor amargo, soluble en agua, fusible a 115° y hierve a 210°; sus disoluciones absorben rápidamente el oxígeno del aire en presencia de la potasa, tomando color obscuro, hecho que se utiliza para hacer el análisis del aire por el procedimiento de Liebig (pág. 224); reduce las sales de oro y de plata, por lo cual se le utiliza en fotografía y da con la lechada de cal coloración roja. Se le obtiene sometiendo el ácido agállico a 210°; pierde anhidrido carbónico y se transforma en fenol piro-agállico.

Se emplea como revelador en fotografía por ser tan reductor.

1.169. Quinonas.—Son cuerpos casi siempre *coloreados* que se producen por deshidrogenación de los fenoles de la serie *para.* El tipo de ellas es la *quinona;* sólido, *amarillo de oro,* soluble en agua, alcohol y éter; PF 115°; con los reductores da hidroquinona; con el Cl y Br da derivados di y tetra halogenados; forma dos oximas. Se prepara oxidando la hidroquinona, o la anilina con la mezcla crómica.

Su fórmula esquemática es:



ALCOHOLES, ALDEHIDOS Y CETONAS AROMATICOS

1.170. Son derivados oxigenados en las cadenas laterales. Además de las propiedades del núcleo bencénico, tienen las correspondientes a las mismas funciones de la serie grasa y son idénticos los procedimientos de preparación.

Alcohol bencílico. — $C_6H_5CH_2OH$.—Se encuentra en forma de ésteres en los bálsamos del Perú y de Tolú. Líquido incoloro, de olor aromático débil, difícilmente soluble en agua. PE 206°.

Aldeido benzoico.— (*esencia de almendras amargas*).—$C_6H_5—CHO$.—Líquido incoloro, muy refringente, poco soluble en agua, fácilmente soluble en alcohol y éter. PE 179°. Se obtiene tratando el cloruro de bencilo por el agua y un oxidante.

Acetofenona (*Hypnona*).— $C_6H_5 — CO — CH_3$. — Cuerpo cristalino, poco soluble en agua. PF 20° PE 200°. Se puede obtener por la acción del cloruro de acetilo sobre el benceno en presencia del $AlCl_3$. Se usa como hipnótico.

La *vanillina* y la *adrenalina* son cuerpos de función mixta correspondientes a este grupo.

1.171. Glucósidos.—Reciben este nombre, un grupo de cuerpos de *origen vegetal* que poseen la propiedad de desdoblarse en un *azúcar* (de aquí su nombre) y diversas otras materias, por la acción del agua mediante los ácidos, los álcalis, o determinadas *enzymas*. Mencionaremos, como más importantes, los siguientes: *Amigdalina* ($C_{20}H_{27}O_{11}N$).—Este cuerpo, llamado también *principio amargo de las almendras*, fué descubierto por Robiquet (1830); existe en las almendras amargas y en las hojas del laurel de cerezo. Cristaliza en agujas blancas, de sabor muy amargo, soluble en agua y en alcohol, insoluble en éter; es levogira. Se la puede considerar como la unión de una molécula de *aldehido benzoico*, una de *ácido cianhídrico* y dos de *glucosa menos dos moléculas de agua;* los hidratantes la desdoblan en los cuerpos anteriores, y el mismo resultado se produce por la acción de un fermento (la *emulsina*), que da lugar a la *fermentación amigdálica*:

$$\underset{\text{amigdalina.}}{C_{20}H_{27}O_{11}N} + 2H_2O = \underset{\text{aldehido bencílico.}}{C_6H_5(COH)} + \underset{\text{ác. cianhídrico.}}{CNH} + \underset{\text{glucosa.}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Se le extrae de las almendras amargas, prensándolas, tratando la torta o marco resultante por alcohol, para disolver la amigdalina, de cuya disolución cristaliza.

La *salicina* ($C_{15}H_{18}O_7$), descubierta por Lerox (1850), existe en la corteza del sauce y del álamo y en los castóreos. Cristaliza en agujas o en escamas blancas y brillantes, de sabor muy amargo, soluble en agua y en alcohol e insoluble en éter; sus disoluciones son levogiras por la *emulsina* o de la *ptialina* salival se convierte en glucosa y *alcohol salicílico;* el bicromato potásico y ácido sulfúrico la transforman en *aldehido salicílico* (esencia de *spiræ ulmaria*); el ácido sulfúrico la hace tomar color rojo intenso; fundida con potasa cáustica da ácido salicílico.

Se prepara hirviendo con agua la corteza del sauce, concentrando los líquidos y haciéndolos hervir con litargirio, se filtran, se evaporan hasta consistencia de jarabe, y transcurridos unos días se deposita la salicina.

ACIDOS AROMATICOS

1.172.—Son cuerpos volátiles, cristalizados, poco solubles en agua y sí en alcohol y en éter. En general son más enérgicos que los ácidos de la serie acíclica, y sus constantes de disociación electrolítica tienen mayor valor. En muchas de sus propiedades son análogos a los cíclicos, y al mismo tiempo tienen los caracteres de los compuestos bencénicos.

1.173. Preparación.—Los procedimientos de preparación son idénticos a los descritos para los ácidos grasos, y como especiales pueden citarse:

1.° Oxidación de los homólogos del benceno.

$$C_6H_5CH_3 + 3O = H_2O + C_6H_5CO_2H.$$

2.° Acción del sodio y anhídrido carbónico, sobre un derivado monohalogenado de un carburo cíclico.

$$C_6H_5Br + 2Na + CO_2 = NaBr + C_6H_5CO_2Na.$$

3.° Por la acción del CO_2 o $COCl_2$ sobre los carburos en presencia del $AlCl_3$.

$$C_6H_6 + COCl_2 = HCl + C_6H_5COCl$$
$$C_6H_5COCl + H_2O = C_6H_5CO_2H + HCl.$$

4.° Por fusión de los ácidos sulfónicos con el formiato sódico.

$$C_6H_5SO_3Na + H - CO_2Na = C_6H_5CO_2Na + SO_3HNa.$$

1.174. Acido benzoico.—($C_6H_5 - COOH$).—Se la obtenía ya a principios del siglo XVII del benjuí por sublimación *(flores del ben-*

juí): Wohler y Liebig fijaron su composición en 1828. Existe en el benjuí, 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.

Cristaliza en láminas delgadas o en agujas brillantes e incoloras; cuando está puro es inodoro, pero generalmente tiene olor aromático, debido a substancias volátiles que le acompañan, sabor ligeramente ácido y picante, poco soluble en agua fría, más en la caliente, muy soluble en alcohol y en el éter; se funde a 121° comienza a volatilizarse a 145° y hierve a 149°; enrojece débilmente al tornasol; el hidrógeno naciente le transforma en aldehido benzoico, en alcohol bencílico (**1170**) y en ácido hidrobenzoico; con el cloro y bromo da derivados por sustitución; el ácido sulfúrico ordinario le disuelve sin descomponerle, el de Nordhaussen le convierte en ácido *sulfobenzoico* y el nítrico concentrado en los ácidos *nitrobenzoico* y *binitrobenzoico*: con el percloruro de fósforo se transforma en *cloruro de benzoílo* [C_6H_5 COCl)]; destilado con cal o barita, da bencina; con las bases forma *benzoatos*, la mayor parte de ellos solubles y cristalizables, y algunos, como el sodio, se aplican en Medicina.

Se extrae del benjuí por sublimación o por precipitación; por sublimación calentando el benjuí en una cápsula (fig. 141), cubierta con papel de filtro, sujeto al borde de aquélla; encima se coloca un cono de cartulina, atravesado en su parte superior por varios hilos, y cuya base se adapta también a dicho borde; se calienta moderadamente en baño de arena, durante dos o tres horas, transcurridas las cuales se separa el cono, y se hallan sobre el diafragma de papel y en los hilos y paredes inferiores de aquél láminas o escamas cristalinas de ácido benzoico.

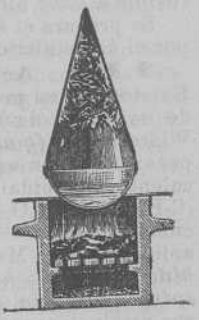


Fig. 141. — Obtención del ácido benzoico.

Se le obtiene por precipitación; hirviendo el benjuí en polvo con lechada de cal, filtrando y tratando el líquido por ácido clorhídrico, para formar cloruro cálcico, y el ácido benzoico, poco soluble, se precipita.

Se han preparado grandes cantidades de este ácido, haciendo hervir la orina del caballo o del buey, con clorhídrico; el ácido *hipúrico* que aquélla contiene se desdobla en *glicocola* y *ácido benzoico*:

$$C_6H_5 - CO - NHCH_2 - CO_2H + H_2O = C_6H_5CO_2H +$$

(ácido hipúrico).

$$+ NH_2CH_2 - CO_2H.$$

Hoy se prepara casi todo el ácido benzoico que se consume oxidando el *cloruro de bencilo* por el ácido nítrico:

$$C_6H_5 - CH_2Cl + 2NO_3H = N_2O_3 + H_2O + ClH + C_6H_5 - CO_2H.$$

cloruro de benzilo. ácido benzoico.

El ácido benzoico tiene aplicaciones en Medicina.

El ácido sulfobenzóico orto tiene un derivado amoniacal importante, que es una *imida* $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} > NH$, cuerpo llamado *sacarina* (pág. 821); blanco, cristalizado, 300 veces más dulce que el azúcar, y que se emplea para sustituir a dicho producto.

1.175. Acidos phtálicos $C_6H_4(COOH)_2$.—Siendo derivados bisustituídos del benceno, existirán tres ácidos phtálicos isómeros, el orto, el meta y el para-phtálico. El más importante es el *orto phtálico*, que cristaliza en tablas clino-rómbicas, poco soluble en agua fría y más en la caliente, en alcohol y en éter, se funde a 182° y hacia 230° pierde agua, transformándose en *anhídrido phtálico* ($C_8H_4O_3$) que es fusible a 129°; hierve a 275°.

Se prepara el ácido orto-phtálico oxidando el naftalenotetraclorado por el ácido nítrico.

1.176. Acido salicílico *(orto oxibenzoico)* $C_6H_4 . OH . COOH$. Existe libre en pequeña cantidad en las flores de ulmaria, y en estado de salicilato de metilo en la esencia de la reina de los prados o de Wintergreen *(gaulteria procumbens)*. Cristaliza en agujas largas, poco soluble en agua fría, bastante más en la caliente, se funde a 158°; calentado rápidamente se desdobla en fenol y anhídrido carbónico ($C_7H_6O_3 = C_6H_6O + CO_2$); forma sales bien definidas, algunas de las cuales, como los *salicilatos sódico* ($C_7H_5O_3Na$) y el de *cerio*, tienen aplicaciones en Medicina; el hidrógeno naciente le transforma en *aldehido salicílico* o *hidruro de salicilo* ($C_7H_6O_2$), que es la esencia de *spiraea ulmaria*, con el cloro y el bromo da derivados por sustitución; sus disoluciones, tratadas por las sales férricas, toman color violado. Es un ácido-fenol que forma ésteres con los alcoholes, como el *salicilato de metilo;* les forma también con los fenoles como el *salicilato de fenilo* o *salol*, empleado como antiséptico intestinal; se condensa también por deshidratación con otros ácidos grasos, como el acético, cual sucede en el *salicilato de acetilo* o *aspirina* $C_6H_4 < \begin{matrix} OCO \cdot CH_3 \\ COOH \end{matrix}$ cuyo uso como analgésico y antitérmico se halla tan extendido.

Se puede preparar tratando la salicina con potasa fundida, destilando con potasa la *esencia de reina de los prados* que se desdobla en alcohocol metílico que destila, y salicilato potásico, que tratado por ácido clorhídrido deja el ácido salicílico en libertad (C. hours); hoy se prepara en grandes cantidades haciendo pasar corriente de anhídrido carbónico sobre fenato sódico calentado a 250°; se forma salicilato sódico, que se descompone por el ácido clorhídrico (Kolbe). Se emplea como substancia antiséptica y antitérmica.

1.177. Acido agállico.—$C_6H_2 \equiv (OH)_3 - COOH$ (3. 4. 5. 1.).—Descubierto por Scheele (1786) en una infusión de agallas, enmohecida. Existe formado en el zumaque, en las hojas de gayuba, etc.

Cristaliza en agujas largas sedosas con una molécula de agua, blanco cuando está puro pero generalmente algo amarillo, de sabor ligera-

mente ácido y muy astrigente, poco soluble en agua fría, más en caliente, muy soluble en alcohol y poco en éter, a 120° pierde la molécula de agua de cristalización, y 200° se funde y a 210° pierde una molécula de anhídrido carbónico transformándose en *fenol piro-agállico* o ácido *piro-agállico* (**1168**): $C_7H_6O_5 = CO_2 + C_6H_6O_3$: a 150° pierde agua y anhídrido carbónico convirtiéndose en ácido *metagállico*: $2C_7H_6O_5 = 2H_2O + 2CO_2 + C_{12}H_8O_4$.

Es monobásico, muy reductor, absorbe el oxígeno del aire, sobre todo en presencia de los álcalis, transformándose en una substancia pardo negruzca; reduce algunas sales metálicas, como las de oro y las de plata y con las férricas da color azul obscuro; el ácido sulfúrico concentrado le transforma en ácido *rufi-agállico;* ($C_{14}H_8O_8$) o *hexa-oxi-antraquinón;* el oxicloruro de fósforo le convierte en *ácido tánico* que se le considera como un *anhídrido agállico;* no precipita ni a los alcaloides, ni a la gelatina, pero sí al tártaro emético; los oxidantes le transforman en *ácido elágico* ($C_{14}H_8O_9$) que existe en las concreciones intestinales llamadas bezoares.

Se prepara el ácido agállico por el desdoblamiento del tanino o ácido tánico contenido en ciertas substancias vegetales, ya por los ácidos diluídos, ya por la acción de un fermento; la substancia que mejor se presta para esta preparación son las agallas, que teniéndolas en infusión acuosa durante un mes a 20° o 25°, se enmohecen desarrollándose *penicillium* y *aspergillus*, debido a los cuales su tanino se hidrata desdoblándose en dos moléculas de ácido agállico:

$$\underset{\text{tanino.}}{C_{13}H_9O_7CO_2H} + H_2O = 2\underset{\text{acido agállico.}}{C_6H_2(OH)_3CO_2H}$$

este mismo desdoblamiento se produce teniéndolas en maceración durante un día con ácido sulfúrico diluido en 8 veces su peso de agua.

Se forma también el ácido agállico por la acción de los álcalis sobre el ácido salicílico biyodado. Se emplea en Medicina como astrigente.

1178. Acido tánico o galotánico.—(*tanino*) $(OH_3)C_6H_2-COO-C_6H_2(OH)_2CO_2H$.—Es muy abundante en el reino vegetal; se le encuentra en la corteza de la encina, en el zumaque y sobre todo en las agallas o sea en las escrecencias que se desarrollan en las ramas y hojas del *Quercus infectoria* (roble) por la picadura de un insecto.

Es amorfo, blanco amarillento, de sabor muy astringente, soluble en agua y en alcohol, pero no en éter; se funde por el calor, a 215° pierde anhídrido carbónico transformándose en fenol piroagállico (*ácido piro agállico*) y dejando un residuo negro constituído por ácido metagállico; su disolución acuosa enrojece débilmente el tornasol; es reductor. El ácido sulfúrico o el clorhídrico diluídos le desdoblan en ácido agállico, por lo que se le considera como un anhídrido del ácido agállico, constituído por dos moléculas de éste menos una de agua, por lo cual le dan el nombre de *ácido di-agállico*:

$$\underset{\text{ácido agállico.}}{2C_7H_6O_5} - H_2O = \underset{\text{ác. di-agállico.}}{C_{14}H_{10}O_9}$$

El óxigeno del aire altera rápidamente las disoluciones acuosas de

ácido tánico, desprendiéndose anhídrido carbónico y transformándose en ácido agállico y pirogálico, los álcalis aceleran esta acción; con los fermentos experimentan la *fermentación agállica*, que consiste en una hidratación y desdoblamiento del tanino en dos moléculas de ácido agállico.

Con las bases forma *tanatos*, en los que funciona el ácido tánico como tribásico; de ellos el más interesante es el férrico, de color negro e insoluble, por ser la base de la *tinta ordinaria;* las disoluciones de ácido tánico precipitan también por el acetato de plomo, el emético, los alcaloides naturales, etcétera; tienen además la propiedad importante de coagular la albúmina y de formar compuestos insolubles e imputrescibles con la gelatina, en lo que se funda la aplicación que se hace de los taninos para el curtido de las pieles.

Fig. 142. Extracción del ácido tánico.

Para preparar el ácido tánico se trituran las agallas, y se las somete a la maceración en éter acuoso en un aparato de reemplazo (figura 142); la tintura etérea, de color amarillo parduzco, se divide por el reposo en dos capas, y a 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 ácido.

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 *cueros* o pieles curtidas, lo que 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* o caparrosa verde. Estas aplicaciones interesantes 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 que no son idénticos al de la encina, pero se asemejan a éste por la propiedad de precipitar las disoluciones de gelatina y las de albúmina y dar precipitado negro con las sales férricas. Estos taninos reciben nombres que recuerdan su origen; 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 *quimotánico*, etc. La constitución de los taninos es diferente y varía según la planta de donde proceden; su constitución en muchos no está determinada; otros se consideran como *glucósidos del ácido agállico.*

DERIVADOS BENCÉNICOS NITROGENADOS

1.179. Ya hemos visto que uno de los caracteres propios de los carburos bencénicos era el de reaccionar con el ácido nítrico, dando derivados nitrados. Estos son líquidos o sólidos, incoloros o amarillentos, más densos que el agua, insolubles en ella, y que en general destilan sin descomposición; tipo de ellos puede considerarse el *nitrobenceno* o esencia de mirbano $C_6H_5NO_2$ (pág. 741) líquido amarillo que hierve a 205°; soluble en alcohol y éter, de olor a *almendras* amargas, muy usado en perfumería.

Por reducción dan diferentes derivados, según que sea más o menos intensa y según las condiciones de acidez o neutralidad del medio en que la reducción se verifica.

En medio ácido dan *aminas*, $C_6H_5NH_2$. En líquido neutro dan *hidroxilaminas*, C_6H_5NHOH, y en alcalino se producen:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \end{matrix} > O \qquad \begin{matrix} C_6H_5-N \\ \| \\ C_6H_5-N \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix}$$

azoxibenceno. azobenceno. hidrazobenceno.

Los compuestos *azoxicos*, *hidrazoicos* y las *hidroxilaminas* son cuerpos de escasa importancia.

1.180. Compuestos azoicos.—Sólidos cristalinos, rojos o rojo-amarillentos, insolubles en agua y solubles en alcohol. Los oxidantes los transforman en *azóxicos* y los reductores en *hidrazoicos* o en *aminas*.

Se preparan por el procedimiento indicado u oxidando las aminas. Se obtienen con facilidad sus compuestos hidroxilados y amidados llamados *oxiazoicos* y *amidoazoicos* $C_6H_5N = NC_6H_4OH$ y $C_6H_5N = NC_6H_4NH_2$, que son verdaderas materias colorantes y constituyen el grupo de los *colorantes azoicos*. El *amarillo de anilina* (amido azobenceno), las sales sódicas de sus ácidos sulfónicos, *amarillo sólido*, la *crisoidina*, cloruro de diamido azobenceno, el *pardo Bismark*, la *heliantina*, las *tropeolinas*, etc., son colorantes de este grupo.

1.181. Aminas cíclicas.—Estos cuerpos pueden considerarse derivados del amoníaco por sustitución de átomos de hidrógeno por radicales cíclicos monovalentes, o por sustitución de átomos de hidrógeno del grupo bencénico por grupos NH_2. De la primera definición se deduce que puede haber aminas primarias, secundarias y terciarias, y de la segunda, la existencia de *di*, *tri*, etcétera, aminas.

1.182. Propiedades.—Las aminas cíclicas se diferencian de las acíclicas: 1.° Por su carácter menos básico, debido a

la naturaleza algo ácida que imprime a sus compuestos el grupo C_6H_5.—Y 2.° Por la acción del ácido nitroso; éste, con las aminas primarias da, en primer lugar, compuestos *diazoicos* (**1188**), y luego fenoles:

$$C_6H_5NH_2 + NO_2H = C_6H_5N : N \cdot OH + H_2O$$
$$C_6H_5N : N \cdot OH = C_6H_5OH + N_2.$$

Con las secundarias actúa del mismo modo que sobre las acíclicas de la misma constitución, dando derivados nitrosados, que por reducción regeneran las aminas o dan las hidracinas; y las terciarias dan derivados nitrosados, cuyo grupo nitroso está unido al núcleo bencénico; por reducción dan las diaminas.

Las aminas cíclicas primarias forman con los ácidos cuerpos análogos a las amidas, llamadas *anilidas* $C_6H_5NH\ O - CH_3$.

1183. Preparación.—1.° Por reducción de los derivados nitrados en líquido ácido.—2.° Por la acción de los yoduros alkílicos o del cloruro de bencilo sobre las aminas primarias.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3I = C_6H_5NHCH_3 + HI.$$

ANILINA O FENILAMINA.—$C_6H_5 - NH_2$.

1184. Historia.—El primero que indicó su existencia entre los productores de la destilación seca del añil, fué Unverdorben (1826) que la llamó *cristalina*. Runge la halló después en las breas de la hulla y la dió el nombre de *kianol*; en 1840 Fritzch la obtuvo calentando el añil con potasa.

1185. Propiedades.—Es líquida oleaginosa, incolora, de olor ligeramente aromático, pero desagradable, de sabor acre y quemante, su densidad 1,36; se disuelve en 31 partes de agua a 12° y la disolución da reacción débilmente alcalina con el papel rojo de tornasol; muy soluble en alcohol, en éter, en la bencina y en los aceites. A —8° se transforma en una masa cristalina, hierve a 181°. Al rojo se descompone, dando, entre otros productos, *carbazol* $[NH(C_6H_3)_2]$. Como base que es, satura a los ácidos para formar sales; es venenosa; puede producir la muerte aplicándola sobre la piel o respirando sus vapores. Da derivados por sustitución con los halógenos, absorbe el oxígeno tomando color obscuro; el ácido nítrico la transforma en nitrofenol. Parte de su hidrógeno puede ser sustituído por radicales alcohólicos, formándose los derivados correspondientes, como la *metilamina* o *metilfenilamina* $[NH(CH_3)\ (C_6H_5)]$, la *etil anilina* o *etil-fenilamina* $[NH\ (C_2H_5)\ (C_6H_5)]$, etc.; calentada la anilina con su clorhidrato se transforma en *clorhidrato de difenilamina*, que tratado por agua deja cristalizar la *difenilamina* $[NH(C_6H_5)_2]$.

La anilina da reacciones características; con un nitrato y ácido sulfúrico produce color *rojo* intenso; con el bicromato potásico y ácido

sulfúrico, color *azul*, que adicionando agua pasa a violado; con el hipoclorito cálcico da color *violado*; con el clorato de cobre, *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.

Forman varias sales, como el *clorhidrato* $C_6H_5NH_2ClH$; con el ácido acético da una anilida, la *acetanilina* o *antifebrina*, usada en Medicina como antifebrífugo.

1.186. Preparación.—Se prepara la anilina sometiendo el nitrobenceno (**1153**) a la acción de agentes reductores, como el hierro y el ácido acético; después de doce horas se calienta la masa y se obtiene así una substancia obscura, que sometida a la destilación, con vapor de agua; después de añadir cal, deja libre la anilina; esta hidrogenación se hace actualmente también catalizándola por el cobre reducido y electrolíticamente.

Se emplea para preparar las innumerables materias colorantes que se derivan de ella, algunas de las que se indicarán más adelante.

1.187. Toluidinas.—C_7H_9N o $C_6H_4(NH_2 \cdot CH_3)$.—Acompañan a la anilina en las breas de la hulla, siendo análogas a ella por sus caracteres; como de todo derivado bisustituído del benceno, se conocen tres toluidinas isómeras: la *orto toluidina*, la *meta-toluidina* y la *para toluidina*, la primera es líquida oleaginosa, no se solidifica a —20° y hierve a 198°; la segunda es también incolora, no se solidifica a —13° y hierve a 197°; la tercera es sólida, cristalina, se funde a +45° y hierve a 200°. La orto y la para-toluidina se preparan como la anilina, reduciendo el nitrotolueno bruto por el hierro y el ácido acético; se les separa transformándolas en oxalatos, que se descomponen después por la sosa; la orto-toluidina, líquida, sobrenada y puede decantarse la paratoluidina se la hace cristalizar. La metaluidina es preferible; obtenerla del meta-nitrotolueno.

1.188. Compuestos diazoicos.—Se producen por la acción del ácido nitroso sobre las aminas primarias o sus sales:

$$C_6H_5NH_3Cl + NO_2H = C_6H_5N : N - Cl + 2H_2O.$$

Su constitución está representada por la fórmula $R - N = N - X$, en que X puede ser OH, Cl, NO_3 o SO_4H. La reacción anterior se llama *diazoar*.

Son cuerpos inestables y explosivos. Las sales alcalinas derivadas del hidrato son más estables, pero en estado seco son también explosivas.

Con el alcohol se transforman en hidrocarburos:

$$C_6H_5N : N - Cl + C_2N_5OH = C_6H_6 + N_2 + HCl + CH_3 - CHO.$$

Con el agua dan fenoles; con el cloruro, bromuro o cianuro cuprosos; el grupo $-N = N-$ es sustituído por el Cl, Br o CN:

$$C_6H_5N : N - Cl = C_6H_5Cl + N_2,$$
$$2C_6H_5N_2Cl + Cu_2Br_2 = 2C_6H_5Br + Cu_2Cl_2 + N_2.$$

Con las aminas cíclicas dan compuestos diazoamidados:

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 = HCl + C_6H_5N = N - NHC_6H_5.$$

Se emplean en la obtención de materias colorantes.

1.189. En esta serie de cuerpos, como en la acíclica, existen compuestos *fosforados*, *arseniados* y *órgano metálicos*. De estos últimos los más importantes son los derivados bromados del magnesio por su uso en la síntesis.

Atoxilo *(sal sódica del ácido p. amido fenilarsínico)*.—Se obtiene el ácido calentando el arseniato de anilina.

$$C_6H_5NH_2H_3AsO_4 = NH_2C_6H_4AsO(OH)_2 + H_2O.$$

Se emplea, y mejor su derivado acetilado la *arsacetina*, para combatir la enfermedad del sueño.

Salvarsan, 606 *(dioxidiamido arsenobenzol)*.—Se prepara a partir del atoxilo, sustituyendo el grupo NH_2 por el OH, por diazoación, nitrando el producto resultante y reduciendo el derivado nitrado:

$$NH_2C_6H_4AsO(OH)_2 \longrightarrow HO.C_6H_4AsO(OH)_2 \longrightarrow$$
$$\begin{matrix}NO_2\\HO\end{matrix}> C_6H_3AsO(OH)_2 \longrightarrow \begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}> C_6H_5As=AsC_6H_3 < \begin{matrix}NH_2\\OH.\end{matrix}$$

Cuerpo blanco que tiene caracteres fenólicos y amidados y que, por lo tanto, es soluble en los ácidos y en las bases. Este cuerpo o sus derivados se usan para combatir la avariosis.

OTROS DERIVADOS DEL BENCENO

1.190. Todos los compuestos hasta aquí estudiados derivan directamente del benceno o de sus homólogos. Existen asimismo otros carburos cíclicos que, derivando del benceno; no están relacionados con él en función de homología. Unos pueden considerarse formados por sustitución de átomos de hidrógeno del metano o del etano por grupos fenílicos, y otros por unión de varios núcleos bencénicos entre sí.

Difenilmetano.. $(C_6H_5)_2CH_2$	Difenilo.. $C_6H_5-C_6H_5$
Trifenilmetano $(C_6H_5)_3CH$	Antraceno $C_{10}H_8$
Dibencilo..... $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$	Naftaleno. $C_{14}H_{10}$.

GRUPO DEL TRIFENILMETANO

1.191. Trifenilmetano.—Prismas blancos difícilmente solubles en alcohol frío; soluble en caliente, en el éter y en el benceno; insoluble en agua. Cuando cristaliza en el benceno lo hace con

una molécula de benceno de cristalización. Se obtiene por medio del cloroformo y del benceno en presencia del $AlCl_3$.

$$3C_6H_6 + CHCl_3 = 3HCl + (C_6H_5)_3CH.$$

Entre los derivados del trifenilmetano tienen gran interés los que resultan de la entrada de grupos NH_2, OH o CO_2H en su molécula; la introducción de tres NH_2 u OH lo transforman en *leucobases* de materias colorantes; dos grupos NH_2 no son suficientes más que cuando los átomos de hidrógeno están reemplazados por radicales hidrocarbonados.

Se llaman *leucobases* o *leucoderivados* de las materias colorantes las substancias que se forman por reducción de las mismas; son incoloras y dan los colorantes por oxidación.

Las materias colorantes derivadas del trifenilmetano pueden clasificarse en cuatro grupos: grupo del *Verde malaquita* (derivados del diamidotrifenilmetano), grupo de la *Rosanilina* (derivados del triamidotrifenilmetano), grupo de la *Aurina* (derivados del trioxitrifenilmetano y grupo de la *Eosina* (derivados del ácido trifenilmetano carbónico).

1.192. Verde malaquita.—Se obtiene por la acción del benzaldehido sobre la dimetilanilina.

$$C_6H_5 - CHO + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5 - CH = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \text{ } \textit{leucobase}$$

Esta, por oxidación, da el alcohol terciario, que es la base del color

$$C_6H_5 - C.OH = [C_6H_4N(C_6H_3)]_2,$$

que disolviéndose en el ácido clorhídrico, en caliente, se elimina agua y toma un color verde intenso.

$$C_6H_4N(CH_3)_2 > C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ N \\ Cl \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ (CH_3)_2 \end{matrix}$$

Con el cloruro de cinc forma una sal doble, que constituye el producte comercial. El derivado etílico es el *verde brillante;* los ácidos sulfúricos de los derivados dietílicos-dibencílicos forman los *verdes ácidos.*

1.193. Grupo de la rosanilina.—Las bases de las materias colorantes de este grupo son la *pararrosanilina* y la *rosanilina,* que reaccionando con los ácidos dan dichas substancias.

La *pararrosanilina* se obtiene oxidando por medio del ácido

arsénico o del nitrobenceno una mezcla de paratoluidina y de anilina.

$$CH_3 - C_6H_4NH_2 + 2C_6H_5NH_2 + 3O = 2H_2O + (C_6H_4NH_2)_3\,C \cdot OH.$$

La *rosanilina* se obtiene del mismo modo oxidando una mezcla de anilina y de o. y p. toluidina. Su constitución es:

$$(C_6H_4NH_2)_3\,C \cdot OH - C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2.$$

Ambas se obtienen por precipitación de sus sales por los álcalis; son bases más fuertes que el amoníaco. Cristalizan en agua caliente y en el alcohol en láminas incoloras, que se enrojecen por la acción del aire.

El clorhidrato de rosanilina *(fuschina)*, el nitrato, y el acetato, son cuerpos que en solución tienen un color rojo y poseen la propiedad de teñir la lana y la seda sin mordientes. En estado cristalino son verdes, con reflejos metálicos. Son solubles en agua y en alcohol. La *fuschina ácida* es un derivado sulfonado de la fuschina.

En la fuschina, los hidrógenos de los grupos NH_2 pueden ser sustituídos por radicales metílicos o fenílicos. Cuando en la molécula entran grupos metílicos, el color de los cuerpos resultantes vira al violeta, obteniéndose los *violetas metilados,* que en general son mezclas de diversos derivados; el hexametilado constituye el *violeta cristalizado,* que por adición del CH_3Cl pasa a verde, dando el *verde metilado* o *verde luz.*

Los derivados fenílicos dan colorantes violetas, y cuando son trisustituídos pasan a azules.

Los colorantes del grupo de la aurina ofrecen cierto carácter ácido y no tienen mucha importancia.

1.191. Grupo de la Eosina.—Los cuerpos comprendidos en este grupo son en general derivados de la *ftalofenona,* anhidrido del ácido trifenilcarbinol o carbónico. Las *ftaleínas* se obtienen con el anhidrido ftálico y los fenoles:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>O + 2C_6H_5OH + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}\!>O \;\longrightarrow\; <\!\begin{matrix}C_6H_4\,OH\\C_6H_4\,OH\end{matrix} + H_2O$$

La ftaleína del fenol es muy usada como indicador en los análisis volumétricos; sus disoluciones alcohólicas son incoloras en medio neutro o ácido, pero en líquido alcalino, adquiere la siguiente constitución $C_6H_4 < \begin{matrix}C \lessgtr \begin{matrix}C_6H_4\,OH\\C_6H_4 = O\end{matrix}\\COOM'\end{matrix}$ en donde aparece el grupo *quinóni-*

co, $C_6H_4 = O$ **(1169)** que posee propiedades fuertemente *cromofóricas* y resulta una *materia colorante roja.*

La *fluoresceína* es la ftaleína de la resorcina; presenta una intensa fluorescencia verde. Con el bromo da un derivado tetrabromado cuya sal potásica es la eosina.

GRUPO DE LA NAFTALINA

1.195. Naftaleno o *naftalina.*—$C_{10}H_8$.—Descubierto por Garden (1820); existe en las breas de las hullas y se produce en la destilación seca de muchas substancias orgánicas. Es sólido, cristaliza en escamas incoloras, con olor empireumático, soluble en alcohol hirviendo o en éter; se funde a 78°,2 y hierve a 218°; arde con llama muy fuliginosa; con el cloro y bromo da derivados por adición y por sustitución. El oxígeno naciente le transforma en *dinaftilo* ($C_{20}H_{14}$); con el ácido sulfúrico da dos *ácidos naftilsulfónicos* isómeros [$C_{10}H_7(SO_3H)$]; con el nítrico da derivados nitrados, muy importantes por su aplicación para preparar materias colorantes y pólvoras de minas.

Se le caracteriza por el precipitado en agujas amarillas, que da su disolución alcohólica con el ácido pícrico.

Sintéticamente puede obtenerse, entre otros procedimientos, por la acción del o. dibromuro de xileno sobre el derivado sodado del éster étano tetracarbónico simétrico:

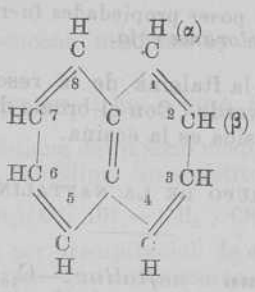
$$C_6H_4(CH_2Br)_2 + \begin{matrix} NaC-(CO_2R)_2 \\ | \\ NaC-(CO_2R)_2 \end{matrix} =$$

$$= 2NaBr + C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2-C-(CO_2R)_2 \\ | \\ CH_2-C-(CO_2R)_2 \end{matrix}$$

el éster resultante, una vez saponificado por pérdida de $4\,CO_2$ y $2\,H_2$, da el

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}$$ (*naftaleno*).

De este método de preparación y de dar siempre por oxidación ácido o ftálico, resulta que el naftaleno tiene la siguiente constitución:



Los átomos de hidrógeno 1 . 4 . 5 . 8 son idénticos y diferentes de los 2 . 3 . 6 . 7; da, pues, dos derivados monosustituídos, que se denominan α y β, respectivamente.

Del naftaleno se dérivan los mismos compuestos que del benceno, *naftoles, naftilaminas, derivados sulfonados, ácidos,* etcétera, de los que difieren en algunas de sus propiedades importantes, lo que demuestra que el núcleo naftalénico da caracteres propios a sus derivados. Estos se hidrogenan con mucha facilidad hasta fijar cuatro átomos de hidrógeno, perdiendo entonces uno de los anillos el carácter bencénico, mientras que el otro lo adquiere integralmente.

1.196. Naftoles.—Son los fenoles deriva los del naftaleno, sustituyendo un átomo de hidrógeno por el hidroxilo [$C_{10}H_7(OH)'$]. Se conocen dos, que son isómeros y se les designa con las letras α y β.

El *α naftol* es sólido, soluble en agua caliente, en alcohol y en éter; fusible a 94° y hierve a 280°. Tratado por hipoclorito cálcico toma color violado.

El *β naftol* es también sólido, soluble en agua hirviendo, en alcohol y en éter: se funde a 123° y hierve a 285°. Toma color amarillento tratado por el mismo reactivo.

Tienen caracteres análogos a los fenoles, aunque presentan más analogías con los alcoholes que los derivados bencénicos correspondientes; sus grupos OH son más fácilmente reemplazados que los hidroxilos de éstos.

El *naftaleno* da compuestos *azoicos,* que son materias colorantes; entre las que de él se derivan están el *Rojo sólido*, el *Escarlata de Biebrich* y el *Negro brillante*.

GRUPO DEL ANTRACENO

1.197. Antraceno.—$C_{14}H_{10}$.—Es sólido, cristalizable en láminas con fluorescencia violácea, funde a 213° e hierve a 351°. Es insoluble en agua, poco en alcohol y bastante en éter, clorofor-

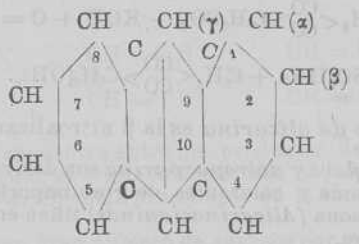
mo y benceno. Por la acción de la luz se polimeriza, dando el *diantraceno* $(C_{14}H_{10})_2$.

El cloro da el *dicloroantraceno* $C_{14}H_8Cl_2$; los oxidantes lo transforman en *antraquinona*. El ácido nítrico da también antraquinona y no derivados nitrados, como con el benceno y naftaleno. Disuelto en benceno hirviendo da, con el ácido pícrico, agujas de color rojo obscuro.

Se obtiene de los productos de la destilación seca de la hulla, sintéticamente por medio del benceno y el étano tetrabromado simétrico en presencia del cloruro de aluminio.

$$C_6H_6 + \begin{matrix} CHBr_2 \\ | \\ CHBr_2 \end{matrix} + C_6H_6 = 4HBr + C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} > C_6H_4.$$

Los dos carbonos centrales forman, con dos de cada grupo bencénico, un núcleo hexagonal, siendo, por lo tanto, la constitución del antraceno la siguiente:



Los derivados monosustituídos existen en tres formas, α, β y γ.

El antraceno y sus derivados tienen caracteres especiales. Fijan dos átomos de hidrógeno, dando el hidroantraceno $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_4$, en que los carbonos centrales tienen caracteres acíclicos, y los restos C_6H_4 los de restos bencénicos.

1.198. Antraquinona.—$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$.—Sólido, cristalizado en agujas, amarillo, funde a 277°. Poco soluble en el agua y en el alcohol, soluble en el benceno caliente y en el tolueno. El cinc y la sosa cáustica lo reducen, dando el *oxiantranol*, cuerpo alcohol secundario, y cetona, $C_6H_4 < \begin{matrix} CHOH \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$, que forma un compuesto sódico de color rojo; el ácido yodhídrico le convierte en *antranol*, $C_6H_4 < \begin{matrix} COH \\ CH \end{matrix} > C_6H_4$. Su función química

más es de cetona que de quinona; con la hidroxilamina da una oxima.

Se prepara oxidando el antraceno por el ácido crómico.

1.199. Alizarina.—$C_6H_4 <^{CO}_{CO}> C_6H_2(OH)_2$ 1. 2.—Cristaliza en prismas rojo anaranjados, fusibles a 290°; insoluble en agua y soluble en el alcohol y en el éter. Presenta carácter ácido débil; sus disoluciones alcalinas tienen color violeta; los *alizaratos*, con las sales de estaño, cromo, hierro, aluminio, etc., precipitan *lacas* insolubles en el agua, de colores brillantes, que tienen aplicación en tintorería. Calentada con polvo de cinc, da antraceno.

Antes se obtenía de la raíz de la *rubia* (Rubia tinctorea); actualmente se obtiene en la industria por síntesis, transformando lo antraquinona en derivado monosulfónico, y éste, fundido con potasa, fija oxígeno y da una mezcla de derivados *mono* y *di* hidroxilados (diferencia con los derivados bencénicos).

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3SO_3 + KOH + O =$$

$$= SO_3HNa + C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2(OH)_2.$$

El *anaranjado de alizarina* es la β nitroalizarina.

La *purpurina*, *flavo* y *antropurpurina* son derivados trihidroxilados de la antraquinona y colorantes de gran importancia; la penta y hexahidroantraquinona *(Alizarinacianinas)* tiñen en azul violeta con mordientes de cromo.

1.200. Fenantreno.—Es isómero del antreceno y su constitución es $C_6H_4 - CH\ (2)$ / $C_6H_4 - CH\ (5)$ ó sea, un núcleo bencénico al que están unidos otros dos por los carbonos 1 -2 y 3 -4. Hojas brillantes, más solubles en alcohol que el antraceno, con fluoresencia azul. PF. 96°. PE. 340°.

COMPUESTOS HETEROCICLICOS

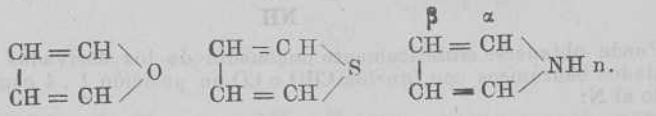
1.201. Los compuestos heterocíclicos, formados por carbono y otro elemento, pueden existir en gran número. Algunos han sido estudiados anteriormente por sus grandes analogías con cuerpos acíclicos o isocíclicos, y se presentan como derivados de éstos, no siendo verdaderamente base de gran número de compuestos.

Los compuestos heterocíclicos están formados por C, O, N o S, y los anillos en general constan de cinco o seis átomos. Aquellos cuyo núcleo es análogo al del benceno tienen la mayor parte de sus caracteres. Los de cinco átomos tienen también caracteres bencénicos, mientras que los isocíclicos análogos los tienen etilénicos.

Los núcleos heterocíclicos se clasifican por el número de átomos que cierran la cadena. Los de cinco átomos que contienen N se designan con el nombre general de *azol*, precedido de una particula que indica el número de átomos de nitrógeno que entran en su constitución.

Entre estos compuestos citaremos los de cinco y seis átomos más importantes, sus derivados y el *pirazol*, *diazol*, del que deriva la *antipirina*.

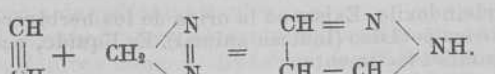
1.202. Heterociclicos de cinco átomos.—Los cuerpos pertenenientes a este grupo son: el *furfurano*, *tiofeno* y el *pirrol*, cuya constitución respectiva es la siguiente:



El primero se encuentra entre los productos de la destilación seca de la madera de pino; el segundo acompaña al benceno, y el pirrol se halla en el *aceite de Dippel*, procedente de la destilación seca de los huesos.

De ellos derivan gran número de cuerpos por sustitución del hidrógeno por CH_3, CH_2OH, CHO, CO_2H, etc. Estos derivados pueden existir en varios estados isoméricos. Ellos y sus derivados tienen grandes analogías con los derivados bencénicos, tanto bajo el punto de vista físico como químico.

1.203. Pirazol.—Agujas incoloras; es base de carácter bencénico y es la substancia madre de la antipirina. Se obtiene por la acción del acetileno sobre el diazometano.



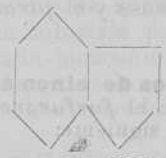
1.204. Antipirina (*fenildimetilpirazolona*).—Cristales blancos, fusibles a 113°; su solución acuosa da color rojo con el cloruro férrico, y azul verdoso con el ácido nitroso. Se emplea como febrífugo.

Se prepara con el éter acetilacético y la metilfenilhidracina:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO \\ \quad | \\ \quad CH_2 - CO \cdot OC_2H_5 \\ CH_2 - C \;\; - \;\; N - CH_3 \\ \quad \| \qquad | \\ \quad CH - CO \end{array} + \begin{array}{l} HNCH_3 \\ \quad \diagdown \\ \quad HNC_6H_5 \end{array} =$$

$$= \qquad \rangle N - C_6H_5 + H_2O + C_2H_5OH.$$

1.205. Grupo del índigo o añil.—La substancia fundamental del grupo es el *indol,* cuerpo que se presenta bajo la forma de laminitas blancas brillantes, de olor que recuerda al de las materias fecales. Se obtiene por digestión pancreática de la albúmina. Su constitución, establecida por Baeyer, es:



NH

Puede obtenerse sintéticamente por medio de los derivados orto-amidados bencénicos con función CHO o CO en posición 1 . 4 con respecto al N:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ CH_2 - CHO \end{matrix} = H_2O + C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \; NH \; \diagdown \\ \diagdown \; CH \; \diagup\!\diagup \end{matrix} CH.$$

Indoxilo. —Es un derivado hidroxilado del indol,

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \; C \cdot OH \; \diagdown\!\diagdown \\ \diagdown \; NH \; \diagup \end{matrix} CH,$$

que reacciona frecuentemente según la forma tautómera

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > CH_2,$$

llamada pseudeindoxilo. Existe en la orina de los herbívoros al estado de éster sulfúrico potásico (indican animal). Es líquido, aceitoso, inestable y se resinifica fácilmente.

Se obtiene sintéticamente por fusión alcalina de la fenilglicina

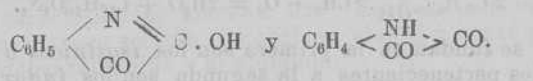
$$C_6H_5 - NH - CH_2 - CO_2H = H_2O + C_8H_7ON,$$

y por reducción del éster o-nitro-fenilpropiólico

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ C \equiv C - CO_2H \end{matrix} + 2H_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \; NH \; \diagdown \\ \diagdown \; C.OH \; \diagup\!\diagup \end{matrix} C - CO_2H + H_2O.$$

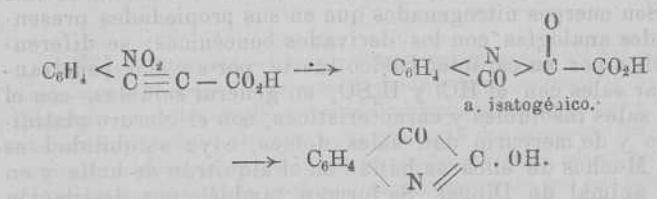
en este caso se obtiene el ácido indoxílico, que calentado pierde CO_2.

1.206. Isátina.—Existe también bajo dos formas tantómeras.



Prismas rojos amarillentos, poco solubles en agua fría, solubles en caliente y en alcohol, dando un líquido rojo pardo. Da derivados clorados y bromados. Con el pentacloruro de fósforo da el cloruro de isatina.

Se obtiene por oxidación del *indoxilo*, y, entre otros procedimientos, calentando con potasa el o. nitro fenilpropiólico.



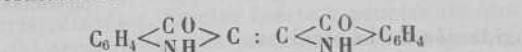
a. isatogénico.

1.207. Indigo o añil.—Materia colorante azul, que se extrae de varias plantas y qus tiene gran importancia en la tintura del algodón. Las plantas no lo contienen al estado libre, sino en forma de un glucósido, el índican, que por fermentación y acción del aire da una glucosa, *indiglucina*, y el añil. El comercial es impuro, y se le puede purificar por disolventes apropiados.

Es un polvo azul obscuro con reflejos de cobre; se sublima, y entonces cristaliza en forma de prismas rojos. Insoluble en la mayor parte de los disolventes, en los ácidos y álcalis diluídos. Soluble en azul en la anilina y en rojo y en la parafina.

Los reductores lo transforman en añil blanco, soluble en alcohol, éter y álcalis; se oxida rápidamente en el aire, abandonando el añil en forma de películas azules.

El SO_4H_2 concentrado y fumante lo disuelve en caliente, dando ácidos sulfónicos mono y dibásicos; la sal sódica del segundo es el carmín de índigo. Con el NO_3H da isatina. Destilado con KOH da anilina; fundido con KOH, indoxilo; destilado con Zn, indol. Su fórmula es:



Los procedimientos sintéticos de preparación se basan en una de las dos reacciones siguientes:

$$2\,C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C-Cl+H_2=2HCl+C_{16}Q_{10}O_2N$$

$$2\,C_6H_4<\begin{matrix}CO\\OH\end{matrix}>CH_2+O_2=2H_2O+C_{16}H_{10}O_2N_2.$$

Los que se fundan en la primera son los *isatínicos* o de *reducción*, y los pertenecientes a la segunda son los *indoxílicos* o *de oxidación*.

COMPUESTOS PIRÍDICOS

1.208. Son los más importantes de los heterocíclicos de seis átomos. Son cuerpos nitrogenados que en sus propiedades presentan grandes analogías con los derivados bencénicos; se diferencian de ellos por su carácter básico fuerte, por su olor penetrante, por dar sales con el HCl y H_2SO_4 en general solubles; con el crómico, sales insolubles y características; con el cloruro platínico, de oro y de mercurio dan sales dobles, cuya solubilidad es pequeña. Muchos de ellos se hallan en el alquitrán de hulla y en el aceite animal de Dippel. Se forman también por destilación con potasa da la mayor parte de los alcaloides.

1.209. Piridina.—C_5H_5N.—Líquido incoloro, soluble en agua y de un olor intenso y característico; hierve a 115°. Da un ferrocianuro difícilmente soluble, y con el cloruro platínico da también precipitado insoluble. El sulfúrico no lo ataca si no es a elevada temperatura; el nítrico lo hace con dificultad; el crómico y el permanganato no lo atacan. Por reducción da la piperidina $C_5H_{11}N$. Su constitución es:

$$CH<\begin{matrix}CH-CH\\CH-CH\end{matrix}>N\,.$$

es decir, igual que la del benceno sustituyendo el grupo CH de un vértice por un átomo de N.

Se extrae de la brea y puede obtenerse por síntesis por medio del clorhidrato de pentametileno diamina:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\CH_2.CH_2.NH_2\end{matrix}=NH_3+CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH$$

piperidina.

que por oxidación da la piridina.

Los homólogos de la piridina reciben nombres especiales: (C_6) *picolina*, (C_7) lutidinas, etc. Da tres clases de isómeros monosustituídos.

1.210. Quinoleína.—C_9H_7N. — Resulta de la condensación de un núcleo bencénico con un pirídico con dos átomos de carbono comunes. Liquido incoloro, muy refringente, de olor particular y característico; hierve a 236°. Es base monovalente; da un dicromato poco soluble. Se obtiene sintéticamente por medio del o-amidobenzaldehido y el aldehido:

$$C_6H_4 \begin{cases} CHO \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4 \begin{cases} CH = CH \\ | \\ N = CH \end{cases}$$

(quinoleína).

ALCALOIDES NATURALES

1.211. Historia.—Derosne obtuvo del opio en 1802 una substancia cristalizada que no sospechó fuese un alcaloide, porque entonces se creía que en los vegetales no podían existir principios alcalinos; en 1804 Sertüerner y Seguin ya observaron propiedades alcalinas en la substancia que extrajeron del opio, pero las atribuyeron al amoníaco que habían empleado; en 1817 el mismo Sertüerner publicó una Memoria sobre la morfina, en la que demostraba que esta substancia era un álcali; desde dicha época es considerable el número de alcaloides naturales que se han descubierto. Su historia se ha enriquecido en estos últimos años con el descubrimiento de las *ptomainas* y *leucomainas*, a que tanto han contribuído los trabajos de Selmi, A. Gautier, Brigeer y otros.

1.212. Nomenclatura.—Los nombres de los alcaloides naturales se forman tomando como raíz una palabra que indique la procedencia o cualquiera otra circunstancia del cuerpo, dándola la terminación *ina;* por ejemplo: *quinina* a uno de los alcaloides de las quinas, *nicotina* al del tabaco, *morfina* a uno de los del opio, etc.

1.213. Estado en la naturaleza.—Rara vez se hallan libres; por lo general se encuentran en el organismo vegetal 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.

1.214. Propiedades generales.—Los *alcaloides* vegetales *no oxigenados*, son por lo general líquidos incoloros, la mayoría *incristalizables*, de olor fuerte y penetrante que recuerda el del material orgánico de que proceden. Los *oxigenados* son por lo general sólidos blancos e inodoros, por lo general *cristalizables;* su sabor es muy amargo y son venenos muy activos, carácter que comunican a sus compuestos; unos y otros son insolubles o poco

solubles en agua, siendo los más solubles los líquidos, y éstos más en frío que en caliente; solubles en alcohol ordinario, en el metílico y en el amílico, algunos lo son en éter, en el cloroformo, en ciertos hidrocarburos, etc.; pero otros no, carácter que se utiliza para separarles. Unos son fijos, y otros como los líquidos, y alguno sólido, son volátiles; las *pelletierinas*, extraídas de la corteza de la raíz de granado, contienen oxígeno y son también volátiles; calentados de 120° a 130° se transforman en isómeros; a temperaturas más elevadas se descomponen, dando amoniaco, metilamina, quinoleína y bases pirídicas; todos son levogiros, excepto la cinconina, que es dextrogira.

Son substancias nitrogenadas de carácter básico, enverdecen las tinturas azules de violetas y de malvas, y devuelven el color azul a la de tornasol enrojecida por los ácidos, se combinan integralmente con éstos para formar sales, sin separarse agua, en lo que se parecen a las aminas. De las sales que forman son, por regla general, solubles en agua los clorhidratos, sulfatos, nitratos y acetatos, y de estas disoluciones son precipitados los alcaloides por las bases alcalinas y alcalino-térreas; los oxalatos, agallatos, tartratos, citratos, y sobre todo los tanatos, son insolubles o poco solnbles; los oxalatos y tartratos ácidos se disuelven en el alcohol absoluto, hecho que se utiliza en el reconocimiento toxicológico de los alcaloides.

Los éteres yodhídricos, actuando sobre ellos, producen derivados, que son yoduros de un amonio cuaternario, que descompuestos por el hidrato argéntico, dan un hidrato del amonio que son también bases enérgicas; tiene importancia este hecho, porque conduce a demostrar que los alcaloides naturales son aminas terciarias.

No obstante, la constitución de muchos alcaloides no se conoce todavía a causa de su composición compleja, y por esto la *clasificación racional* de estos cuerpos no es aun posible.

El cloro y el bromo dan, con los alcaloides, derivados por sustitución; el yodo se combina directamente con ellos para formar yodo-bases poco solubles en agua y en el éter, algunas de las que, son características. Los hidrácidos actúan unas veces como hidratantes, y originan desdoblamientos, como sucede con la atropina, que se desdobla en ácido trópico y tropina, fijando una molécula de agua; otras veces los deshidratran, como sucede con la morfina, de la que separan agua; otras, por último, cambian su hidrógeno por un metilo (CH_3) del alcaloide (quinina y codeína).

Los oxidantes modifican a los alcaloides fijos, transformándoles en otros más sencillos o en ácidos pirídicos que después, por los álcalis, dan bases pirídicas. Calentados con potasa o cal soda-

da, desprenden amoníaco, metilamina o trimetilamina, bases piridicas, y algunos, además, *quinoleina*.

Con los *cloruros áurico* y *platínico*, forman los clorhidratos de los alcaloides cloruros dobles cristalizables y poco solubles; también dan precipitados con el *yoduro potásico yodurado*, con el *doble yoduro mercúrico-potásico*, con el *ácido fosfo molibdico*, y con otros reactivos; de estas reacciones, algunas son muy sensibles y características, y se utilizan en análisis química 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.

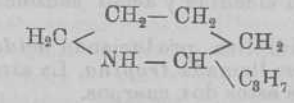
1.215 Extracción. — Los procedimientos para extraerlos difieren algo, según que sean fijos o volátiles, insolubles o solubles.

En general, se trata el material orgánico que contiene el alcaloide, convenientemente dispuesto para ello, por un disolvente neutro o ácido, que forme con aquél un compuesto soluble, generalmente una sal que se separa por filtración; se trata la disoluciones obtenida por un álcali o un carbonato alcalino, o ciertos óxidos metálicos, como el de plata y el de plomo, y se separa el alcaloide por precipitación, si es fijo e insoluble, o queda en disolución si es soluble, o por destilación si es volátil; el alcaloide así aislado no es puro; se le purifica, transformándole nuevamente en sal, y descomponiendo ésta tantas veces como sea necesario. En algunos casos se modifica en ciertos detalles este procedimiento general.

Algunos alcaloides cuya constitución química se ha llegado a esclarecer, han podido ser obtenidos sintéticamente.

PRINCIPALES ALCALOIDES

1.216. Coniolna *(cicutina o conina; α propil piperidina)*.



Extraída por Giesecke en 1821 de la *cicuta* (*conium maculatun*). Ladenburg ha realizado su síntesis. Es líquida, oleaginosa, incolora, de olor penetrante y nauseabundo, que recuerda el de la cicuta, hierve a 168°; es muy venenosa; se altera en contacto del aire, tomando color obscuro y resinificándose; generalmente va acompañada de *metil-conicina*. El ácido clorhídrico la colorea, primero en purpura y después en azul índigo.

Se extrae destilando con potasa las simientes de la cicuta, trituradas, se neutraliza el producto de la destilación por ácido sulfúrico diluído, 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 es separado por filtración; se volatilizan el alcohol y el éter; se descompone la sal del alcaloide por lejía de sosa, y se le destila.

Se obtiene por síntesis, tratando la α— alylpiridina por el sodio.

Se usa alguna vez en Medicina.

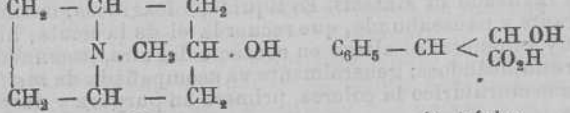
1.217. Nicotina.—6 *Piridil-n-metilpirrolidina* $C_5H_4N.-C_4H_7NCH_3$.—Descubierta en 1829 por Posselt y Reimann en el *tabaco* (*nicotiana tabacum*), de la familia de las solanáceas, existe además en otras especies de este mismo género. Es líquida, incolora, de olor viroso y penetrante de tabaco, sabor muy acre; soluble en agua, en alcohol y en éter. A 100° emite vapores blancos; a 116° comienza a destilar, y a 240° entra en ebullición, descomponiéndose parcialmente; es levogira; su reacción es muy alcalina y neutraliza perfectamente a los ácidos, funcionando como bi-ácida; precipita a los óxidos metálicos de sus disoluciones; es un veneno de los más enérgicos que se conocen; en el aire se altera, comenzando por tomar color amarillento y concluyendo por resinificarse.

Para aislarla se trata el tabaco por agua pura o acidulada con ácido sulfúrico; se concentra el líquido obtenido y se añade potasa cáustica 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 atmósfera de hidrógeno.

Se obtiene también sintéticamente; la dextronicotina es menos venenosa.

1.218. Atropina.—$C_{17}H_{23}O_3N$.—Descubierta en 1833 por Geiger y Hesse y por Mein en la belladona (*atropa belladona*); existe además en otros vegetales de la misma familia. Cristaliza en agujas sedosas, blancas; inodoras y de sabor amargo y acre, poco soluble en agua, algo más en el éter y en todas proporciones en el alcohol. A 90° se funde a 140 se volatiliza, descomponiéndose en parte; echada sobre carbones encendidos da humos que huelen a ácido benzoico; es levogira; cuando se la destila con la mezcla oxidante de bicromato potásico y ácido sulfúrico, da aldehido y ácido benzóicos; es muy venenosa.

Calentada con HCl se hidroliza, produciendo *ácido trópico* o *alfa fenilhidracrílico* y una base llamada *tropina*. La atropina puede considerarse como un éster de estos dos cuerpos.



tropina. ác. trópico.

Para prepararla se pone en digestión en alcohol, durante muchos días, el polvo de la raíz de belladona; se añade después cal apagada, se filtra y acidula ligeramente el líquido con ácido sulfúrico, se filtra de nuevo, se concentra por destilación hasta reducirle a $^1/_3$ de su volumen y se le neutraliza con carbonato potásico, precipitando se 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.

Ladenburg y Rügheiner (1879) realizaron la síntesis de la atropina combinando el ácido trópico con la tropina.

Se emplea en Medicina, pero más el *sulfato de atropina*, del que una gota de su disolución es suficiente para producir gran dilatación de la pupila.

1.219. Cocaína.—$C_{17}H_{21}NO_4$.—Se encuentra unida a otros alcaloides en las hojas del *Erytroxylon coca;* cristaliza en prismas fusibles a 98° solubles en alcohol. La constitución de la *cocaína*, que ha sido sintetizada por *Merck*, puede comprenderse, sustituyendo en la fórmula de la *tropina* (**1218**) el OH por el anión C_6H_5COO. del ácido benzóico y un H del grupo CH_2 inmediato, por el del ácido acético CH_3COO. Se extrae macerando las hojas de *coca* con lejía de sosa y agitando la masa con *petróleo* hirviendo que la disuelve, añadiendo ClH para precipitarla. Este alcaloide y sus sales son muy empleados como excelentes *anestésicos*, pero es sumamente venenoso. Actualmente se va sustituyendo por varios sucedáneos, de los que uno de los más importantes es la *Novocaína*, producto sintético obtenido por Fourneau, cuya composición es:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

el cual es tan anestésico y mucho menos tóxico.

1.220. Quinina.—$C_{20}H_{24}O_2N_2$.—Descubierta en 1820 por Pelletier y Caventou.

Es el alcaloide principal de la familia de las *rubiáceas* y del género *cinchona;* existe en las cortezas de las *quinas*, combinada con los ácidos *quínico* y *quinotánico*, asociada a otros alcaloides *(cinconina, quinidina, cinconidina, quinamina, cusconina, cupreína*, etc., hasta sumar unos 30 diferentes). No contienen la misma cantidad de quinina todas las variedades de quinas, siendo las amarillas o *calisayas* las más ricas en aquélla.

Es amorfa, blanca, de sabor muy amargo y venenosa, poco soluble en agua y en éter, bastante soluble en alcohol y en el cloroformo; cuando a su disolución alcohólica se la añade agua hasta que comienza a enturbiarse y dejando el líquido en reposo, se deposita en cristales prismáticos incoloros, que contienen tres moléculas de agua de cristalización, las que pierde a 120°, temperatura a la cual se funde; es levogira. Puede formar dos clases de sa-

les; con el yodo forma la *yodoquinina*, de color pardo; los ácidos clorhídrico y bromhídrico la transforman primero en una base clorada o bromada, y después en *apoquinina* ($C_{19}H_{22}O_2N_2$, $2H_2O$) con separación de una molécula de cloruro de metilo; los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados y en frío, la disuelven sin colorearla; las disoluciones *ácidas* de quinina, por los ácidos indicados o por los orgánicos fuertes, presentan una hermosa *fluorescencia azul;* ésta es provocada intensamente por los rayos *ultravioleta;* calentándola con potasa o sosa da *quinoleína*, tipo de las bases quinoleicas. Calentándola hasta su punto de fusión, con pequeño exceso de ácido sulfúrico, o en presencia de la glicerina, se transforma en un isómero, que es la *quinicina* ($C_{20}H_{24}O_2N_2$).

La constitución de este cuerpo está perfectamente conocida y se refiere a la p. metoxilquinoleína que en posición γ lleva un grupo $C_{16}H_{15}OHN$ de constitución algo complicada.

Se extrae tratando el sulfato de quinina por amoníaco; se produce un precipitado blanco amorfo que es la quinina. No se usa el alcaloide libre en Medicina, sino sus sales; se emplea para preparar algunas de éstas.

1.221. Sales de quinina.—Forman muchas, pero las más importantes son: los *clorhidratos* y *sulfatos;* además suele emplearse en Medicina el *arsenito*, el *valerianato* y alguna otra.

Se conocen dos *clorhidratos de quinina* o *cloruros quínicos*, uno *neutro* y otro *básico*.

El *clorhidrato neutro de quinina* ($2ClH$, $C_{20}H_{24}O_2N_2$) se presenta cristalizado y es poco estable; se descompone por el agua, transformándose en la sal básica, con separación de ácido clorhídrico; se prepara tratando la quinina por ácido clorhídrico en exceso

El *clorhidrato básico* (ClH, $C_{20}H_{24}O_2N_2$) cristaliza en agujas sedosas blancas, y es más estable que el neutro. Se prepara disolviendo la quinina en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico; puede obtenerse también por doble descomposición entre el sulfato de quinina y el cloruro bárico.

1.222. Sulfato básico de quinina.—$SO_4H_2,(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2$. Cristaliza en agujas sedosas y flexibles, que son prismas oblicuos romboidales con 7 moléculas de agua, es blanco, de sabor muy amargo, poco denso, necesita 740 partes de agua fría para disolverse y sólo 30 de agua hirviendo, es más soluble en el alcohol, sobre todo en caliente, y en éter; de su disolución en alcohol acuoso cristaliza con dos moléculas de agua; a 100° se hace fosforescente, a mayor temperatura se funde primero y se descompone después; es levogiro. Da reacción básica con el papel rojo de tornasol, el ácido sulfúrico le disuelve porque le transforma en sulfato neutro soluble, la *disolución es fluorescente, presentando re-*

flejos azules; también se disuelve en otros ácidos; disolviéndole en ácido acético caliente y adicionando tintura de yodo, se depositan transcurridas algunas horas, cristales de *herapatita* o *sulfato de yodo quinina* ($SO_4H_2,C_{20}H_{24}I_2O_2N_2,5H_2O$) en forma de láminas grandes, incoloras por transparencia y con reflejos verdes metálicos por reflexión; superpuestas dos de estas láminas no dan paso a la luz.

Se prepara hirviendo durante una hora las quinas trituradas, con 10 veces su peso de agua acidulada con una parte de ácido sulfúrico concentrado; se cuela el líquido y se repite el tratamiento otras dos voces con la corteza; los líquidos se tratan por cal, produciéndose un precipitado constituído por sulfato cálcico, por los alcaloides y por la materia colorante de la corteza; se recoge este precipitado, se le prensa y seca, hirviéndole después con alcohol de 90°, que disuelve los alcaloides y se destila el alcohol que deja como residuo aquéllos muy impuros. Se les disuelve en poco ácido sulfúrico, se añade agua, descolora la disolución con carbón animal, se la neutraliza y deja en reposo; el sulfato de quinina cristaliza primero, quedando en las aguas madres los sulfatos de los otros alcaloides, que son más solubles.

Hoy se prefiere tratar las quinas pulverizadas por lechada de cal espesa que deja los alcaloides libres, se trata la masa después de algunas horas, por ciertos hidrocarburos extraídos de los petróleos, que disuelven a los alcaloides y éstos se convierten en sulfatos y se purifican como se ha dicho.

Es uno de los agentes terapéuticos de más valor como febrífugo y para combatir otras varias enfermedades.

1.223. Cáracteres de la quinina y de sus sales.—Tratadas las sales de quinina por la *potasa*, la *sosa*, o el *amoníaco* o sus *carbonatos*, dan precipitado blanco, poco soluble en la potasa o la sosa y algo más en el amoníaco; por el *carbonato ácido de sodio* dan también precipitado blanco, insoluble en un exceso de reactivo; tratando la disolución de una sal de quinina por *agua de cloro (recién preparada)*, y añadiendo después *amoníaco*, el líquido toma hermoso color verde esmeralda intenso; si se le adiciona *agua de cloro*, unas gotas de disolución de *ferrocianuro potásico* y después otra de *amoníaco*, el líquido toma magnífico color rojo. La *fluorescencia azul* de las ligeramente sulfúricas es también un carácter muy sensible.

1.224. Morfina.—$C_{17}H_{19}O_3N$.—Boyle sospechó su existencia en el siglo XVII; Seguin la aisló en 1805; Sertüerner en 1817 descubrió que era un alcaloide; V. Gerichten ha demostrado su constitución.

Existe en el *opio*, que es el jugo espesado de las adormideras (*papaver somniferum*), en estado de meconato y de sulfato mórfi-

cos, acompañada de otros alcaloides, como la *codeína*, *narcotina*, *narceína*, *thebaína*, *papaverina*, etc.

Cristaliza en prismas rectos romboidales, con dos moléculas de agua de cristalización; es incolora, de sabor algo intenso, muy poco soluble en agua, algo más en alcohol y en cloroformo, e insoluble en eter; se disuelve en las lejías alcalinas y en las aguas de cal y de barita, y poco en el amoníaco y carbonatos alcalinos; se funde perdiendo el agua de cristalización, y es levogira. Es un alcaloide terciario, que desempeña además la función fenólica; tratada por yodo, forma un compuesto rojizo que es la *yodo-morfina;* si se calienta a 140° la morfina con ácido clorhídrico concentrado, pierde una molécula de agua y se transforma en *apomorfina* ($C_{17}H_{17}O_2N$), 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 o sosa a 200°, desprende metilamina. Algunas de estas reacciones sirven para reconocer la morfina. Con el cinc en polvo se transforma en fenantreno y propilamina.

Se extrae de los opios macerándoles con agua fría para que se disuelvan el meconato y el sulfato de morfina, se filtra y concentra la disolución, y se la adiciona amoníaco o carbonato sódico para precipitar los alcaloides; el precipitado se trata por ácido acético o por clorhídrico, que disuelve de preferencia a la morfina, y se la precipita de nuevo de esta disolución por el amoníaco o el carbonato sódico. Se la purifica hirviéndola con alcohol de 85°, añadiendo un poco de carbón animal para decolorarla, filtrando y dejando enfriar, cristaliza el alcaloide puro.

1.225.ª Sales de morfina: *sus caracteres:* Aunque las forma con muchos ácidos, las únicas que merecen mencionarse por sus aplicaciones en Medicina son el *clorhidrato*, el *sulfato* y el *acetato*.

Las disoluciones de éstas dan precipitados blancos con la *potasa* y con el *amoníaco*, solubles en un exceso de potasa y difícilmente en el amoníaco; también le dan con los *carbonatos potásico* o *sódico*, insoluble en exceso del reactivo; la morfina y sus sales toman con el *ácido nítrico concentrado*, color rojo anaranjado: si se disuelven en pequeña cantidad de ácido sulfúrico y se añade a la disolución incolora unas *gotas de ácido sulfúrico* (mezclado con *ácido nítrico*) y *dos o tres gotas de agua*, se produce color rojo violado; con el *cloruro férrico* toman la morfina y sus sales neutras, color azul intenso; con *ácido yódico* hay reducción dejando yodo en libertad, que se reconoce porque con el almidón da yoduro de almidón azul.

1.226. Estricnina.—$C_{21}H_{22}O_2N_2$.—Este alcaloide, descubierto por Pelletier y Caventou (1818), existe en las *habas de San Ignacio y en la nuez vómica*, combinando con el *ácido ignasúrico* y acompañado de la *brucina;* en otras especies de *estricneas*, ha sido hallada la *curarina* que se extrae del *curare* y constituye, como los anteriores, un veneno violento; los indios suelen envenenar sus flechas con extractos de *curare* que ya en pequeñas dosis paraliza el sistema nervioso; los otros dos alcaloides producen la tensión convulsiva de los músculos siendo la curarina su contraveneno.

La estricnina cristaliza en octaedros o en prismas cuadriláteros; es incolora y de sabor amargo insoportable; no se disuelve apenas en agua (una parte de estricnina en 2.500 de agua), ni en éter, pero sí en alcohol ordinario, en el amílico, en el cloroformo y en algunos hidrocarburos; es levogira.

Es uno de los venenos más enérgicos que se conocen, ocasionando la muerte en poco tiempo, después de convulsiones violentas.

Se prepara tratando la nuez vómica por agua acidulada con sulfúrico, añadiendo después lechada de cal en exceso; tratando el precipitado resultante, después de seco, por alcohol concentrado e hirviendo, se destilan los líquidos alcohólicos para concentrarles, depositándose la estricnina con algo de brucina; para separarlas se las convierte en nitratos que se hacen cristalizar, y el de estricnina, que es menos soluble, se deposita primero; concentrando las aguas madres cristaliza el de brucina. Tratando estas sales por amoníaco se precipitan los alcaloides, que se purifican redisolviéndolos en alcohol caliente y haciéndoles cristalizar por enfriamiento.

Se emplea en Medicina en dosis muy pequeñas, como excitante del sistema nervioso y del estómago.

1.227. Caracteres de la estricnina y de sus sales.—Estas dan precipitado blanco con la *potasa*, con el *carbonato sódico* y con el *amoníaco;* insoluble en exceso de los primeros, pero soluble en en el segundo; dan también precipitado blanco con el *cloruro mercúrico* y con el *ácido tánico*: una pequeñísima cantidad de alcaloide colocado en una cápsulita de porcelana con una gota de *ácido sulfúrico*, se disuelve en él sin tomar color alguno, pero adicionando un cristalito de *bicromato potásico* (o un poco de *peróxido de plomo, de manganeso* o de *permanganato potásico*, etc) se producen coloraciones azul, violada, roja y amarilla por último, que son muy características y sensibles, pero que no se producen en presencia de la brucina, de la morfina, ni de la quinina.

1.228. Brucina.—$C_{23}H_{26}O_4N_2$.—Este alcaloide, descubierto por Pelletier y Caventou en 1819, acompaña a la estricnina en los ve-

getales que se han mencionado; cristaliza en prismas oblícuos con cuatro moléculas de agua; casi insoluble en ésta y en éter y soluble en 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 venenosa, pero menos que la estricnina. Al tratar de la obtención de esta se dijo cómo se obtenía la brucina.

1.229. Otros alcaloides.—A más de los que quedan mencionados, se conocen: entre los que tienen constitución *piridica* como la *nicotina*, la *esparteina*, que se halla en la *retama de escobas* y cuyo sulfato se usa como *tónico del corazón;* la *pilorcapina* y *pilocarpidina*, que se hallan en las hojas del *jaborandi*, unidas a la *isopilocarpina y jaborina*: la *piperina* de la pimienta, las *piperovatina, pelitorina, eufalmina*, etc. Parecidos a la *atropina* por su núcleo *pirrolidinico*, las *hiosciamina, hioscina, escopolamina*, etc., y la *peletierina*, usada como *tenífugo*. Entre los de núcleo *fenantrénico*, como la morfina, se hallan los ya citados del opio, y son muy importantes ciertos derivados suyos, como la *dionina*, usado como sedante de la tos, que es un clorhidrato de etilmorfina; la *heroína*, estedi-acético de la morfina; la *peronina*, éster benzílico de la misma, etc. La *hidrastina, berberina y canadina*, que se hallan en las raíces del *hidrastis canadiensis*, usados contra las fiebres; la *delfinina*, y otros tres alcaloides más, que se hallan en la llamada hierba piojera.

Entre los alcaloides de constitución desconocida se hallan, la *aconitina* y varios parecidos que se hallan en las hojas y raíces del *acónito;* la *eserina* y otro grupo de análogos en las *habas* del *Calabar;* la *emetina, veratrina, ergotinina*, que son, a su vez, tipo de grupos numerosos contenidos en la *ipecacuana, cebadilla* y *cornezuelo de centeno*, respectivamente.

1.230. Ptomainas (*alcaloides de la putrefacción cadavérica*). Las fermentaciones producidas por fermentos organizados, y muy especialmente la *pútrida o putrefacción*, originan siempre compuestos básicos, que han recibido el nombre de *ptomaïnas*. La formación de éstas fué anunciada por primera vez en 1873 por Selmi y A. Gautier; este estudio ha adquirido en estos últimos años un desarrollo considerable, merced a los trabajos de aquellos dos químicos y a los de Brieger, Pouchel, Etard y otros. Ya se mencionaron algunas ptomaïnas volátiles, *putresceina y cadaverina* (**1117**).

Leucomainas: *toxinas.*—Posteriormente se ha demostrado que pueden separarse de los líquidos y tejidos del organismo viviente y sano, principios de carácter básico, procedentes de las transformaciones de las substancias albuminoideas, a los que se ha dado el nombre de *leucomainas*.

El número de estas dos clases de alcaloides que hoy se conocen es bastante considerable y su importancia muy grande, porque su formación explica las intoxicaciones que producen los alimentos alterados y la toxicidad (*toxinas*) de los caldos y otros vehículos en los que se cultivan ciertos microbios y, por lo tanto, la acción de éstos en el organismo.

SUBSTANCIAS ALBUMINOIDEAS

1.231. Su composición.—Son substancias nitrogenadas contenidas en los organismos animales y vegetales, que por ser consideradas como fundamentales en la organización de los seres vivos se les denomina también *materias proteicas.*

Los elementos químicos que las forman son el carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre; su composición centesimal oscila entre las siguientes cifras:

Carbono	50	— 55	%
Hidrógeno	6,9	— 7,3	%
Oxígeno	19	— 24	%
Nitrógeno	15	— 17,6	%
Azufre	0,3	— 2,4	%

Las *nucleínas* contienen también fósforo. Su peso molecular no se ha podido determinar, pero en muchas debe ser superior a 10.000.

1.232. Propiedades.—Son cuerpos amorfos, blancos, algunos se han logrado cristalizar, que se descomponen por la acción del calor. Sus disoluciones son levogiras. Ciertas materias albuminoideas en solución pueden ser precipitadas por adición de sales; este es un procedimiento muy importante para su separación y purificación, ya que ésta no puede lograrse por los medios ordinarios de cristalización y destilación fraccionada. Esta precipitación puede hacerse por el sulfato amónico en líquido neutro o ácido, sin que sufran alteración alguna; cada albuminoide precipita a una concentración determinada, tan característica como la solubilidad para las substancias cristalinas.

El calor y el alcohol concentrado coagulan las disoluciones albuminosas; cada albúmina tiene su temperatura de coagulación. Al sufrir esta transformación se vuelven insolubles en los disolventes neutros; sólo se disuelven en las lejías alcalinas y en los ácidos minerales diluídos, transformándose en *albuminatos alcalinos* y en *sintonina* (ácidalbúmina) respectivamente. Estos cuerpos se obtienen también calentando las albúminas no coaguladas con el ácido acético o con una lejía alcalina; son insolubles en el agua, no se coagulan por el calor y se precipitan al neutralizar sus disoluciones.

Las substancias albuminoideas se coagulan también por los ácidos minerales, principalmente por el ácido nítrico, y son preci-

pitadas de sus disoluciones por las sales de muchos metales pesados, principalmente por el sulfato de cobre, el cloruro férrico y por una disolución ácida de cloruro mercúrico; actúan, pues, como ácidos débiles, que dan compuestos salinos con los óxidos metálicos.

Se obtienen también combinaciones insolubles con ciertos ácidos débiles, como el tánico, el pícrico y el fosfomolibdico, etcétera; este último precipita completamente las substancias albuminoideas, y con el alcohol y la coagulación por ebullición es uno de los procedimientos más usados para la separación de la albúmina disuelta. Actúan, pues, como ácidos y como bases, lo mismo que sus principales productos de descomposición, los ácidos aminados.

Dan reacciones coloreadas con ciertos reactivos, siendo los principales los siguientes: el *reactivo Millon* (nitrato mercúrico con algo de nitrito), que da en caliente color rojo; el ácido nítrico, que da color amarillo (reacción xantoproteica); dan también la reacción del *biuret*.

1.233. Su constitución y síntesis.—Los trabajos de Fischer nos han dado a conocer la constitución de estas substancias y le han permitido intentar con éxito su síntesis. Para ello las hidroliza con ácido clorhídrico concentrado, ácido sulfúrico al 25 %, o mejor con ácido fluorhídrico. Transforma los productos de la hidrolisis en ésteres, que separa por destilación fraccionada en el vacío; en la mayor parte de los casos sólo ha podido transformar el 70 % de la albúmina en compuestos cristalizados.

Los productos de hidrolisis de las substancias albuminosas pueden agruparse del modo siguiente: 1.°, *ácidos monoaminados monobásicos*, de los que el más sencillo es la *glicocola* (**1118**) y entre los que se cuentan la *alanina*, *valina*, *leucina* (pág. 603) e *isoleucina*, *fenilalanina*, *tirosina*, *serina* y *cistina*; 2.°, *ácidos monoaminados bibásicos*, como el *aspártico* y *glutámico*; 3.°, *ácidos diaminados*, entre los que se hallan la *arginina* y *lisina*; 4.°, *Oxácidos aminados*, como el *caseínico*; 5.°, *Cuerpos de cadena cerrada nitrogenada*, como los siguientes: *histidina*, *prolina*, *oxiprolina* y *triptofano*.

Algunas substancias albuminoideas tienen una constitución bastante sencilla; así la *salmina* y la *clupeina*, que se extraen de los salmones y arenques, dan un 84,3 % y 82,2 % de *arginina*, pero en general dan productos de composición más complejos.

Según Fischer, los ácidos aminados que forman las substancias albuminoideas están unidos en forma de *amidas* del tipo $NH_2CH_2CO\,NHCH_2CO_2H$; y condensando ácidos aminados en la forma indicada ha obtenido cuerpos que presentan muchas analo-

gías con las peptonas naturales, a los que ha dado el nombre de *polipéptidos*.

El polipéptido más complicado que Fischer ha preparado contiene 18 radicales de ácidos aminados; su peso molecular es de 1.213; da todas las reacciones de los albuminoides, y si se hubiese encontrado en la naturaleza se le hubiera considerado sin duda alguna como una proteína.

1231. Clasificación.—Entre las varias clasificaciones de albuminoides que se han propuesto es de gran importancia la de Carracido, por su carácter bioquímico. El cuadro de la misma es el siguiente:

- Albuminoides producidos.....
  - Por evolución progresiva...
    - Protaminas.
    - Proteínas..
      - Histonas.
      - Albúminas.
      - Globulinas.
      - Fibrinas.
    - Proteídos..
      - Glucoproteídos.
      - Fosfoproteídos.
      - Cromoproteídos.
  - Por metamorfosis regresiva.
    - Albumoides.
      - Colágenos.
      - Queratínicas.
    - Polipépidos por hidrolisis.....
      - Acidialbúminas.
      - Alcalialbúminas.
      - Albumosas.
      - Peptonas.

1235. Protaminas.—Compréndense en este grupo, ciertos albuminoides solubles en el agua e insolubles en el alcohol, que se hallan contenidas en los espermatozoos de algunos peces; entre ellas se encuentran la *salmina*; *esturina*, etc.

1.236. Proteínas: Albúmina.—Esta substancia 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 (*ovalbúmina*), en el suero de la sangre (*serina*), en la linfa, en el quilo, en las exudaciones de los hidrópicos (*paralbúmina* y *metalbúbina*), en los quistes, en la leche, en la orina de los albuminúricos, etcétera; ya se ha dicho que los zumos vegetales contienen también albúmina, que por esta razón se llama vegetal. Entre estas diversas variedades existen algunas diferencias bastante notables.

Se conocen dos modificaciones, una soluble, que es normal, y otra insoluble o albúmina coagulada. La primera se presenta amorfa o cristalizada, translúcida, amarillenta; no tiene olor ni sabor; es muy soluble en agua, dando líquidos viscosos; insoluble en alcohol y en éter (la de suero o serina no es precipitada por el éter). Se coagulan por el calor a temperatura comprendida entre 45°-70°.

La albúmina coagulada o insoluble, cuando está húmeda, es opaca,

blanca y elástica; pero si se la deseca forma masas amarillentas y frágiles que se hinchan en el agua y se disuelve en ésta, calentándola con ella a 155° en vasijas cerradas, disolución que no se coagula por el calor; sus disoluciones acuosas desvían a la izquierda el plano de polarización de la luz (—35°,5 la del huevo y —56° la de la sangre).

Si a una disolución de albúmina se la adiciona lejía de potasa o de sosa cáusticas y se agita la mezcla, se produce al poco tiempo una masa semisólida, translúcida y blanda, constituída por un albuminato alcalino, de la que después de bien lavada con agua fría, para separar el exceso de álcali, y disuelta en agua hirviendo que no la coagula, se puede precipitar por el ácido acético la alcalialbúmina formada; la modificación insoluble de la albúmina se disuelve en los álcalis o en sus carbonatos, porque se forman albuminatos. Como se ve, en estas reacciones funciona este cuerpo cual si fuera un ácido débil, uniéndose a las bases para formar *albuminatos*, de los que los alcalinos son solubles y los demás insolubles; el que forma con la cal se endurece mucho, por lo que se utiliza como *mastic* para pegar algunos objetos.

Muchas sales metálicas precipitan a la albúmina de sus disoluciones, formando albuminatos insolubles; es notable el precipitado que forma con el cloruro mercúrico (**746**), porque en su formación se funda el empleo de la albúmina como contraveneno de dicho cuerpo.

Se extrae generalmente de la clara de huevo (*ovalbúmina*), que se coagula a 75°; se la bate mucho para romper la membrana que forma las celdillas en que se halla contenida, filtrando por un lienzo y añadiendo acetato de plomo disuelto, para que se precipite albuminato de plomo; éste se lava y pone en suspensión en agua, descomponiéndole por una corriente de anhídrido carbónico primero y de gas sulfhídrico después, que forma carbonato y sulfuro plúmbicos y dejan la albúmina en disolución; calentando algo esta para que experimente un principio de coagulación, los primeros copos que se forman arrastran consigo el poco sulfuro de plomo que haya quedado retenido, dejando el líquido perfectamente clarificado; se evapora éste a una temperatura que no pase de 40° y queda un residuo de albúmina pura. También se ha obtenido ésta sometiendo a la diálisis algunos de los líquidos que la contienen, como el suero de la sangre (seroalbúmina o serina).

Sirve para clarificar ciertos líquidos turbios, como los vinos; puesto que al coagularse arrastra consigo las substancias que aquéllos tienen en suspensión. Algunas variedades se emplean como alimentos. Se emplea en los aprestos de los colores dedicados a la estampación.

1.237. Globulinas.—Berzelius llamó globulina a una substancia albuminoidea coagulable, que se extrae de los glóbulos de la sangre; en el cristalino existe una substancia análoga. Es parecida a la albúmina por sus propiedades, pero no se coagula completamente hasta los 95°; es insoluble en el agua y soluble en soluciones diluídas de sales neutras y carbonatos alcalinos. Se supone que son la forma que toman los albuminoides para pasar de unos órganos a otros.

Denis ha separado de la sangre del pollo una substancia albuminoidea, que ha designado con el nombre de *globulina*, que obtiene

precipitando la sangre desfibrinada por una disolución de cloruro sódico.

Se conocen también globulinas vegetales.

1.238. Fibrina.—Esta substancia procede de la sangre y de todos aquellos líquidos de la economía que tienen la propiedad de coagularse espontáneamente.

Se presenta en masas de estructura fibrosa, blancas o agrisadas, inodoras e insípidas; elástica cuando está fresca; de aspecto córneo cuando está seca; insoluble en agua, en alcohol y en éter; soluble en el ácido acético y en los álcalis más fácilmente que las otras substancias 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°; la disolución obtenida es algo viscosa, se coagula por la ebullición y los ácidos; se hincha mucho cuando se la pone en agua ligeramente acidulada con ácido clorhídrico, transformándose en una masa gelatinosa, pero sin disolverse. Descompone el agua oxigenada desprendiéndose oxígeno, carácter que sirve para diferenciarla de la albúmina coagulada; a la que se parece por sus caracteres químicos.

La sangre extraída de los vasos, se coagula espontáneamente a los pocos minutos, dividiéndose en dos partes; una líquida amarillenta, que es el *suero*, y otra sólida, que es el *coágulo*, formado por la fibrina más los glóbulos de la sangre aprisionados por ella; lavado el coágulo con agua, alcohol, éter y un ácido mineral para separar los glóbulos, principios solubles, grasas, etc., queda aislada y pura la fibrina. Esta substancia no preexiste formada en la sangre, y para explicar su formación se han ideado varias hipótesis más o menos fundadas; se admite que la coagulación es debida a una fermentación; en virtud de la cual el *fibrinógeno* engendra la fibrina por la acción de un fermento, como se engendran diversas substancias en otras fermentaciones; en la sangre, este fermento le forman los glóbulos blancos en el momento que aquélla se pone en presencia de un cuerpo extraño. Se ha llegado a 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 precipitar el fibrinógeno contenido en cualquier líquido que se halle en condiciones apropiadas para que se verifique la fermentación.

Ciertas sustancias como los cloruros alcalinos, el nitrato potásico, fosfato ácido de sodio, borax, CO_2, álcalis cáusticos y carbonatados, etcétera, impiden o retardan la coagulación de la sangre.

Sangre.—La del hombre y la de los vertebrados superiores es un líquido algo espeso, de color rojo cereza (rojo escarlata la arterial, rojo azulado la venosa), de olor débil particular y sabor ligeramente salado; la densidad de la sangre humana varía entre 1,045 y 1,075; la temperatura de la que circula por las venas oscila entre 31°,02 a 41°,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* o hematíes, en forma de discos aplastados, los *blancos* o *leucocitos*, mayores y menos numerosos, y pequeñas *granulaciones* moleculares), y la parte líquida o *plasma*, que es una disolución de ciertos principios.

Está constituída normalmente por *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 substancias inorgánicas que contiene, son: *agua*, *cloruros de sodio y de potasio*, *sulfatos*, *fosfatos* y *carbonatos alcalinos*, *fosfatos de calcio y de magnesio*, indicios de *sílice*, y además los gases *oxígeno*, *nitrógeno* y *anhidrido carbónico*. De ellos, unos corresponden a los elementos histológicos exclusivamente, como la *hemoglobina* (entre cuyos componentes se halla el hierro), y la *lecitina*, y otros exclusivamente 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 a la vez en los elementos histológicos y en el plasma, como el agua y las sales inorgánicas.

Suelen hallarse anormalmente en la sangre, los ácidos fórmico, acético, butírico, láctico y los de la bilis, la gelatina, la leucina, tirosina y sarkina, los pigmentos biliares y el carbonato amónico; además, accidentalmente, los venenos inorgánicos y orgánicos, incluyendo entre ellos el óxido de carbono.

1.239. Miosina.—Es una substancia albuminoidea que se separa del plasma muscular en las mismas circunstancias en que la fibrina lo hace del plasma sanguíneo; se coagula espontáneamente 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*. Recién coagulada presenta un aspecto parecido a la fibrina, pero siempre es gelatinosa, nunca es fibrosa y toma la forma de copos por la agitación.

Para extraerla de los músculos se les reduce a pulpa que se lava y tritura con sal común en polvo añadiendo la cantidad de agua necesaria para que resulte una disolución de sal al 10 %; se deja en digestión en frío durante algunas horas, se filtra el líquido y añadiendo más cloruro sódico, se precipita la miosina en copos.

1.240. Proteidos: *glucoproteídos:* Hállanse en este grupo de los *proteídos* los cuerpos que constituyen la forma más complicada de la materia orgánica. Los *glucoproteídos* son aquellos que por hidrólisis producen *proteína* y un cuerpo parecido al *glucógeno;* tipo de ellos es la *mucina* que se extrae de las glándulas submaxilares.

1.241. Fosfoproteídos.—Los *fosfoproteídos* o *nucleoalbuminoides* constituyen aquellos cuerpos fosforados que se hallan en el núcleo de las células y por eso se han llamado *nucleínas;* comprende varios subgrupos y entre los más importantes están la *caseína*, *ácidos nucleínicos*, etc.

Caseína.—Existe en la leche de todos los mamíferos, en combinación con la cal; la composición de la caseína varía según la leche de que procede, y se admite que funciona como ácido bibásico. En el reino vegetal se la encuentra *en el gluten* de los cereales (**1034**) y en la substancia nitrogenada llamada *legumina* que existe en las semillas de las leguminosas. También se encuentra una caseína en las *se-*

millas de Soja, y de ellas se extrae, en los países orientales, *la leche y queso vegetales*.

Es sólida, muy parecida a la albúmina coagulada, muy poco soluble en agua, soluble en los álcalis, que es como se halla en la leche, y en los carbonatos y fosfatos alcalinos 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.

Se las extrae de la leche, para lo cual se hierve ésta, adicionándola un ácido diluído, como, por ejemplo, un poco de vinagre, que neutralizando el álcali, haga insoluble la caseína y la precipite o coagule, arrastrando consigo las substancias grasas, formando lo que se llama vulgarmente *requesón* o *caseo;* se exprime bien éste para separarle de la parte líquida y se le redisuelve en agua que contenga un poco de sosa o de carbonato sódico; la disolución se precipita nuevamente por ácido acético diluído, y el precipitado se lava con alcohol y con éter para separar la grasa que aún contenga. A este grupo corresponde la *ovovitelina*, que se extrae de la yema de los huevos, y por los ácidos diluídos o el jugo gástrico se desdobla en *lecitina* (**1111**) también de este grupo, y una substancia albuminoidea.

La caseína más o menos alterada por la fermentación, forma la base de las diferentes clases de queso.

Leche.—Es un líquido emulsivo, opaco, blanco azulado o blanco amarillento, de olor particular no desagradable, de sabor dulce, ligeramente azucarado, su densidad varía entre 1,018 y 1,045. Cuando se le deja en reposo se forma en la superficie una costra amarilla más o menos espesa *(crema)*, constituída por glóbulos de grasa menos densos que el resto del líquido; la reacción de la leche de la mujer es alcalina, alguna vez neutra; la de vaca es con frecuencia ácida.

Como la sangre, está constituída por una parte líquida, que es una disolución de ciertos cuerpos en agua, y por los glóbulos de la leche, que están en suspensión en aquélla, a los cuales debe su color y su opacidad y son corpúsculos microscópicos esferoidales formados por la grasa o *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.

Esta constituída normalmente por *albúmina*, *caseína*, *grasas* (manteca), *lactosa* (azúcar de leche), y últimamente se ha demostrado la *urea* en las de mujer y de vaca; y como substancias inorgánicas, los *cloruros potásico* y *sódico*, *fluoruros metálicos* (indicios), *fosfatos alcalinos*, de *calcio* y de *magnesio*, *carbonatos alcalinos*, *sílice* (indicios), un compuesto de *hierro* (indicios), *anhídrido carbónico* y *nitrógeno*. 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 o es debido a su alteración.

Los ácidos la coagulan cuando se adicionan en cantidad suficiente para neutralizar el álcali combinado con la caseína, precipitando a

ésta, que se redisuelve en un exceso de algunos de ellos, como el acético y el tartárico.

1.212. Comoproteidos.—Hemoglobina *(hematocristalina).*— Es el elemento principal de los glóbulos rojos de la sangre, y a la que deben su color; está contenida en el estroma de aquéllos, pero no en su centro, que siempre es incoloro.

Se presenta en cristales, cuya forma es diferente según 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 más claro cuando secos; con el agua da disoluciones de color rojo; su solubilidad varía en las diferentes especies animales, siendo las más solubles la de la sangre humana, de buey y de cerdo, y la menos la del conejillo de la India; es soluble 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 bencina, en el cloroformo y en el sulfuro de carbono.

Está formada por la combinación de substancias albuminoideas y materias colorantes ferruginosas; ozoniza el oxígeno del aire; el que contienen los cristales de esta substancia está unido muy débilmente con ella y se separa con sólo colocarla en el vacío; la hemoglobina oxigenada se llama *oxi-hemoglobina*, y cuando se la separa aquel gas, tiene la propiedad de absorberle; ciertos gases poseen la propiedad de desalojar el oxígeno de la oxi-hemoglobina ocupando ellos su lugar; tal sucede con el *óxido de carbono*, con el que forma un compuesto soluble en agua. Los agentes reductores, como el ácido sulfhídrico, el sulfuro de amonio, las sales ferrosas, etc., absorben el oxígeno de la oxi-hemoglobina, y esta hemoglobina *reducida* o hemocromógena, da en el espectro una sola faja obscura o de absorción, colocada entre las dos que normalmente presenta la hemoglobina. Descompone el agua oxigenada, y ella se descompone espontáneamente con gran facilidad a la temperatura ordinaria, cuya descomposición la favorecen los ácidos, aun los débiles.

Fig. 143.—Cristales de hemina (*cristales de Teichmann*).

Por la acción del ácido acético y el cloruro sódico forma un compuesto cristalizable (fig. 143), en láminas romboidales características (*cristales de Teichmann*), constituídos por la substancia llamada *hemina* o *clorhidrato de hematina;* son importantes porque su formación sirve para caracterizar la sangre, aunque sea bastante antigua, por medio del microscopio.

Se prepara triturando el coágulo de la sangre con agua, filtrando

y congelando o agitando el todo con éter hasta que se disuelvan los glóbulos; por el reposo del líquido procedente de la congelación o tratamiento por el éter, se deposita un coágulo que retiene todos los glóbulos no disueltos; se le acidula ligeramente con acético, y se añade alcohol; el líquido rojo enfriado a 0° durante algunas horas, da cristales que se recogen, se exprimen y se lavan con alcohol débil y después con agua, a 0°; purificándoles por una nueva cristalización.

1.243.—Albumoides.—Son productos de descomposición de los albuminoides; presentan gran resistencia a la hidrolización y algunos no se peptonizan. 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 *oseína* u *osteína* ($C_{24}H_{40}O_8N_8$) que se aisla tratando los huesos por ácido clorhídrico, para que, disolviéndose las partes minerales, quede la oseína; ésta, hervida con agua, se transforma en gelatina (pág. 439).

1.244. Gelatina.—No preexiste formada en los tejidos; algunos de éstos contienen substancias que se transforman en gelatina, cuya composición es casi idéntica a la de ésta, no conociéndose con exactitud en qué consiste el cambio que experimentan para transformarse en ella cuando se las hierve con agua durante mucho tiempoo a presión superior a la ordinaria.

La gelatina seca se presenta ordinariamente en forma de placas transparentes y sonoras, incolora cuando es pura, de color amarillento y hasta pardo obscuro, según su espesor y las impurezas que la acompañan; es inodora e insípida; en el agua fría se hincha sin disolverse, en la caliente se disuelve y por enfriamiento da una masa de consistencia trémula o 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 excepción del tánico, que forma con ella un compuesto insoluble e imputrescible, propiedad que se utiliza para fabricar los cueros; hervida con ácido sulfúrico diluído se transforma en *leucina* (y en *glicocola* o azúcar de gelatina), que se produce también cuando se funde la gelatina con potasa cáustica.

La gelatina ordinaria (*cola fuerte*) se obtiene sometiendo a la ebullición con agua la materia orgánica de los huesos (*oseína*), 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; puede considerarse como gelatina pura.

Son muy numerosas las aplicaciones que se hacen de esta substancia, sobre todo por su propiedad de adherirse o pegarse fuertemente a las maderas y permitir por tanto la unión de éstas entre sí.

La gelatina obtenida de los cartilagos, que difiere un tanto de la anterior, y que sólo da *leucina* al ser tratada por los ácidos diluídos, se denomina *condrina*.

1.245. Polipéptidos por hidrólisis.—Se da este nombre a los cuerpos que sin perder el carácter de albuminoides se obtienen por la acción del calor, acciones químicas diversas, o fermentos digestivos sobre otros albuminoides más complicados; son capaces por transformaciones bioquímicas de regenerar los albuminoides de los organismos. Como más importantes citaremos la *sintonina* y las *peptonas*.

1.246 Sintonina.—Se da este nombre a una *acidialbúmina*, 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 fibro-as contráctiles. Cuando está húmeda, constituye masas coherentes algo elásticas, muy blancas; se disuelve en agua ligeramente acidulada por ácido clorhídrico, en disoluciones alcalinas poco concentradas, y con mucha facilidad en agua de cal; cuando se la pone en una disolución muy concentrada de carbonato potásico se hincha, haciéndose transparente y gelatinosa, pero no se disuelve.

Para extraerla se pica, finamente, la carne muscular, separada de las partes grasas en lo posible; se lava con mucha agua la pulpa obtenida y se la tritura después con agua acidulada con 1 % de ácido clorhídrico; se filtra el líquido, y neutralizándose por carbonato sódico, se transforma al pronto en una jalea opalescente que se parece a la gelatina recién solidificada; pero después la sintonina se va depositando poco a poco en forma de copos blancos semitranslúcidos.

1.247 Peptonas.—Son los productos que resultan de la transformación de las substancias albuminoideas durante el trabajo de la digestión, sobre todo por la influencia del jugo gástrico. Son solubles en agua e insolubles en el alcohol y en el éter, y difícilmente dializables. Se cree proceden de la hidratación de los albuminoides, porque contienen más hidrógeno que éstos, y algunos cuerpos deshidratantes, como el anhídrido acético, las transforman en verdaderos albuminoides. No son precipitadas de sus disoluciones por el ácido nítrico ni por el ferrocianuro potásico, previa adición del ácido acético, reacciones que las distinguen de aquéllos; precipitan por el tanino, por el ácido pícrico, y con el sulfato cúprico y la potasa dan la reacción del biuret.

Se preparan haciendo digerir a 41° una materia albuminoidea pura, con ácido sulfúrico y tres milésimas de pepsina; cuando aquélla se haya disuelto, se filtra, se neutraliza el ácido sulfúrico con hidrato bárico, se vuelve a filtrar, para separar el sulfato bárico, y el líquido se concentra a temperatura baja hasta consistencia de jarabe y *después se precipita* por alcohol.

1.248. Apéndice: jugos digestivos.—En la digestión de los alimentos intervienen varios líquidos, como la *saliva*, el *jugo gástrico*, la *bilis*, el *jugo pancreático* y el *intestinal*, de los que se dará una idea breve.

Saliva.—Es una mezcla de diferentes secreciones debidas a las glándulas sub-maxilares, sub-linguales, parótidas y a las de la mucosa bucal; tiene viso azulado, es viscosa y su densidad, por término medio, 1,005; da reacción alcalina, excepto en ciertos estados patológicos, que es ácida. Normalmente está constituída por *albúmina*, *mu-*

cina, grasas, sulfocianato potásico y la *ptialina,* y aunque no constantemente, *urea;* además contiene *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 pigmentos biliares, y pasan a ella ciertos medicamentos, como el yodo y los yoduros metálicos, el bromo y los bromuros, el mercurio, etc.

Ptialina.—La *ptialina,* o *diastasa* salival, es nitrogenada, sólida, amorfa, amarillenta, soluble en agua e insoluble en el alcohol; convierte rápidamente a las *féculas* en *azúcar.* Se extrae de la saliva precipitando en su seno fosfato tricálcico, que la arrastra, y de donde se extrae con agua y precipita después con alcohol.

Jugo gástrico.—Es segregado por las glándulas cilíndricas del estómago (1.500 c. c. en veinticuatro horas); cuando está puro es poco espeso, opalescente, casi incoloro, de olor débil particular, sabor salado y ácido, su densidad oscila entre 1,001 y 1,010. Se enturbia algo por la ebullicion y es levogiro. Su reacción es *fuertemente ácida;* transforma las substancias albuminoideas coaguladas en los principios solubles llamados *peptonas.* Contiene *pepsina,* que es el fermento gástrico propiamente dicho, *quimosina,* diastasa que caseifica la leche; y una *lipasa* que desdobla las grasas; *ácido clorhídrico* y *cloruros de amonio, calcio, magnesio* y *ferroso;* pequeñas cantidades de *fosfatos ácidos de calcio* y *magnésico;* ácidos *láctico, butírico* y aun *acético* libres (de origen bacteriano). En ciertos estados patológicos contiene *urea, ácidos* y *pigmentos de la bilis, carbonato amónico* y un elemento organizado (*sarcina ventriculi*).

Pepsina.—La *pepsina* es una substancia nitrogenada, amorfa, de color blanco agrisado, soluble en agua y en los ácidos diluídos, que parece producirse por la acción del ácido clorhídrico diluído sobre una *prodiastasa* inactiva (la *propepsina*), que segrega la mucosa estomacal; sus disoluciones acidiuladas tienen gran poder digestivo para las substancias albuminoideas, a las que *hidroliza* y pone en condiciones de un desdoblamiento ulterior avanzado. 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 gas sulfhídrico, se filtra para separar el sulfuro de mercurio y se evapora el líquido hasta sequedad a temperatura poco elevada.

Bilis.—Esta substancia, segregada por el hígado, es líquido, viscosa, de color amarillo verdoso en el hombre, verde pardo en el buey y verde esmeralda en las aves, de olor desagradable, sabor muy amargo y persistente, su densidad está comprendida entre 1,026 y 1,032, se disuelve en agua, a la que da viscosidad, el calor la coagula; recién extraída tiene reacción neutra o débilmente alcalina, se altera pronto en el aire desprendiendo olor fétido y con los ácidos da mucho precipitado.

Se hallan en la bilis de los diferentes animales gran número de substancias orgánicas como los *ácidos taurocólico* y *glicocólico,* en estado de sales potásicas o sódicas *colesterina, colina* (**1111**), *glicéri-*

dos de los ácidos palmítico y oleico, 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 otros de manganeso y sílice*; como substancias no constantes, pueden citarse la *glucosa* y la *albúmina*, y como productos de la descomposición de los compuestos normales, los *ácidos colálico* y *coloídico*, la *taurina*, la *disilina* y el *amoníaco*; en ciertas enfermedades se hallan en ella *urea*, *ácido láctico*, *lecitina*, *tirosina*, *sangre*, *pus*, etc.

Los *pigmentos biliares* o materias colorantes de la bilis, son; la *bilirubina* (colipirrina, bilifulvina, etc.), de color amarillo anaranjado y la *biliverdina*, de color verde; en los cálculos biliares se han hallado la *bilifuscina* y la *biliprasina*, de color verde obscuro, casi negro.

Jugo pancreático.—Es un líquido segregado por la glándula páncreas, casi diáfano, algo viscoso, incoloro, 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 la *albúmina*, *leucina*, *tirosina*, *grasas*, *jabones* y varios fermentos, de los cuales tres son los más importantes; el uno *(amylasa)*, transforma a las féculas en azúcar; otro *(tripsina)* a las substancias albuminoideas en peptonas, y el tercero *(lipasa)*. la *Steapsina*, que saponifica a las grasas; como substancias inorgánicas: *agua, cloruro sódico sulfatos alcalinos, fosfatos alcalinos, cálcico, magnésico y de hierro* (indicios) y *carbonatos sódico* y *cálcico*.

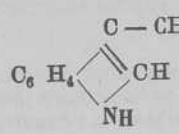
Jugo intestinal.—Es el segregado por las glándulas de Lieber Kuhn y de Brunner. Su estudio químico está muy incompleto, por la dificultad de extraerle perfectamente puro; tal como se le extrae, es líquido transparente y muy flúido, de color amarillento, su densidad 1,010 y su reacción es muy alcalina; el alcohol le coagula, y también el calor, si se le acidula previamente. Contiene albúmina, carbonatos alcalinos, cloruro sódico, leucocitos en suspensión y varias diastasas; interviene en la digestión de los proteicos por la *enterokinasa*, *erepsina* y *arginasa:* en la de los *núcleo-proteidos* por una *nucleasa;* en la de las grasas por una *lipasa* y en la de los hidratos de carbono por una *invertina*, una *maltasa* y una *lactasa*.

1.219. Secreciones internas.—A más de los jugos digestivos de que acaba de darse idea, el organismo animal dispone de substancias con que regular armónicamente por *vía química*, el funcionamiento de sus diversos órganos, papel que antes se asignaba sólo al sistema nervioso. Estos agentes, según las doctrinas de Cl. Bernard y Brown-Sequard, son las *secreciones internas* elaboradas por el bazo, cuerpo tiroides, cápsulas suprarenales, ganglios linfáticos, etc., y en ellas hay que distinguir, 1.° *substancias nutritivas* como la glucosa que segrega el hígado, las grasas y proteicos reconstruídos en la mucosa intestinal, etc.; 2.° *harmozonas* (yo dirijo) o sustancias reguladoras de las funciones o procesos químicos, cuya naturaleza no es aún bien conocida, como las segregadas por la glándula intersticial del testícu-

lo, tiroides, hipófisis, timo, etc., que ejercen su influencia sobre el desarrollo de los caracteres sexuales secundarios, el desarrollo del tejido óseo, el crecimiento de los miembros, etc.: 3.° *hormonas* (yo excito) también de naturaleza desconocida, que provocan determinadas reacciones, como el agente segregado por el bazo qua activa a la tripsina pancreática, el segregado por el tiroides, que activa los cambios nitrogenados y respiratorios, la *adrenalina* que actúa sobre la circulación, etc.; 4.° *parahormonas*, que son productos de excreción que actúan como excitantes, como el CO_2 que aumenta la actividad respiratoria, la urea que activa la secreción urinaria, etc.

1.250. Alimentación sintética.—Los recientes progresos realizados en la síntesis de los albuminoides, han hecho pensar en la posibilidad de llegar a realizar la *alimentación artificial*, a base de proteínas, hidratos de carbono, grasas puras y las sales minerales necesarias, capaces de suministrar los materiales y la energía precisos para subvenir a los cambios materiales y energéticos del organismo animal; el problema de gran interés, para el establecimiento de raciones alimenticias *suficientes*, siempre importantes, pero mucho más si se trata de sostener grandes núcleos de población, ejércitos, masas obreras, países bloqueados, etc., ha sido objeto de estudios muy minuciosos por parte de muy diversos experimentadores.

Como resultado de estos experimentos, se ha deducido que dos de los amino ácidos (**1233**) el *triptofano*



y la *tirosina* $OH - C_6H_4 - CH_2 - CH \cdot NH_2 - COOH$, sobre todo el primero, son *indispensables* para el *sostenimiento* del organismo; en tanto que su *crecimiento*, *no es posible* sin otro de ellos, la *lisina* $CH_2NH_2 - (CH_2)_3 - CH \cdot NH_2 - COOH$ (1). Pero además, con un alimento sintético, no ha sido posible mantener vivos a los animales más de algunas semanas; es preciso para que los alimentos puedan llenar debidamente las funciones de nutrición, que posean lo que *Funk* en 1910 denominó *vitaminas*, o sea unas substancias complejas, de carácter químico desconocido, pero cuya existencia está perfectamente demostrada, que según unos actúan como *catalizadores diastásicos*, y según otros como las *hormonas* de las secreciones internas.

---

(1) El contenido en *lisina* de diversas substancias proteicas es el siguiente: Lactalbúmina 8.10; caseína (vaca) 1.61; carne muscular de buey 7.59; vitalina de yema de huevo 4.81; ovalbúmina 3 76; legúmina (guisante) 4.98; faseolina (judías) 4.58; glútelina (maíz) 2.93; (trigo) 1.92 Al recobrar Francia en 1918 la ciudad de Lille, ocupada por sus enemigos desde 1914, los niños de 14 años parecía que tenían 10 u 11 debido no a insuficiencia de ración alimenticia total, sino a insuficiencia de ésta en *lisina* por haber sido su alimentación casi exclusivamente vegetal a base de pan.

La falta de vitaminas conduce a la enfermedad y a la muerte; el *beriberi*, enfermedad de los pueblos que como el Japón y Filipinas se alimentan principalmente con arroz descascarillado, es debida a la falta de la vitamina existente en el salvado de arroz cuya fórmula es $C_{17}H_{20}N_2O_7$; igual origen *avitaminósico* tiene el *escorbuto* de que son víctimas los exploradores polares que solo comen conservas, carnes secas y galleta. La *lucha con el microbio* que ha conducido a la esterilización por el calor de tantos alimentos, adolece del inconveniente grave, de que si destruye los gérmenes patógenos, destruye igualmente las *vitaminas* que se hallan abundantes en las legumbres frescas, patatas, frutas, etc., así como en la corteza de muchas semillas (pág. 681). Según parece existen dos clases de vitaminas; las que constituyen el *factor* A de crecimiento, soluble en las grasas y en la leche y acompaña a la manteca, y el factor B, soluble en agua y alcohol y acompaña a la lactosa de la leche; ambos son indispensables para el desarrollo completo del animal.

CUARTA PARTE

QUÍMICA ANALÍTICA

GENERALIDADES

1.251. Su objeto y división.—Según ya se ha indicado en otro lugar (**7**), la Química analítica tiene por objeto, *determinar la naturaleza química* de una substancia, mediante el examen metódico y cuidadoso de sus propiedades, puestas de manifiesto por medio de operaciones y reacciones adecuadas (1). Puede ser *cualitativa* y *cuantitativa*, según que pretenda revelar solamente cuáles son los elementos constituyentes de un cuerpo, o se extienda también a las proporciones en que se hallan aquéllos o sus agrupaciones estables.

Desde un punto de vista puramente didáctico puede ser también *general* y *especial*, según que se ocupe de metodos y técnica que puedan aplicarse a un gran número de substancias, o sólo a un grupo determinado de éstas; pedagógicamente hablando, la química inorgánica se presta mejor al aprendizaje de los métodos generales de análisis, que la orgánica; ciertos modos de análisis orgánico (**916**), que se expondrán más adelante, poseen, no obstante, dentro de esta parte de la química, una completa generalidad.

1.252. Métodos empleados en análisis.—Cuantas operaciones o procedimientos físicos o químicos permitan adquirir el conocimiento de los caracteres de los cuerpos, son aplicables al análisis químico (2); entre los físicos, puede citarse el *micrográfi-*

---

(1) La índole de esta obra, no permite dar a esta parte de la química otra extensión que la correspondiente a unas *nociones* que sirvan de iniciación, las que deberán en caso necesario ampliarse en tratados especiales.

(2) Cuando una persona toma en la palma de la mano una moneda de plata procurando darse cuenta de su peso, y lanzándola violentamente y de plano sobre un tablero percibe su especial sonoridad, efectúa un verdadero análisis químico, pues trata de comparar del modo más elemental posible, peso y sonoridad, con las que corresponden a una cierta aleación metálica (moneda de ley) que le son bien conocidos y cuyo conjunto es *característico* de aquella.

co, espectroscópico, electrolítico, densimétrico, polarimétrico, etc.; cuyas denominaciones dan idea de lo que son; y entre los puramente químicos, los hay de dos órdenes: unos llamados de *vía seca*, en los que se utiliza casi exclusivamente la acción del calor sobre los cuerpos sólidos o las mezclas de éstos con ciertos reactivos igualmente sólidos, y otros denominados de *vía húmeda*, en los que se opera con substancias líquidas o en disolución.

En la práctica se utiliza, como se verá más adelante, un conjunto de operaciones que participan de todos estos métodos.

1.253. Reactivos y reacciones: Sus clases.—Se denominan *reactivos*, ciertas substancias cuyas propiedades químicas y su manera de actuar sobre determinados cuerpos son perfectamente conocidas, las cuales se ponen en contacto con los cuerpos a analizar, para provocar ciertas transformaciones que se denominan *reacciones*.

Los *reactivos* pueden ser *generales*, que actúan de modo parecido con cierto número de cuerpos, los cuales pueden ser agrupados por esta razón; *especiales*, si sólo sirven para caracterizar cuerpos determinados dentro de cada grupo; *característicos* o *específicos*, si determinan de un modo indudable un cierto cuerpo y sólo aquél; *sensibles*, cuando permiten reconocer cantidades mínimas de substancia. Esta clasificación dista mucho de ser absoluta, pues a muchos reactivos pueden aplicarse simultáneamente dos o más de las denominaciones citadas.

Las *reacciones*, pueden ser de *coloración*, si el fenómeno producido es la aparición de un color; de *precipitación*, si se trata de la formación de un cuerpo insoluble; de *oxidación*, cuando se produce en ella un cuerpo más oxidado, o en general de *mayor valencia electrolítica* (pág. 41); de *reducción*, si da origen a un compuesto menos oxigenado o de menor valencia, etc.

1.254. Operaciones y utensilios.—Las operaciones que más frecuentemente se practican en análisis, y los utensilios que en ellas se emplean, son como sigue:

Toma de muestras: pulverización.—Debe hacerse de modo que la pequeña porción sobre que se opera, tengan idéntica composición que la de la masa total que se pretende estudiar; se obtiene *dividiendo* progresivamente la materia, según su naturaleza, en morteros de *porcelana*, *hierro*, *acero* (mortero de Abich), o en *molinos* especiales, llegando a obtenerse polvo impalpable en morteros de *ágata* y mezclando convenientemente las porciones pulverizadas de las diversas zonas más diferentes de la sustancia-problema, de modo que resulte lo que se denomina una *muestra-media*.

Tamización.—Debe practicarse mediante tamices de mallas

de metal o seda de finura creciente, como complemento de la pulverización, pasando de nuevo al mortero las porciones que no pasen por el tamiz.

Disolución.—Se practica generalmente con ayuda del calor, ya en *tubos de ensayo* calentados en quemadores de gas Bunsen, en lámparas de alcohol o de gasolina, ya en *vasos de precipitar, matraces esféricos* o *cónicos, cápsulas de percelana*, etc, calentadas directamente en *baño de arena, de limaduras de hierro, baño maría*, o por intermedio de una *tela metálica, cartón de amianto, placa de hierro*, etc.

Precipitación.—Generalmente se practica, para caracterizar un cuerpo o para efectuar la separación entre varios; se realiza en *tubos de ensayo, matraces de formas diversas, vasos de precipitar*, de paredes gruesas (en frío) o de paredes finas (en caliente), etc., según los casos.

Los tubos de ensayo tienen, por término medio, una capacidad de 20 c. c., deben ser de paredes delgadas y soportar el calor de una llama de gas Bunsen; tanto estos tubos como los matraces. vasos para calentar, etc., es muy conveniente que sean de vidrio de Jena (pág. 441), que permite cambios bruscos de 200° de temperatura sin romperse.

Filtración.—Se verifica en *filtros* de papel sin cola, previamente lavado con ácidos clorhídrico y fluorhídrico; los empleados en cuantitativa, deben ser de cenizas conocidas. Los filtros pueden doblarse sin pliegues o con ellos, y se colocan en *embudos* de cristal de pico *tallado en bisel*, cuya sección meridiana posea un ángulo de 60°. Los filtros se colocan en el embudo de modo que el borde de este exceda en algunos milímetros al de aquellos. A veces es preciso auxiliar la filtración mediante *succión*, y entonces el filtro debe estar *perfectamente* adherido a las paredes del embudo, el vértice de filtro *debe estar reforzado* con un pequeño cono de papel pergamino, y el embudo debe colocarse mediante un tapón que cierre bien, en el cuello de una vasija cónica, que lateralmente comunique con una *trompa de agua*.

Lavado de precipitados.—Es esta una operación importantísima, cuyo objeto es sustraer, mediante el agua destilada, a un precipitado, aquellas substancias solubles y extrañas que lo impregnan; puede hacerse *por contacto y decantación*, agitando el precipitado con agua en el mismo vaso, en que se ha producido, dejando reposar después el conjunto, y vertiendo *el líquido claro* sobre un filtro, *apoyando una varilla* de vidrio en el borde del vaso (engrasado ligeramente si es menester) e inclinándolo de modo que el líquido resbale por la varilla y caiga dentro del embudo; puede hacerse también el lavado sobre el filtro, para lo cual

es preciso utilizar un *frasco lavador* formado por un matraz esférico de fondo plano, cuyo tapón va atravesado por dos tubos de vidrio; uno que llega al fondo del matraz, está doblado en *ángulo agudo* al salir de aquél, terminando la rama doblada (que debe ser de unos cinco centímetros de larga como máximo) en punta afilada o en orificio capilar; otro que no debe hacer sino rebasar interiormente el tapón, está doblado en *ángulo obtuso*, de modo que parezca prolongación del extremo afilado del primero, y debe tener en este trozo una longitud parecida a aquél; soplando por esta última rama, saldrá el agua destilada contenida en el frasco, cen cierta fuerza y podrá ser dirigida a donde convenga, procurando reunir todo el precipitado hacia el fondo del filtro, haciendo girar convenientemente el embudo mientras el lavado.

A veces al lavar, ocurre que, el líquido *salga turbio* sin que el filtro se haya roto: esto puede ser debido a la naturaleza *coloidal* del precipitado, que si es un *gel* (pág. 10) reversible, pasa a *sol* en cuanto la loción se lleva los iones floculantes, tomando de nuevo la forma *gel* al llegar al vaso donde se recoge el líquido filtrado: en estos casos hay que añadir al agua de loción un electrolito conveniente que suele ser una sal amónica.

Evaporación.—Tiene por objeto concentrar una disolución o eliminar un exceso de ácido volátil; se ejecuta bajo una chimenea, en *cápsulas* como las disoluciones, y a veces en baño de maría.

Desecación.—Se practica para quitar a los precipitados o a substancias diversas el agua interpuesta que posean; puede hacerse colocando los embudos con los filtros en estufas especiales de aire caliente cuya temperatura se regule de modo que no pase de 110°; el enfriamiento de estas substancias y aun su misma desecación en muchos casos, puede conseguirse, colocándolas en el interior de vasijas de cierre hermético, donde hay *ácido sulfúrico concentrado* (desecadores), y en cuyo interior puede a veces hacerse un ligero vacío mediante la trompa; la desecación en casos de análisis cuantitativa debe prolongarse hasta que pesada dos veces la sustancia, con un cierto intervalo de tiempo, no experimente en su peso, ninguna variación.

Incineración.—Tiene por objeto la destrucción de las materias orgánicas bajo la acción conjunta del oxígeno del aire y una temperatura adecuada; se practica generalmente en vasijas planas de porcelana o platino y hornos de mufla o bien en crisoles inclinados sobre la llama del soplete, cuando se trata de incinerar los filtros que contienen los precipitados.

Calcinación.—Tiene por objeto expulsar todas las materias volátiles contenidas en un cuerpo sólido; precede siempre, a la pesada en análisis cuantitativa cuando su empleo es pertinente, y

puede hacerse en *vasijas*, *crisoles* o *cápsulas de porcelana* o *platino*, bajo la acción directa de la llama de mecheros especiales o *sopletes*, que deben permitir llevar a aquéllos, a la temperatura del rojo vivo.

Disgregación.—Llámase así a la operación en virtud de la cual una substancia *insoluble* se transforma mediante la acción de ciertos reactivos sólidos y el calor, en otra u otras *solubles*, que contieen los elementos de la primera; los reactivos más empleados con este fin, y que mezclados con las diversas substancias se someten *a la fusión* en crisoles de *porcelana*, *platino*, *plata*, etc., según los casos, son los siguientes: carbonatos alcalinos (sódico y potásico o su mezcla), (fusión alcalina); los anteriores más azufre (fusión sulfurante); los mismos más nitrato potásico (fusión oxidante); cianuro potásico y potasa o sosa cáusticas, (fusión reductora); bisulfatos alcalinos (fusión ácida). En estas operaciones se procurará evitar el uso del platino, siempre que se empleen o puedan producirse álcalis cáusticos, halógenos libres, y en general, metales o metaloides libres; incluso las pinzas para tocar estos crisoles a la temperatura del rojo, deben ser con extremidades de platino; siempre que se hayan de utilizar álcalis cáusticos, convendrá emplear crisoles de plata, como en la preparación de aquéllos.

ANÁLISIS INORGÁNICO CUALITATIVO

1.255. Método general de análisis.—El empleo racional y sistematizado de las operaciones y reacciones químicas, de modo que consigan una separación real o una distinción neta de los diversos cuerpos entre sí, y permitan deducir conclusiones precisas respecto de su presencia o ausencia constituye lo que se denomina *método general analítico*.

Este método comprende: en primer lugar, un conjunto de operaciones químicas y físicoquímicas, de las denominadas de *vía seca*, cuya práctica, realizada con carácter preliminar conduce en muchas de ellas, en pocos minutos y con escasísima substancia a obtener datos preciosos y en algunos *casos definitivos*, respecto de la presencia o ausencia de determinados cuerpos; en segundo lugar, comprende las operaciones necesarias para conseguir *la disolución* del cuerpo objeto de estudio, supuesto que se trate de un sólido, ya que el análisis de las disoluciones, y muy particularmente *de los electrolitos* constituye la parte más adelantada de la química analítica: en tercer lugar, conseguida aquélla, el método tiende a la investigación sistemática por *vía húmeda* de los

cationes por una parte, y de los *aniones* por otra, que existieran en la disolución obtenida, sin que, salvo casos excepcionales, puedan darse reglas generales que permitan deducir la asociación preexistente de los iones encontrados.

1.256. Ensayos preliminares de vía seca.—Estos ensayos se practican con la substancia sólida, y en caso de una disolución, con el residuo seco de evaporar una porción de la misma a sequedad, a *baño de maría* precisamente, para evitar que una elevación imprevista de temperatura determine una posible alteración de la sustancia seca.

Los más importantes de entre los varios que suelen practicarse, son los siguientes:

1.° Sobre la lámina de platino.
2.° En tubo cerrado por un extremo.
3.° En tubo abierto por los dos extremos.
4.° Sobre el carbón con el soplete.
5.° Coloración de la llama y análisis espectral.
6.° Perlas de borax y sal de fósforo.
7.° Acción del ácido sulfúrico concentrado.

Expondremos a continuación el modo de practicar cada ensayo, así como los principales fenómenos que pueden percibirse en ellos y las consecuencias que de los mismos se pueden deducir.

1.257. Ensayo sobre la lámina de platino.—Se practica colocando sobre una espátula de dicho metal uno o dos centigramos (cinco centigramos abultan en la mayoría de los casos, próximamente lo que un guisante), de la sustancia seca, y calentando, primero ligeramente en lo alto de la llama Bunsen, y después gradualmente hasta el rojo; se observará así, si la substancia es

a) *Orgánica* (combustión, carbonización y combustión final del residuo carbonoso).
b) *Orgánica y mineral* (los mismos fenómenos anteriores, pero dejando cenizas blancas, grises, amarillas, rosadas o negras).
c) *Volátil* (desprendimiento de humos, cuya intensidad y olor deberán anotarse).
d) *Volátil parcialmente* (humos blancos o coloreados con residuo evidente).
e) *Fusible o no*, o en parte fusible y en parte no: el fenómeno se percibe bien, y si cuando la materia está fundida se le añade un poco de carbón y *deflagra* vivamente, se deducirá la presencia de *cloratos*, *nitratos* o *yodatos*.

1.258. Ensayo en tubo cerrado y abierto.—Se entiende por lo primero un tubito de vidrio poco fusible de unos 10 cm. de largo por medio de ancho, cerrado y ensanchado ligera-

mente, en uno de sus extremos; un poco de la substancia seca se coloca (mediante un tubo de papel para que no manche las paredes) en el ensanchamiento y quitando el papel, manteniendo el tubo horizontal, se calienta primero moderadamente y luego poco a poco hasta el rojo; en este ensayo la *acción del aire* sobre la sustancia es *mínima* o *nula* y pueden percibirse, a) *desarrollo del vapor acuoso;* b) *desarrollo de gases o vapores no condensables;* c) *formación de sublimado;* d) *alteraciones diversas de la substancia.*

El ensayo en tubo abierto, se practica en un tubo algo más largo que el anterior encorvado, en ángulo obtuso, de lados desiguales, con el más corto horizontal, el más largo hacia arriba y la substancia seca cerca de la curvatura; al calentar aquella, se produce un *tiro de chimenea* y la substancia se calienta en corriente de aire cuya acción, al revés que en el caso anterior, es *máxima;* pueden observarse igualmente, a) *desprendimiento de gases*; b) *depósitos sublimados.*

El detalle de las más importantes observaciones y conclusiones que estos ensayos permiten, es el siguiente:

Tubo cerrado:

a) *Desarrollo de vapor acuoso:* Se condensa en gotitas en la parte fría del tubo; se examina con el papel tornasol, si son de reacción ácida, alcalina (ácidos volátiles o amoníaco, respectivamente) o neutra (agua de cristalización, descomposición o higroscópica).

b) *Desarrollo de gases y vapores no condensables* (en los límites del experimento).

GAS QUE SE DESPRENDE:	ORIGEN PROBABLE
Oxígeno; recognoscible fácilmente por reavivar la combustión de cuerpos semiencendidos	Peróxidos, nitratos, cloratos, bromatos, yodatos.
anhidrido carbónico; enturbia el agua de cal o de barita	Algunos carbonatos y oxalatos, o reducción por el C de óxidos metálicos, salvo los alcalinos.
óxido de carbono; arde con llama azul	Algunos formiatos y oxalatos.
anhidrido sulfuroso; olor acre *sui géneris*	Sulfuros y otros compuestos sulfurados.
vapores nitrosos; color amarillo rutilante; olor sofocante	Nitritos o nitratos de metales pesados; especialmente de Pb.
cianógeno; arde con llama purpúrea; olor de almendras amargas	Algunos cianuros, especialmente de Ag y Hg.

fluorhídrico; corroe el vidrio.....	Algunos fluoruros.
amoníaco; olor característico, azulea el rojo de tornasol húmedo.....	Sales amoniacales; sustancias orgánicas nitrogenadas, mezcladas con cal o sosa.
cloro, bromo, yodo; recognoscibles por sus caracteres físicos y organolépticos.	Ciertos bromuros o yoduros o mezclas de sales halógenas con bisulfatos u oxidantes

c) *Formación de sublimados*:

No coloreados (blancos)...	Se funden antes de volatilizarse.....	Cristaliza en agujas..	$= Cl_2Hg$.
		Agujas brillantes y líquido amarillo en caliente	$= Sb_2O_3$
		Cristalino: líquido amarillo en caliente....	$= Cl_2Pb$
	No se funden antes de volatilizarse.....	Agujas amarillas en caliente	$= Cl_2H_{12}$
		Octaedros transparentes.....	$= As_2O_3$
		Cristalino de olor amoniacal.....	$= ClNH_4$
Coloreados....	Negro metálico especular.....	En gotitas que se reunen al frotarlas y sin olor..	Compuestos oxigenados de Hg y amalgamas.
		Estructura densa y olor aliáceo.....	Arsénico y ciertos arseniuros metálicos.
	Sin aspecto metálico..	Amarillo en frío y líquido rojo en caliente.....	Azufre libre o de polisulfuros; piritas.
		Rojo oscuro en frío; rojo vivo por pulverización.	$= S\,Hg$
		Amarillo rojo en frío, más oscuro en caliente.....	= Sulfuros de arsénico.
		Amarillo que se vuelve rojo por frotamiento ..	$= I_2\,Hg$
		Negro, se forma lentamente a alta temperatura	$= S_3Sb_2$

d) *Alteraciones diversas.*

Carbonización; con desarrollo de productos empireumáticos ácidos o alcalinos .	Compuestos orgánicos y organizados de origen vegetal o animal.
Fosforescencia; visible en la oscuridad..	Oxidos alcalino térreos, de cinc y estaño.
Decrepitación; ruido especial con proyección de sustancia el exterior del tubo.	Cloruros alcalinos; galena: muchos minerales.

Tubo abierto:

Desprenden gases con olor:	**Forman sublimado:**
De SO_2: S, sulfuros, hiposulfitos. Aliáceo; As y arseniuros. Amoniacal; sales amónicas.	Metálico: compuestos de As y Hg. blanco: arseniuros, antimoniuros y sales amónicas.

El sulfuro negro de plomo, pasa a sulfato blanco.

Cuando en tubo cerrado se ha creído observar alguno de los sublimados correspondientes al As o al Hg, pero ha resultado dudoso, se repite aquél, mezclando previamente la substancia con CO_3Na_2 o con una mezcla de esta sal y *cianuro potásico;* en estas condiciones As y Hg quedarán *libres, cualesquiera que sea el compuesto* de que formen parte, y originarán sublimados negros especulares bien netos e inconfundibles. En las mismas condiciones las sales amónicas desprenderán francamente su amoníaco.

También puede realizarse el ensayo en tubo cerrado, mezclando previamente la substancia seca con un poco de *magnesio metálico en polvo*, calentando hasta el rojo, para que este metal provoque una fuerte reducción (debe hacerse con precaución dirigiendo el tubo hacia donde no pueda causar daño) y sumergiendo el tubo enrojecido en agua ligeramente acidulada: se rompe el tubo y se observará un fuerte olor a *sulfhídrico*, si en la substancia primitiva había *sulfatos;* o a *fosfuro de hidrógeno* si habia *fosfatos.*

1.259. Ensayo sobre carbón con el soplete. — Para practicar este ensayo, se horada en un carbón vegetal bien compacto, o en un conglomerado artificial, una pequeña cavidad; en ella se coloca la substancia, sola o mezclada con un fundente o reductor, carbonato sódico y algo de cianuro potásico, por ejemplo; se dirige sobre la substancia el dardo del soplete, primero el fuego fundente y luego el de *reducción* (pág. 219).

En estas circunstancias, puede observarse que la substancia si está sola,

Funde fácilmente: sales alcalinas y alcalino térreas.
Decrepita: Cloruros u otras sales.
Deflagra o *detona*: cloratos, nitratos, permanganatos, etc.
Se hincha: boratos, alumbre.
Arde: carbón, azufre.
Deja un residuo blanco brillante: sales alcalino térreas, de Mg, Al, Zn, etc.
Desprende gases: (véase ensayo en tubo cerrado *b*).
Deja un residuo metálico: (véase a continuación).

Si la substancia estaba mezclada con la *sosa* y el reductor, es fácil llegar a obtener un residuo metálico en el centro de la oquedad, rodeado o no de una *aureola* en la parte fría del carbón formada por *óxidos* del metal o metales encontrados; en este caso puede observarse:

a) **Un metal** *sin aureola.*

FUSIBLE			INFUSIBLE		
Amarillo	Rojo	Blanco	Blanco	EN POLVO GRIS	
(maleable)	(negro por oxidación).	(inoxidable).	(inoxidable.)	Magnético.	No magnético.
Oro.	*Cobre.*	*Plata.*	*Platino.*	Fe, Co, Ni	W. Mo.

b) **Metal blanco fusible** *con aureola.*

AMARILLA		BLANCA	
En frío de color de limón; (metal agrio.)	En frío pálida (Metal maleable.)	Ligeramente azulada (metal agrio).	Amarilla en caliente.
Bi	*Pb*	*Sb*	*Sn*

c) *Aureola* **sin metal.**

DE COLOR		BLANCA		
Irisada.	Gris (mal olor).	Muy volátil. (olor aliáceo).	Amarilla en caliente. (metal agrio).	Falsas aureolas que no corresponden al resto del cuadro; cenizas, compuestos varios, etcétera.
Cd	*Se*	*As*	*Zn*	

d) Los sulfatos se reducen a sulfuros, y colocada su masa con una gota da agua sobre una moneda de plata produce en ésta una *mancha negra* (reacción del hepar).

1.260. Coloración de la llama.—Se utiliza para este ensayo una llama incolora como la del gas en un quemador Bunsen, la oxidante del soplete o la del alcohol o gasolina en corriente de aire; se toma un hilo de platino, que ni solo ni introducido varias veces en ClH concentrado, y llevado después a la llama le comunique color; se procura adherir a dicho hilo una pequeña porción de la substancia a ensayar, y bien así sola o humedecida con ClH se introduce en la llama en dirección al cono azul que forma la entrada del aire, acabando por colocarla en el vértice del mismo, o entre dicho cono y la zona externa; a veces conviene tener algún tiempo la substancia en el fuego de reducción (los sulfatos pasan a sulfuros) y luego humedecerla con ClH (los sulfuros se convierten en cloruros, más volátiles). Los principales colores que pueden observarse son:

Amarillo = comp. de sodio; *naranjado* = comp. de calcio; *carmín* = c. de litio y estroncio; *violeta* = c. de potasio; *verde* = ácido bórico (la sal con SO_4H_2) o fosfórico, comp. oxigenados o yodurados de cobre; *verde* amarillento = c. de bario; *azul* = comp. de cobre, plomo, arsénico o antimonio.

En casos de mezcla unos colores enmascaran a otros; así el amarillo intenso del sodio, impide ver el violeta débil del potasio, y entonces puede observarse la llama a través de filtros de color (un vidrio azul de cobalto impide el paso de los rayos amarillos

pero no el de los violados), pero lo más seguro es recurrir al análisis espectral.

1.261. Idea del análisis espectral.—El espectro que se obtiene descomponiendo los rayos solares por medio de un prisma, no es continuo; ya Fraunhofer descubrió en él numerosas rayas obscuras (pasan de 3.000) que llevan su nombre. Si el foco luminoso es un cuerpo sólido calentado al rojo blanco (luz Drumond), emite todas las radiaciones posibles y su espectro es continuo; pero si es un gas incandescente, como las llamas del gas del alumbrado, la chispa de inducción, el arco voltaico, etc., aparecen en aquél una serie de *rayas coloreadas* muy diferentes (*espectros de emisión*), que coinciden con algunas rayas de Fraunhofer; introduciendo en dichas llamas los diferentes cuerpos simples o algunos de sus compuestos que volatilizándose y disociándose le dejen en libertad, dan para cada uno de ellos unas o más rayas o bandas coloreadas, que son las mismas siempre en número y posición, constituyendo un carácter del cuerpo.

Bunsen y Kirchooff (1860), fundándose en lo anterior, idearon un procedimiento de análisis química, denominado *análisis espectral* o *espectroscópico*, de grandísima importancia, no sólo por su sensibilidad, que supera mucho a la de otros procedimientos de análisis (basta una *tresmillonésima de miligramo* de cloruro sódico para hacer aparecer en el espectro de una llama la raya amarilla característica del sodio), sino porque ha motivado el descubrimiento de algunos metales (*cesio, rubidio; talio, indio, galio, helio*), debido a haberse observado en el examen espectroscópico de algunos minerales, y de otras substancias, rayas que no correspondían a las de ningún elemento conocido, y que se dujo lógicamente debían corresponder a cuerpos no conocidos aún: deducción confirmada después por la práctica.

No es sólo importante el análisis espectral bajo el punto de vista químico: lo es además bajo el punto de vista astronómico, puesto que ha permitido demostrar que en la fotosfera del sol y de las estrellas fijas existen en estado de gases y vapores incandescentes, *los mismos elementos* químicos que en nuestro planeta, pues aun el *helio*, observado primeramente en el espectro solar, fué hallado más tarde en materiales terrestres.

El aparato ideado por Bunsen y Kirchooff para las investigaciones espectroscópicas, es el que representa la fig. 144; que ha sido objeto de bastantes modificaciones. Consta de una plataforma, sostenida por una columna, sobre la que hay dispuesto un prisma (o varios) de flin-glass y tres tubos, uno llamado colimador, provisto en uno de sus extremos de una ranura formada por dos láminas de acero, que puede ensancharse o estrecharse a voluntad, y delante de la cual se coloca el mechero Bunsen o el foco luminoso, cuyo espectro se va a observar, que puede ser la llama de una lámpara de espíritu de vino bien limpio; otro, que lleva una escala micrométrica, cuya imagen se hace coincidir con la del espectro, y sirve para fijar la posición de las rayas en éste. Se le ilumina por otro mechero de gas o por una bujía: el tercero es un anteojo, por el que se observan los espectros. El cuer-

po se introduce en la llama colocándole en el extremo de un alambre de platino doblado en forma de anillo, que se sostiene con la mano o con un sostén especial; como indica la figura. También se producen los espectros haciendo saltar *chispas eléctricas* entre trozos de cuerpos buenos conductores o a través de disoluciones concentradas de las sales del metal, colocadas en tubos apropiados, como el de Delachanal y Mermet, o a través de gases o vapores enrarecidos, colocados también en tubos, como los de Plücker.

Otra forma de provocar la *emisión* de radiaciones luminosas por

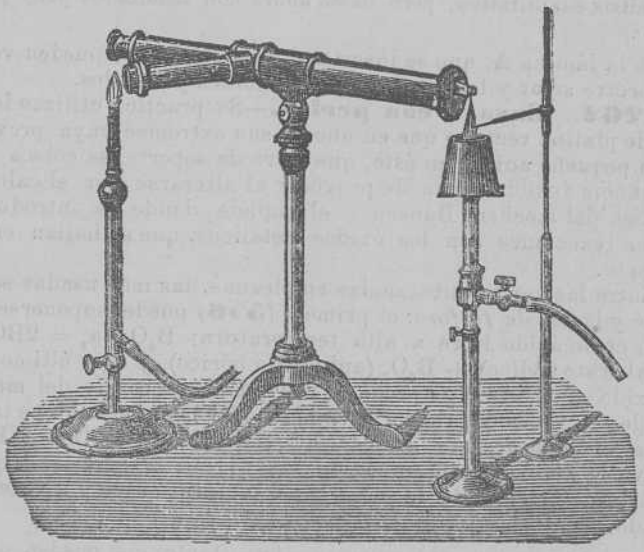


Fig. 141.—Espectroscopio.

parte de ciertos cuerpos, consiste en someterlos a la temperatura del *arco voltáico;* tanto en este caso, como cuando se utiliza la *chispa eléctrica*, importa observar las radiaciones *ultravioladas*, y para ello es preciso utilizar aparatos cuyos prismas y lentes sean de *cuarzo* o de *fluorita* (el vidrio no es transparente para este género de radiaciones), y que en vez de anteojo (puesto que son invisibles), poseen una cámara fotográfica, en la que se recogen los espectros emitidos, juntamente con el de un cuerpo conocido, como el *hierro*, que en esta región posee *miles* de rayas que sirven como tipo de comparación. También se utilizan las radiaciones provocadas por el choque de los *rayos catódicos* sobre ciertas substancias, dando lugar a los espectros de *fosforescencia.*

Hay substancias coloreadas (ciertas sales, materias colorantes orgánicas, sangre, etc.), que colocando sus disoluciones en vasos apropiados, entre el foco luminoso y la ranura del colimador, producen en el espectro *continuo* de aquél, rayas o bandas obscuras, constituyendo los que se llaman *espectros de absorción*, que sirven para caracterizar a dichas substancias, motivando nuevas aplicaciones de la espectrografía. Para facilitar estas investigaciones, se asocian el espectrógrafo y el microscopio, que permite amplificar las imágenes obtenidas en aquél, constituyendo la *micro-espectroscopia*.

Se han hecho algunos intentos para aplicar *la espectrografía* a la análisis cuantitativa, pero hasta ahora con resultados poco prácticos.

En la lámina A, que se inserta al final del libro, pueden verse el espectro solar y los de algunos metaloides y metales.

1.262. Ensayo con perlas.—Se practica utilizando un hilo de platino recto, o que en uno de sus extremos vaya provisto de un pequeño anillo; en éste, que sirve de soporte, se coloca una substancia fusible capaz de provocar al alterarse por el calor de la llama del mechero Bunsen o el soplete donde se introducen, ciertas reacciones con los óxidos metálicos, que se hallan en su contacto.

Entre las varias substancias empleadas, las más usadas son el *borax* y la *sal de fósforo;* el primero (**556**) puede suponerse que actúa como ácido libre a alta temperatura: $B_4O_7Na_2 = 2BO_2Na$ (metaborato sódico) + B_2O_3 (anhídrido bórico), y este último con un óxido metálico M'_2O produce $2BO_2M'$ (metaborato del metal), fusible y a veces coloreado; la segunda (**611**) por el calor se transforma en metafosfato sódico: $PO_4HNH_4Na = H_2O + NH_3 + PO_3Na$ y éste da con un óxido metálico: $PO_3Na + M'_2O = PO_4M'_2Na$ (ortofosfato de sodio y del metal) fusible y a veces coloreado.

Las coloraciones más frecuentes e importantes que pueden observarse, son las siguientes:

Amarilla: (Borax) F. O (1) c = (U, Cr, Cd, Pb, Bi, V, Mo)
f = (U, Fe, Ni, Pb)
F. R. — c = (W, Ti, Cr)
f = W.
(Sal de fósforo). F. O' c = (Fe, Pb, Cd, Bi, Ag. V. Mo)
f = (N., Bi, Ag, Fe, V.)
F. R. c y f = Ni.

Azul: (Borax) F. O. f y c = Co; f = Cu. F. R. f y c = Co.
(Sal de fósforo). FO: f y c = Co; f = Cu; FR. f y c = Co; f = W.

(1) F. O = fuego o llama oxidante; F. R. = fuego o llama de reducción; f = en frío; c = en caliente.

(La alúmina da con la sal de fósforo una masa azul infusible, y los boratos, silicatos y fosfatos térreos un vidrio azulado, si se añade nitrato de Co.)

Verde: (Borax) F. O. c = Cu; f = Cr, F. R. c y f = Fe; c = (U, Cr, V) (Sal de fósforo) F. O. f = (Cr, U); c = (Cu, Mo); F. R. f (Cr, U, V, Mo)
Violácea: (Borax) F. O. c y f = (Mn y Ni + Co.)
(Sal de fósforo) F. O. c y f = Mn; F. R. f = Ti.
Roja: (Borax y sal de fósforo). FO = Fe y Cu (muy cargadas); Cu + Sn; FR. en sal de fósforo = Ti y W en presencia del Fe.
Gris: (Borax y sal de fósforo): F. R. = Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni (metal reducido).
Incoloras: (Borax): FO. c = (Ba, Ca, Mg, Sr); f = (Al, Zn, Cd)
F. R. c = (Sn, Sb); f = (Bi, Sb).

(Sal de fósforo): metales alcalino térreos y tierras raras; la sílice libre (SiO_2) flota en la perla fundida, originando lo que se denomina *esqueleto silíceo.*

1.263. Ensayo con sulfúrico concentrado.—La substancia seca se trata en un tubo de ensayo con SO_4H_2 diluído, y se repite el ensayo con el mismo concentrado, calentando en ambos casos; ciertas sales (cloratos, etc., pueden originar explosiones). En uno u otro ensayo se desprenderán gases o vapores:

INCOLOROS		COLOREADOS Y CON OLOR
CON OLOR CARACTERÍSTICO	SIN OLOR	
SH_2 = sulfuros. SO_2 = sulfitos; + S = hiposulfitos.	CO_2 = carbonatos.	Rutilantes = nitritos o nitratos + Cu.
	CO (combustible) = oxalatos, cianatos, formiatos, ferrocianuros, etcétera.	Amarillentos, de olor a cloro = hipocloritos o mezclas de cloruros y oxidantes.
ClH = cloruros. FH = fluoruros (ataca al vidrio).		
	CO_2 + CO (con carbonización) = sust. orgánicas.	Amarillo-verdosos (con ligeras explosiones) = cloratos.
CNH = cianuros (ferro y ferrocianuros en caliente).	O (comburente) = peróxidos, cromatos, etc.	Violetas = yodo, Mn_2O_7 de permanganato.
Etéreo = acetatos.	F_4Si (enturbia el agua) = fluoruros + ácido silícico.	Pardo rojizos = bromo o cloruros + cromatos.

1.264. Disolución de la substancia.—Para poner en disolución una substancia sólida, se procede previamente por ensayos con 0,1 a 0,2 g de la misma, reducida a partículas lo más pequeñas posible, a buscar el, o los disolventes que le convengan. Dos casos hay que considerar: *a*) que se trate de un metal o aleación, y *b*) que el cuerpo a analizar no posea aspecto metálico.

En el primer caso, la granalla menuda o las limaduras de la substancia problema, se tratan por NO_3H de densidad 1,20 calentando moderadamente; muchos metales se disolverán íntegramente con desprendimiento de vapores rutilantes; otros como Sn y Sb y aun As si se halla junto con los anteriores se *atacan*, pero *no se disuelven*, por formarse Sn_2O, Sb_2O_3, Sb_2O_5, $(SnO_2)_2$ As_2O_5, blancos pulverulentos que pasan a la categoria de *no metálicos;* otros, en fin, como Au y Pt no se alteran, y es preciso disolverlos en *agua regia*. La disolución de nitratos más NO_3H en exceso y la de cloruros más el agua regia sobrante se evaporan a sequedad en baño de maria, y el residuo se trata por agua en la que se disolverá.

En el segundo caso, se ensayan sucesivamente, el agua destilada, el clorhídrico de dens.ª 1,12 y concentrado, el nítrico de 1,20 y el agua regia, calentando cada ensayo; unas gotas del líquido que fué puesto en contacto con el sólido (salvo el agua regia) se evaporan sobre una espátula de platino, y se ve si dejan residuo sólido, lo que será prueba de que ha habido disolución; en caso negativo, y aun en el positivo, si queda residuo insoluble, se pasa con éste a ensayar el líquido siguiente.

Conviene tener presente, para deducir las oportunas consecuencias, que en agua se disuelven, nitratos, nitritos, cloratos, percloratos, hiposulfitos, hipofosfitos, manganatos, permanganatos y acetatos *de todos* los metales y todos los hidróxidos y sulfuros *alcalinos* o *alcalinotérreos*, así como carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, boratos, etc., *alcalinos* y todos los compuestos halogenados, menos los de Ag, Hg_2, Pb, Cu'_2, Tl.

Se disuelven en ClH (y no en agua): los óxidos térreos y de metales pesados; los sulfuros de Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Sb, Sn; carbonatos, fosfatos, oxalatos alcalinotérreos y pesados, etc.

Se disuelven en NO_3H y no en los anteriores, los sulfuros de Cu, Bi, Ag. Cd. Se disuelven en agua regia y no en los anteriores, Au y Pt metálicos, sulfuros de Au, Pt, As y Hg, el F_2Ca y el fósforo rojo (estos últimos por una acción prolongada).

Puede ocurrir, que quede aun alguna substancia sin que sea posible disolverla en los disolventes dichos; en este caso es preciso proceder a su *disgregación,* y seguramente se hallará comprendida en alguno de los siguientes casos:

1.º La substancia es *blanca*, y produce la *reacción del hepar*: pro-

bablemente se tratará de *sulfatos de Ba, Sr, Ca o Pb*; se funde con 4 o 5 partes de CO_3Na_2: el residuo será soluble en ClH o NO_3H.

2.º Residuo blanco, que se ennegrece por los vapores de sulfuro amónico y da sobre el carbón granos metálicos: *cloruro, bromuro, yoduro de plata* (también cianuro y Cl_2Pb); se funde como anteriormente con CO_3Na_2, con lo que el *anión* restará en la parte soluble en agua y el *catión* formará un *botón metálico* (en el fondo del crisol) que se disolverá en NO_3H.

3.º Con la perla de sal de fósforo da esqueleto silíceo: *sílice libre* y muchos silicatos naturales o artificiales; se funden como en el caso anterior, transformándose en silicatos alcalinos solubles en agua y acaso en carbonatos metálicos solubles en NO_3H. También se pueden disgregar con FH en presencia de SO_4H_2 concentrado que transforma toda la sílice en F_4Si gaseoso, eliminándola de este modo y tratando el residuo como proceda.

4.º Algunos óxidos metálicos que han sido fuertemente calcinados (reconocibles por las perlas) como SnO, SnO_2, Sb_2O_4, Cr_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3; se funden con bisulfato potásico o CO_3Na_2 (caso del Al_2O_3) o con este último mezclado con NO_3K, ClO_3K, etc.; en la parte soluble en agua, habrá estannatos, antimoniatos, cromatos, aluminatos, etc., alcalinos o sulfatos alumínico y férrico, etc.

5.º Con bisulfato potásico, desprende FH; algunos fluoruros como el de Ca, la criolita, etc., se funden con CO_3Na_2 añadiendo sílice para transformarlos en fluosilicatos, solubles en agua o en ácidos.

6.º Sobre el carbón con CO_3Na_2, da granos metálicos más o menos maleables: ácidos estánico o antimónico; se funden con CO_3Na_2 sólo o mezclado con azufre: se producirá estannato o antimoniatos alcalinos en el primer caso, y sulfosales en el segundo, todos solubles en agua.

7.º Azufre o carbón: transformables en sulfato o carbonato-ion, por fusión oxidante con CO_3Na_2 y NO_3K, sobre cuya masa fundida se *dejarán caer con precaución* aquellos cuerpos (pólvora): o bien se atacan por $NO_3H + ClO_3K$.

Algunas veces pueden emplearse disolventes especiales: así, si se sabe o sospecha que la substancia insoluble puede ser sulfato de plomo, se disuelve en tartrato o acetato amónico amoniacal (mezcla de acético o tartárico con exceso de amoníaco); si se cree que pueda ser antimonio metálico, con una mezcla de nítrico y tartárico; los ferro y ferricianuros, etc., hervidos con NaOH, dan cianuro sódico soluble y óxido metálico soluble en ácidos, etc.

Operando en la forma que queda indicada se llega a obtener una disolución, acuosa, cuya reacción al tornasol puede ser alcalina, ácida o neutra; en el primer caso, se le añade poco a poco ácido clorhídrico hasta que tenga reacción ácida; si aparece un precipitado se continúa la acción del ácido hasta que se redisuelva aquél, o si no sucede así, hasta que no aumente más; en este último caso se separa este precipitado y se trata como se ha

dicho antes para las substancias no metálicas, o se identifica aparte si hay elementos de juicio suficientes para ello. Conseguida una disolución acuosa neutra o ligeramente ácida, que posea una concentración media de 1 a 2 %, se divide en dos porciones, una para la investigación de los cationes y otra para la de los aniones que ya no hayan sido caracterizados en los ensayos previos de vía seca, comenzando por la de aquéllos, que se lleva a efecto como indican los siguientes párrafos.

1.265. Clasificación analítica de los cationes. — El empleo, en calidad de *reactivos generales*, del hidrógeno sulfurado, amoníaco y cloruro amónico, sulfhidrato y carbonato amónicos, permite la siguiente agrupación, de los cationes metálicos, más frecuentemente hallados en la práctica: (1)

1.° *Grupo del arsénico:* Cationes capaces de formar con el SH_2 *sulfuros insolubles* en los ácidos minerales diluídos, pero *solubles* como sulfosales en los sulfuros alcalinos: As, Sb, Sn, Au, Pt.

2.° *Grupo del cobre:* Cationes capaces de formar con el SH_2 *sulfuros insolubles* en los ácidos diluídos, e *insolubles* también en los sulfuros alcalinos: Ag, Hg_2'', Pb — Cu, Bi, Cd, Hg''.

3.° *Grupo del hierro:* Cationes que *no precipitan* por el SH_2 en presencia de los ácidos diluídos, pero sí por el *cloruro amónico* y *amoníaco*, mas *sulfhidrato amónico*, bajo forma de *hidróxidos* o *sulfuros:* Fe''', Cr, Al — Mn, Zn, Ni, Co.

4.° *Grupo de los alcalino-térreos:* Cationes que *no precipitan* por el SH_2 como el 1.° y 2.° grupo, ni por el *cloruro amónico* y *amoníaco*, ni por el *sulfhidrato amónico;* pero sí lo hacen bajo forma de *carbonatos* por el *carbonato amónico* en presencia de sales amónicas: Ca, Sr y Ba.

5.° *Grupo del magnesio y los álcalis:* Cationes que no precipitan por ninguno de los reactivos que caracterizan a los grupos anteriores: Mg — K, Na, Li, NH_4^+.

1.266. Investigación sistemática de los cationes. Se empieza por añadir al líquido que suponemos neutro o muy ligerámente ácido, ácido clorhídrico diluído poco a poco mientras se observe que produce alguna transformación en aquél; si aparece un precipitado blanco, éste se trata según indica el cuadro siguiente:

---

(1) La índole elemental del libro, impide incluir los elementos menos comunes raros.

I

Precipitado: $Cl\,Ag$, $Cl_2\,Hg_2$ $Cl_2\,Pb$; filtrar y el líquido filtrado se trata según II; el precipitado se lava con agua caliente:

Solución: $Cl_2\,Pb$. Añadir $SO_4\,H_2$	Resíduo: $Cl\,Ag$, $Cl_2\,Hg_2$; añadir amoníaco sobre el filtro.	
Precipitado blanco: $SO_4\,Pb$; disolver en NH_3 + *exceso* de ácido de acético y añadir $Cr\,O_4\,K_2$.	Resíduo *negro* de $Hg\,NH_2\,Cl$ + Hg	Solución $Ag\,(NH_3)_2\,Cl$; añadir *exceso* de NO_3H.
Precipitando amarillo de $Cr\,O_4\,Pb$.		Precipitado blanco, $ClAg$
Pb	*Hg*	*Ag*

II

El líquido filtrado, del tratamiento por ClH, se calienta hasta ebullición, y en tanto se enfría, se le hace pasar una corriente continuada y regular de SH_2 gaseoso; se diluye en su volumen de agua fría, y se continúa en frío la acción de dicho gas hasta saturación.

Precipitado formado por SH_2: $S_2\,Pt$, S_2Au_2 (a veces SAu_2 y Au), S_3As_2 y S_5As_2 SCu, S_3Bi_2, SHg, SSn y S_2 Sn, S_3Sb_2 y S_5Sb_2, SCd, S Pb (el Pb no se precipita totalmente por el ClH); (orden creciente de insolubilidad en ácidos minerales).

Se filtra y lava con agua sulfhídrica al abrigo del aire; el líquido filtrado se trata según V; el precipitado se pone a digerir con sulfuro amónico *amarillo* (1); se disuelven formando sulfosales, los sulfuros del grupo del arsénico (As, Sb, Sn, Au y Pt) que

(1) Si no está polisulfurado, no se disolverá el sulfuro estannoso, en cambio puede disolverse algo de sulfuro cúprico; puede emplearse sulfuro sódico, sino hay Hg cuyo sulfuro se disolverá en él.

se separan por filtración de los sulfuros no disueltos (grupo del cobre); el líquido filtrado se trata según III, y el precipitado según IV.

III

El líquido alcalino que contiene las sulfosales del grupo del As, se diluye y trata por SO_4H_2 diluído, hasta reacción ácida, con lo que se reprecipitan todos los sulfuros del grupo, más azufre; se recoge el precipitado sobre un filtro, y después se trata en una cápsula por ClH concentrado (d = 1,20) en caliente:

<table>
<tr><td colspan="2">Disolución: Cl_3Sb, Cl_4Sn; se diluye en 5 veces su volumen de H_2O, hierve y pasa SH_2.</td><td colspan="3">Residuo: sulfuros de As, Au y Pt. Tratar por ClH conc. y un poco de ClO_3K, evaporar a sequedad y disolver en agua el residuo.</td></tr>
<tr><td>Precipitado bermellón; disolver en ClH, colocar sobre Pt, en contacto con Zn; mancha negra insolubles ácidos soluble (NO_3H + tártárico):

Sb</td><td>Disolución Cl_4Sn. diluir y en frío pasar SH_2; precipitado amarillo. Disolver en ClH y añadir Zn; el residuo esponjoso lavado, disolverlo en ClH diluído y con Cl_2Hg = p. blanco de Cl_2Hg_2:

Sn</td><td>Precipitado amarillo de tetraedros microscópicos Cl_6PtK_2; disolver en agua caliente y añadir IK: color rojo de I_6PtK_2:

Pt</td><td colspan="2">Disolución: AsO_4H_3 y Cl_3Au; añadir, amoníaco, $ClNN_4$ y Cl_2Mg.

<table><tr><td>Precipitado blanco de AsO_4MgNH_4 disolver en ClH conc. y añadir Cl_2Sn en ClH conc. y calentar: negro.

As.</td><td>Filtrado; añadir ácido oxálico y calentar: Precipitado purpúreo o amarillento, metálico.

Au.</td></tr></table></td></tr>
</table>

IV

El precipitado que contiene los sulfuros del grupo del Cu, se lava bien con agua sulfhídrica primero, y hervida después, hasta ausencia de reacción ácida y al abrigo del aire, para evitar oxidación; se trata después en una cápsula por NO_3H (d = 1,20) hirviendo:

Residuo: SHg; disolver en ClH concentrado y un cristalito de ClO_3K; evaporar a sequedad; disolver en agua el residuo de Cl_2H_2; añadir sobre él una gota de Cl_2Sn: precipitado blanco de C_2Hg_2 que pasa a gris con más Cl_2Sn.

Hg

Disolución: nitratos de Pb, Bi, Cu y Cd; añadir SO_4H_2, evaporar hasta humos de sulfúrico, añadir agua acidulada con éste:

Precipitado blanco de SO_4Pb: lavar, disolver y caracterizar con cromato como en I.

Pb

Filtrado: añadir amoníaco hasta reacción alcalina;

Precipitado blanco de $Bi(HO)_3$: disolver en muy poco ClH y verter sobre mucha agua; *hidrolisis* $BiOCl$. Añadir SnO_2Na ($Cl_2Sn + NaOH$): residuo *negro*;

Bi

Filtrado *azul: Cu* añadir acético y ferrocianuro potásico: precipitado *rojo* de Fe $(CN)_6Cu_2$.

Cu

Filtrado incoloro, o si está coloreado, añadir cianuro potásico hasta decoloración y pasar SH_2: precipitado *amarillo* de SCd:

Cd

V

El líquido procedente de separar el precipitado global (grupos As y Cu) obtenido por el SH_2, se hierve hasta eliminar el exceso de este gas que resta disuelto, y se le añaden unas gotas de NO_3H para oxidar el ión Fe'' que pasará a Fe'''; se añade $ClNH_4$ (para impedir la precipitación del Mg en este grupo), y amoníaco, hasta reacción alcalina, observando los fenómenos que tengan lugar: una ausencia de precipitación en este punto probaría la ausencia de los trivalentes Cr, Fe, Al; pero si el precipitado aparece, observar su color (a veces puede permitir conclusiones positivas) y sin preocuparse más de él, añadir sulfuro amónico que se añade también si no hay precipitado:

Precipitado: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ SFe y S_3Fe_2, S Zn, S Mn, SNi, SCo; filtrar y lavar; *el filtrado* (1) *se trata según VI:* el precipitado se trata por Cl H diluído (el de 1,12 en 5 o 6 veces su volumen de agua: próximamente del 7 a 10 %) en frío:

Residuo negro: SNi, SCo (perla de borax, *azul* = Co); disolver en ClH y ClO_3K evaporado a sequedad y el residuo disuelto en agua, dividir en dos partes:

a) Añadir acético, nitrito potásico, agitar fuertemente y reposar; precipitado *amarillo* de Co $(NO_2)_6K_3$ —— *Co.*

b) Añadir, disolución alcohólica de *dimetilglioxima;* precipitado, bello *carmesí.*

Ni.

Disolución: Cloruros de los demás iones; se hierve para expulsar SH_2, reoxida con NO H y se vierte sobre lejía de Na OH *hirviendo* en exceso.

Precipitado: $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$; Mn O $(OH)_2$; se lava hasta ausencia de cloruros; y se toman tres porciones del mismo: a) se trata con NO_3H y PbO_2 hirviendo prolongadamente; color *amatista* de $Mn\ O_4H$ = —— *Mn.*

b) Se disuelven en ClH y añade unas gotas de SCN NH_4: color *rojo* intenso = *Fe.*

c) Se hierve con Na OH y Na_2O_2; el líquido se acidula con acético y añade Cl_2 Ba: precipitado *amarillo* de CrO_4 Ba = *Cr.*

Disolución: aluminato y cincato sódicos; se divide en dos porciones:

a) Se acidula con ClH en exceso, y se añade después NH_3 en exceso, calentando; precipitado *blanco gelatinoso* $Al(OH)_3$,

Al.

b) Se acidula con acético y pasa corriente de SH_2 precipitado *blanco* denso de SZn,

Zn.

VI

El líquido procedente de separar el grupo del Fe, se trata por $CO_3(NH_4)_2$, calentando moderadamente; se producirá un precipitado blanco de carbonatos alcalino térreos, que se hierve, filtra y lava; el filtrado sirve para investigar el grupo del Mg según VII. El precipitado de carbonatos, se disuelve en un poco ClH, y con un hilo de platino limpio, se ensaya al espectroscopio: el espectro del calcio, presenta una banda roja y otra verde, simétricamente

(1) Este filtrado puede ser, castaño oscuro, si había Ni por pasar una sulfosal coloidal; en este caso se hierve con acético y filtra aparte.

colocadas respecto de la amarilla del sodio; el del estroncio, varias rojas y *una azul* que es la más característica; el del bario varias rayas verdes intensas. Caso de duda compárese con sales puras de estos metales.

Si en el problema primitivo, hubiera ácidos fosfórico u oxálico, (1) ocurrirá que los cationes de este grupo, *no se encontrarán en su sitio*, por haber sido retenidos en el grupo del hierro; investigados estos ácidos previamente, serán eliminados: el oxálico por calcinación y el fosfórico, evaporando la disolución primitiva del tercer grupo, a sequedad y tratando por *estaño* metálico en granalla y NO_3H repetidas veces, filtrando y lavando con agua después.

VII

El líquido filtrado de la precipitación del 4.º grupo anterior, se evapora a sequedad; se calcina mientras dé humos blancos, para eliminar las sales amónicas; se disuelve en agua el residuo y se filtra, si hubiera quedado residuo algo carbonoso (bases pirídicas que acompañan a las amónicas). Del filtrado se toman varias porciones:

a) Se añade amoníaco, $ClNH_4$ y PO_4NHa_2 agitando *fuertemente* y dejando en reposo: precipitado cristalino, blanco, denso de $PO_4\,Mg\,NH_4 = Mg$.

b) Se añaden unas gotas de disolución de $Co(NO_2)_6Na_3$; precipitado amarillo de $Co(NO_2)_6\,K_3$ — = - —— K (debe estar bien eliminado el NH_4 que dá también la reacción).

c) Si había Mg, la porción mayor se trata por $Ba\,(OH)_2$ que precipita totalmente el $Mg\,(OH)_2$; se filtra y en el filtrado se precipita con $CO_3\,(NH_4)_2$ el Ba sobrante, filtrando de nuevo: en el filtrado se vierte disolución saturada de piroantimoniato potásico: precipitado blanco cristalino de piroantimoniato sódico. *Na* (reacción no muy sensible, y que no debe hacerse en presencia de la más ligera acidez).

Más seguro que lo anterior, es recurrir al espectroscopio con el residuo seco, donde se verán a la vez, un gran reforzamiento de la raya del sodio si existe este metal, y el potasio y litio por sus espectros respectivos. (Véase lámina final).

El *amonio* debe ser investigado en una porción del *problema*

---

(1) Este y otros casos complicados del análisis de cationes no pueden tener cabida en una obra elemental.

primitivo, añadiendo NaOH y calentando con lo que se desprende NH_3, recognoscible por su olor, por azulear el rojo de tornasol húmedo expuesto a los vapores o por ennegrecer un papel impregnado de nitrato mercurioso.

1.267. Investigación de aniones.—No debe comenzarse la investigación por vía húmeda de los aniones, hasta haber dado cima a la de los cationes, porque la naturaleza de estos puede, en muchos casos, servir *por razones de incompatilidad* para enjuiciar acerca de la posible ausencia de alguno o algunos de aquéllos. Si en un líquido *no alcalino* se ha encontrado, por ejemplo, Ag, será inútil que nos molestemos en buscar Cl', Br', I', Cn' y aun CO''_3, PO_4''', (si el problema primitivo no estaba ácido) que forman sales argénticas insolubles.

Si en una solución *acuosa* han sido hallados el Ba o el Pb, deberán excluirse todos los aniones, SO_4'' CO_3'' CrO_4'', que forman con aquellos cationes compuestos insolubles, etc.

Las investigaciones anteriores permiten, además, los siguientes resultados concernientes a los aniones:

1.° La disolución de la substancia permite a veces excluir algunos de éstos; así, si aquella es *insoluble totalmente* en agua, se deberán excluir los aniones de los ácidos NO_2H, NO_3H, ClO_3H y CH_3COOH, que originan compuestos solubles. La solubilidad en los ácidos habrá revelado la presencia de ciertos ácidos débiles o volátiles: carbónico, por desprenderse CO_2; sulfhídrico, por el SH_2; sulfuroso o hiposulfuroso, por el SO_2; cianhídrico, por el CNH, etc.

2.° Si se consiguió una *solución alcalina* de la substancia, al acidificarla con ClH, se encontraría, por ejemplo, SiO_2, TiO_2, etcétera; que sólo pueden estar disueltos en medio alcalino.

3.° El SH_2 habrá permitido ver si había CrO_4'' en el problema, puesto que este *amarillo* al principio, se habrá puesto verde (catión Cr''') y habrá producido un depósito de azufre (este depósito, al paso del SH_2, revela siempre oxidantes y puede ser originado por el Br, I, NO_3H libres, etc.) Los ácidos *arsénicos*, *antimónicos* y *estánnicos*, se habrán reducido por el SH_2, produciendo los precipitados correspondientes. Otro tanto lo pasa en el grupo del hierro al ácido mangánico.

4.° El ensayo con SO_4H_2 concentrado, permite conclusiones casi exclusivamente concernientes a los aniones, así como los ensayos del *hepar* y de reducción con Mg en tubo cerrado.

Tenido en cuenta lo que antecede, se procede a comenzar la investigación de aniones, tomando la parte de *problema primitivo*, dejada en reserva con este fin, e hirviéndola con un exceso de CO_3Na_2 para precipitar como carbonatos todos los metales pe-

sados *si los hubiera*, transformando sus aniones en sales sódicas más asequibles para esta investigación; filtrando, el líquido filtrado, se divide en tres porciones iguales; dos *se neutralizan* exactamente *con ácido nítrico*, y una con ácido acético, de acuerdo con lo que se expone en los siguientes párrafos.

1.268. Clasificación analítica de los aniones.— Pueden éstos reunirse en *tres* grandes grupos, según que *no precipiten en solución neutra por el cloruro bárico, y sí en solución nítrica por el nitrato argéntico* (*grupo halógeno*) (aniones de cloruros, bromuros, yoduros, cianuros y sulfuros) (1); o a la inversa, *precipiten por la sal bárica en líquido neutro y no por la argéntica en medio ácido* (*grupo sulfúrico*), (aniones SO_4, F, F_6Si, PO_4, CO_3, BO_3, SO_3, S_2O_3, SiO_3, IO_3, ácidos del P, As, Sb, Sn, CrO_4, etcétera); o bien *no precipiten por ninguno de los dos reactivos citados*, siendo en cambio *oxidantes* (*grupo nítrico*) (aniones NO_2, NO_3, ClO, ClO_2, ClO_4).

La investigación especial de cada grupo se verifica en cada una de las porciones de problema a que se refiere el final del párrafo anterior, reservando para el grupo nítrico la neutralizada con acético, en la forma que aconsejan respectivamente los cuadros siguientes:

A) GRUPO HALÓGENO

La disolución sódica neutralizada por nítrico, se adiciona de $NO_3H + NO_3Ag$ en exceso, pero vertiendo el último en disolución diluida y lentamente: si no hay precipitado, ausencia de los aniones de este grupo; si hay precipitado, podrá ser de ClAg, BrAg, IAg, CNAg; el IAg *amarillo* se precipita primero, sigue el BrAg más pálido y ClAg blanco, se deposita el último. Se lava bien el precipitado y *una parte del mismo* se pone a digerir con una disolución saturada de $CO_3(NH_4)_2$, agitando fuertemente y filtrando después, se tendrá:

---

(1) No se incluyen en éste, como en los demás grupos, más que aquellos aniones más comunes, siguiendo el mismo criterio de elementalidad adoptado para los cationes.

Una solución alcalina que precipita en *blanco*, añadiendo a una porción unas gotas de BrK, contendrá ClAg + CNAg.

a) Una parte del precipitado blanco producido por el NO_3Ag, se trata por ClH = olor característico de CNH si había *cianuro*.

b) A una parte del líquido primitivo para la investigación del grupo, se añaden unas gotas de sulfuro amónico amarillo y se evapora a sequedad; el resíduo + ClH + Cl_3Fe = rojo (sulfocianuro) presencia de *CN*.

c) Si no hay CN y hubo precipitado con BrK = *cloruros*.

d) Líquido alcalino a sequedad, y resíduo seco, + $Cr_2O_7K_2$ + SO_4H_2 concentrado + calor = vapores rojos Cl_2Cr_2O, que con agua amoniacal da cromato amónico y reacción cromatos:

Cloro

Un residuo insoluble (BrAg + IAg). Se hierve con NaOH o se trata por Zn + SO_4H_2 diluído; se filtra en cualquier caso y se divide en dos partes:

a 1/3 del filtrado se añade NO_3H amarillo (con vapores nitrosos) o agua de cloro *diluída* + unas gotas de sulfuro de carbono o cloroformo, sacudiendo *fuertemente*.

El cloroformo o S_2C se tiñen de *amatista* y con engrudo de almidón = *azul*.

Iodo

a 2/3 del filtrado + 1 c. c. de S_2C o cloroformo, se añade *agua de cloro* de un modo continuado; si aparece la coloración debida al yodo, se continúa la adicción (no muy diluída), para que el yodo se transforme en IO_3H incoloro; si queda un líquido coloreado en *amarillo*.

Bromo

Si en el problema hubiera sulfuros, no precipitarán por el NO_3Ag en presencia de NO_3H probablemente, puesto que SAg es soluble en dicho ácido; pero ya habrán aparecido en ensayos preliminares, y si aún hay dudas se puede precipitar en líquido *neutro* por el NO_3Ag, con lo que se obtendrá un precipitado *negro* u obscuro si se hallara mezclado con otros blancos; el líquido primitivo neutro dará perfectamente la reacción azul purpúrea con el nitroprusiato sódico (pág. 175).

(B) GRUPO SULFÚRICO

La porción sódica neutralizada por NO_3H donde se practica la investigación de este grupo, es tratada por Cl_2Ba: si no hay precipitado se deduce la ausencia de estos ácidos, si bien es preciso

no olvidar que FH, SiO_3H_2 y $S_2O_3H_2$ producen sales báricas *bastante solubles*. Si hay precipitado, una *gran* parte del mismo, después de decantación y lavado, se trata en caliente en un tubo de ensayo por ClH *diluido* (1); puede obtenerse tal como después se indica, o *bien simultáneamente*, lo que sigue:

<table>
<tr><th>RESIDUO</th><th colspan="4">DISOLUCION</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Blanco denso de SO_4Ba: una parte del líquido primitivo del ensayo + NO_3H + acetato de Pb = precipitado blanco.
Una porción del precipitado barítico, da la reacción del *hapar* = SO_4''.
(En el problema primitivo deben investigarse FH y F_6SiH_2, que también darían aquí residuo insoluble).

(*b*)</td><td colspan="3">Con desprendimiento gaseoso:</td><td rowspan="2">Sin desprendimiento de gases; la disolución entonces se calienta y neutraliza con NH_3, dará:</td></tr>
<tr><td>Efervescencia gas inodoro que blanquea el agua de cal: CO_3''.</td><td colspan="2">Olor a SO_2 y el precipitado barítico + SO_4H_2 + MnO_4K = *decoloración*.</td></tr>
<tr><td></td><td>Sin depósito de azufre SO_3''.</td><td>Con depósito de azufre y el precipitado barítico soluble en agua caliente S_2O_3''.</td><td>Un precipitado:

Sal ácida + molibdato amónico = prec. *amarillo*. Prec. barítico + SO_4H_2 diluido, filtrando el SO_4Ba y el líquido + NH_3 + $ClNH_4$ + Cl_2Ng = prec. blanco cristalino de PO_4MgNH_4 PO_4'''.</td><td>No da precipitado.

(Véase al pie del cuadro).

(*a*)</td></tr>
</table>

(*a*) Es preciso investigar en este caso, y aun siempre, los ácidos bórico, silícico, y aun el hiposulfuroso:

Bórico: Substancia sólida + SO_4H_2 concentrado, + alcohol, haciendo arder a éste = llama *verde*; líquido primitivo + ClH más papel de cúrcuma = coloración roja por desecación.

(1) El concentrado podrá dejar insoluble y cristalino el Cl_2Ba, que se disuelve diluyendo.

Silícico: Residuo seco del líquido sódico + ClH diluído, = residuo insoluble, y éste con perla sal de fósforo = esqueleto silíceo.

Hiposulfuroso: Líquido sódico + NO_3Ag = p. blanco amarilleando ennegreciéndose rápidamente (SAg_2) por ebullición.

(*b*) *Fluorhídrico:* Residuo seco + SO_4H_2 conc. = FH, que ataca al vidrio (**121**); (la operación se hace en cápsula de Pb o Pt, tapada por vidrio embadurnado de cera, en la que con un punzón se ha descubierto un signo convenido).

Fluosilícico: Residuo seco + SO_4H_2 con. = F_4Si gaseoso, que enturbia una gota de agua colocada en la parte interna de un obturador de vidrio (**435**).

C) GRUPO NÍTRICO

En la porción de sales sódicas, neutralizada con acético, que ha sido reservada para la investigación de este grupo, se ensayan alguna o algunas de las *reacciones generales de oxidantes* que siguen:

1.° El líquido neutro, o acidulado con SO_4H_2 *azuleará* un papel impregnado de engrudo de almidón y yoduro cádmico o cíncico (el potásico suele tener *yodatos* que no convienen para esta investigación) si hay oxidantes.

2.° Unas gotas del líquido, con otras de *solución sulfúrica de difenilamina* (1 : 10.000) = intensa coloración *azul.*

3.° El líquido ácido por ClH o SO_4H_2, *descolorará* una disolución diluída de *añil* o ácido *sulfoindigótico.*

Si *todas* estas reacciones dan resultado *negativo*, se deduce la ausencia de aniones de este grupo.

En caso contrario se divide el líquido a ensayar en varias tomas, para realizar los ensayos siguientes:

a) Un c. c. de SO_4H_2 conc. + unos cristales de sulfato ferroso se colocan en un tubo de ensayo, y se vierte con cuidado por la pared de aquél, un poco de líquido primitivo: *anillo pardo oscuro* en la zona de separación = NO'_2 o NO'_3.

b) El residuo seco, del líquido a ensayar, se disuelve en el ClH de 1,12 de densidad, y se añade un volumen igual de clorhidrato de anilina disuelta en ClH de 1,12: coloración *verde* o *azul* que aparece lentamente = ClO' o ClO'_3 (J. Fages).

La misma reacción a) practicada con SO_4H_2 *diluído*, si es *positiva*, revela *nitritos;* si es negativa, la a) revelará nitratos, pero no en caso opuesto. (Véanse las reacciones especiales de estos cuerpos, págs. 270 y 280); para investigar nitritos en pre-

sencia de nitratos, se hace uso de la reacción de Griess; para la inversa, más difícil, se descompone el NO_2H por la urea (pág. 676) y se investigan después los nitratos solos.

La investigación de ClO' y ClO_3' juntos, puede hacerse, teniendo en cuenta que los hipocloritos en líquido *alcalino* son oxidantes y ponen en libertad el yodo de los yoduros; y en presencia del SO_4H_2 diluído + NO_3Ag = precipitado blanco de cloruro Ag; filtrando, en el líquido claro un reductor (SO_2, Zn, etc.), reduce los cloratos a cloruros y es posible de nuevo la reacción anterior; los cloratos en seco + SO_4H_2 con c = ClO_2 (explosivo).

ANALISIS ORGANICO ELEMENTAL CUALITATIVO

1.269. De los elementos que constituyen las substancias orgánicas (**903**), la investigación del *carbono* no tiene otro interés que el de cerciorarse si el cuerpo es o no orgánico, puesto que aquellos que no le contienen no deben ser considerados como tales; se practica sometiendo la substancia a la acción del calor en la forma que se dijo (**1258**); dejará un residuo carbonoso si contiene dicho elemento.

Este procedimiento es sencillo, pero no es general, pues no es aplicable a las substancias volátiles, y otras, como ciertas sales, no dejan residuo de carbón, sino de carbonato. El método general consiste en calentar el cuerpo en un tubo con óxido de cobre completamente seco; en estas condiciones, el carbono se transforma en anhidrido carbónico, fácil de reconocer con el agua de cal, y el hidrógeno, en agua, que se condensa en la parte fría del tubo.

El *oxígeno* no se acostumbra a investigarle cualitativamente, y su existencia se demuestra en el análisis cuantitativo por diferencia entre el peso de la substancia sometida al análisis y la suma de los pesos de los demás elementos determinados.

Más interés ofrece la investigación del *nitrógeno*, porque su determinación cuantitativa exige procedimientos especiales. Calentando en un tubo de ensayo la substancia mezclada con potasa cáustica y con cal sodada (**611**), se desprende amoníaco, si es nitrogenada, que se reconoce por su olor, porque da humos blancos con el ácido clorhídrico, y vuelve azul un papel rojo de tornasol, humedecido, que se aplica a la boca del tubo.

Si es muy poco nitrogenada o el nitrógeno está formando compuestos nitrados, en cuyo caso no se desprende en estado de amoníaco, se la calienta con un fragmento de potasio en el extremo cerrado de un tubito estrecho de vidrio, para que se forme cianuro potásico; se trata

la masa resultante por agua, a la que se adiciona una sal ferroso-férrica y un poco de ácido clorhídrico puro, y se producirá el precipitado de azul de Prusia, si la substancia contenía nitrógeno y por consiguiente si se formó cianuro de potasio. Graebe y Jacobsen aseguran que este procedimiento de Lassaigne no es aplicable a los compuestos diazoicos ni a los que contienen azufre; la producción de vapores nitrosos cuando se les destruye por el calor, denuncia la existencia en ellos del nitrógeno.

Para demostrar si la substancia contiene *azufre, fósforo* o *arsénico,* se la quema con cuerpos oxidantes, como los nitratos alcalinos, a fin de transformar el azufre en sulfato, el fósforo en fosfato y el arsénico en arseniato alcalinos, que se reconocen después por sus caracteres.

Los *halógenos* se demuestran calentando las substancias con un álcali fijo o una tierra alcalina, muy puros, para formar cloruro, bromuro o yoduro, que se caracterizan después por sus reactivos, y también haciéndolas hervir con exceso de ácido nítrico fumante sin nada de cloro, y adicionando nitrato de plata, que se transformará en cloruro, bromuro o yoduro argénticos.

Los *metales* se investigan incinerando el compuesto orgánico y determinándolos en las cenizas por sus caracteres.

En ciertas substancias orgánicas se pueden determinar directamente algunos de estos cuerpos, como se hace en los compuestos inorgánicos.

ANALISIS ORGANICO INMEDIATO

1.270. Definición.—Otra parte importante del análisis químico es el llamado *análisis inmediato, que se ocupa en la separación de las especies químicas de las mezclas naturales o artificiales que las contienen.* Como aquéllas pueden estar en éstas simplemente mezcladas o combinadas, de aquí que para separarlas haya que emplear procedimientos mecánicos y físicos o químicos.

1.271. Procedimientos físicos.— Los que se emplean están en relación con la naturaleza de las mezclas y con la de las substancias que de ellas quieren separarse. Comienza generalmente por una serie de operaciones preliminares, como la disección anatómica, la división en sus diversas manifestaciones, etc., que disponen el material para aplicar los agentes mecánicos y físicos en condiciones favorables; después se emplean medios mecánicos, como los dedos solos o auxiliados de pinzas, los tamices, los chorros de agua, la presión (extracción de aceites fijos, de zumos, etc.), o medios físicos, como la diferente densidad, la decantación, la filtración, etc.; otras veces hay que utilizar el calor para separar las

substancias fusibles (como ciertas grasas) o volátiles de las que no lo son, o bien mezclas de substancias volátiles, para lo cual se acude a las *destilaciones fraccionadas*, en las que se hace la separación de los productos que destilan a diferentes temperaturas o presiones; también se emplea para separar substancias sólidas volátiles la sublimación, que se practica de diferentes maneras.

Una de ellas es la que representa el aparato (fig. 141, pág. 701), que consiste en una cápsula, en la que se coloca el material orgánico, cubierto por un cono de cartulina, en cuyas paredes interiores se condensa el vapor de la substancia volátil, generalmente en forma cristalina; así se separa el ácido benzoico del benjuí, la naftalina, etc.

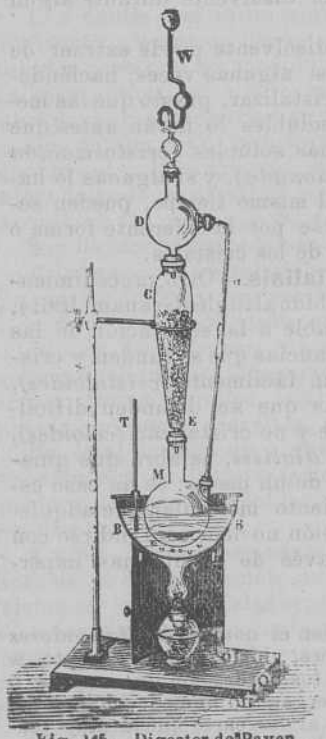


Fig. 145.—Digestor de Payen

Otro medio físico más general es la disolución en disolventes neutros, como el agua, sulfuro de carbono, cloroformo, alcoholes, éteres, etc., disolventes que deben elegirse teniendo en cuenta la naturaleza de la sustancia que se trata de disolver; este medio recibe diferentes nombres, según la temperatura y las condiciones en que se opera; se llama *maceración* si el disolvente actúa sobre el material a la temperatura ordinaria todo el tiempo necesario para que se disuelvan las substancias solubles; *extracción* si se quieren obtener las disoluciones con la menor cantidad posible de disolventes, empleando para ello los aparatos *extractores*, bien sean los *de remplazo*, en que se opera en frío sustituyendo cada vez el disolvente por una nueva porción del mismo, bien aquellos que permiten operar en caliente, realizando a la vez una *digestión* (llamada así cuando se opera a temperatura superior a la ordinaria), y en los que el líquido disolvente circula y pasa varias veces por la substancia, como sucede en los *extractores* de *Soxlet*, que no son sino un perfeccionamiento del denominado *digestor* Payen o del de Kopp.

El de Payen (fig. 145) se compone de una alargadura EC, en la que se coloca la substancia; de un matraz M, en el que se pone el disolvente, que se calienta en baño B; los vapores ascienden por el tubo O y se condensan en el matraz D, provisto del tubo de seguridad W, cayendo el líquido caliente sobre la substancia.

En el de Kopp, la alargadera y el condensador son metálicos; es útil en la práctica.

Se llama *infusión* si actúa el disolvente hirviendo sobre la substancia, haciendo cesar la ebullición en el acto; *decocción*, cuando se hace hervir el cuerpo con el disolvente durante algún tiempo.

Las diversas substancias que un disolvente puede extraer de un material orgánico, se aislan entre sí algunas 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 o color de los cristales.

Fig. 146 —Dializador.

Dialisis.—Otro procedimiento, debido al inglés Graham (1861), aplicable a la separación de las substancias que se funden y cristalizan fácilmente *(cristaloides)*, de las que se difunden difícilmente y no cristalizan *(coloides)*, es la *dialisis*, palabra que quiere decir disolución que pasa al través de un medio; es un caso especial de la difusión, o sea del movimiento molecular que adquieren los flúidos al mezclarse; esta difusión no debe confundirse con la filtración, porque se efectúa a través de membranas impermeables.

Los aparatos en que se practica reciben el nombre de *dialisadores* (figura 146), y consisten en aros de madera, vidrio, gutapercha, etc., a los que se ajusta, sujetándola a uno de los bordes con una cuerda, o por otro medio, la membrana de papel pergamino humedecido que ha de formar el fondo del dializador, y que al desecarse queda muy tensa; sobre ésta, se pone el material orgánico que se ha de someter a la dialisis, convenientemente humedecido, y a su vez el dialisador se coloca en una cápsula que contenga agua destilada, de manera que penetre su fondo dentro de aquélla unos milímetros; las substancias cristaloides pasan a través de la membrana a disolverse en el líquido exterior y las coloides quedan en el dializador. Este procedimiento ha

recibido numerosas aplicaciones, no sólo a análisis inmediata, sino también a la Toxicología (**322**) (1).

1.272. Procedimientos químicos.—Cuando las especies químicas están combinadas, hay que emplear la acción de distintos reactivos, que hagan entrar la especie química que se intenta aislar en una combinación determinada, separándole de las demás con quienes estaba unida. Los reactivos que generalmente se emplean en el análisis inmediato son algunos ácidos, los álcalis y otros óxidos metálicos, ciertas sales, etc.

Los ácidos que ordinariamente se emplean son el *sulfúrico*, *clorhídrico*, *acético*, *tánico*, etc.; los muy enérgicos se usan diluídos para que no modifiquen las substancias sobre las que se les hace actuar; su objeto es generalmente el descomponer las sales para transformarlas en otras solubles o insolubles.

Los álcalis *sosa*, *potasa* y *amoníaco*, y algunas veces la *barita*, la *cal* y la *magnesia*, sirven también para descomponer las sales, dejando en libertad la base orgánica de las mismas; para saponificar las grasas, a fin de aislar los ácidos grasos, etc.

Son de mucho uso además algunas sales, como el *acetato neutro de plomo* y el *triplúmbico*, que forman compuestos insolubles con ciertos ácidos y con varias substancias neutras; el *masicot* y *litargirio*, que reemplazan en algunas ocasiones a los acetatos anteriores; la *alúmina* y los *óxidos de estaño*, para aislar las materias colorantes, formando lacas: el *carbón animal*, para decolorar ciertos líquidos, facilitando la cristalización de las substancias que tienen disueltas, etc.

En la aplicación de algunos de estos reactivos se emplea el procedimiento de las *precipitaciones fraccionadas*, por el cual se consigue separar dos ácidos o dos bases que estén mezcladas en una disolución.

1.273. Incineración.—Complemento de la análisis inmediata es la determinación de las substancias minerales fijas que existen en los materiales orgánicos, para lo cual se les somete a la acción del calor en contacto del aire, a fin de que se quemen completamente, dejando como residuo aquéllas, que constituyen las cenizas, por lo que esta operación se llama *incineración* (página 746).

Hay substancias cuya incineración se efectúa con mucha difi-

---

(1) Véase la Memoria acerca de la *Historia y juicio crítico de la dialisis, considerada como procedimiento analítico*, escrita por el Dr. D. Manuel Sáenz Diez, premiada por la Academia Médico-Quirúrgica Matritense.—Madrid, 1871.

cultad, y es necesario auxiliarla por corrientes de aire muy intensas (hornos de viento), o mezclándolas con cuerpos como la barita y la esponja de platino, que las den porosidad y favorezcan el acceso del oxígeno del aire, o con otras que las cedan oxígeno fácilmente, para quemar su carbono, como el ácido nítrico, el óxido mercúrico, etc.

Las cenizas están formadas por cloruros, sulfatos, fosfatos, carbonatos, etc , de sodio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, etc.

1.274. Caracteres de la especie química orgánica.—Para conocer si un cuerpo aislado de un material orgánico por los medios anteriores es o no especie química, debe atenderse a los caracteres siguientes:

1.° *Forma.*—Las especies orgánicas sólidas susceptibles de *cristalizar*, lo hacen siempre en cristales de la misma forma, aun cuando procedan de disoluciones en vehículos diferentes.

2.° *Punto de fusión.*—Si son fusibles, se funden siempre a la misma temperatura, que es constante durante todo el tiempo que dura la fusión.

3.° *Punto de ebullición.*—Las substancias orgánicas que pueden hervir sin alterarse, tienen puntos de ebullición constantes. Este carácter no es de gran valor, si no se determina su constancia a presiones diferentes, porque algunas mezclas tienen la propiedad de hervir a temperatura constante.

4.° *Acción de los disolventes.*—Una especie química es insoluble o se disuelve siempre la misma cantidad en un disolvente neutro si son las mismas las condiciones en que se opera.

5.° *Combinaciones que puede formar.*—Las especies orgánicas, combinándose unas con otras, dan compuestos definidos y y de caracteres constantes, y separadas de estas combinaciones conservan sus caracteres propios, lo que no sucede con las que no son puras, o lo que es mismo, con las mezclas.

6.° *Constancia en la composición.*—Las especies orgánicas tienen, como todas las especies químicas, composición constante. hecho que se demuestra por el *análisis elemental cuantitativo*, de que se tratará más adelante.

ANALISIS CUANTITATIVO

1.275. Su división.—Una vez realizado el análisis cualitativo de una substancia, procede realizar su análisis cuantitativo. Este puede dividirse en *Análisis por vía húmeda*, que comprende los métodos *gravimétrico* y *volumétrico;* y *por vía seca*, que comprende el *docimástico (Berthier)*, (en el se que se imitan las operacio-

nes de la gran industria), y el método *al soplete* (Plattner); por *gasometría* (medida de volúmenes gaseosos), por *métodos físicos* (colorimétrico, polarimétrico, etc.), y *análisis orgánico elemental* (1).

Esta clasificación no es más que puramente teórica, puesto que en la practica se mezclan y combinan operaciones referentes a los diversos grupos.

1.276. Idea general del análisis gravimétrico.— Este método conviene cuando el cuerpo a dosar es sólido, estable y de constitución o fórmula exactamente conocida; o bien se puede transformar fácilmente en otro que posea estas cualidades y guarde con el primero una relación perfectamente determinada.

La separación del cuerpo cuya *pesada en balanza de precisión* es preciso realizar, se efectúa por evaporación de una disolución, por depósito electrolítico, o lo que es más frecuente, mediante precipitaciones adecuadas y las consiguientes filtraciones, lavados, desecaciones, etc.

Así, por ejemplo, la evaluación de la plata contenida en una disolución, se hace transformándola en *cloruro* insoluble por precipitación con clorurosódico o ClH, filtrando, lavando y secando a 110° el precipitado, y pesando éste; del peso del precipitado obtenido se pasa al del metal, estableciendo la sencilla proporción siguiente: ClAg (peso molecular) : Ag (peso atómico) = P (peso del cloruro que hemos obtenido) : x; $x = P\frac{Ag}{ClAg}$. Se ve aquí que el dato experimental P, es preciso multiplicarlo por un *factor* teórico, en este caso $\frac{Ag}{ClAg}$; estos factores están calculados de antemano, y existen tablas donde constan los *factores de análisis* que es preciso emplear para cada cuerpo *encontrado* y según sea la relación que guarda con el cuerpo *buscado* que tratamos de determinar.

Las gravimetrías pueden ser *directas* cuando se pesa el cuerpo, o compuesto por él originado, que deseamos dosar, como sucede en el ejemplo anterior; *indirectas*, cuando se trata de determinar dos o más cuerpos sin separarlos, sino haciéndoles sufrir las mismas transformaciones: como cuando se pesa una mezcla de cloruros sódico y potásico y transformados en sulfatos se vuelven a pesar, formulando después un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (método poco exacto que se debe evitar); por *diferencia*

(1) Sólo nos ocuparemos con algún más detalle del volumétrico y del elemental orgánico.

que consiste en pesar un conjunto de dos cuerpos, eliminar uno de ellos y pesar el resto, siendo el otro la diferencia (método aceptable si el que se pesa directamente es el que está en menor proporción).

1.277. Análisis volumétrico. — Denomínase así, un procedimiento general de análisis mucho más rápido que el gravimétrico, y a veces tan exacto, en el que la apreciación del peso viene dada indirectamente por la medida del volumen de un cierto líquido de concentración conocida, que se denomina *valorado*, cuya reacción con la substancia problema es total y bien determinada, y en la que es fácil conocer *su fin* por un *indicador* adecuado.

Las vasijas que se emplean para medir y utilizar los líquidos valorados, que se denominan *buretas*, son tubos de uno o dos centímetros de diámetro, divididos en centímetros cúbicos y décimas, mantenidos *verticalmente*, y por cuyo extremo inferior se puede dar salida, mediante una llave, y gota a gota, al líquido que contienen.

Las concentraciones de los líquidos valorados, pueden ser cualesquiera, con tal que sean conocidas; pero generalmente se adoptan las denominadas *normales*, y se entiende por *disolución normal* de una substancia, la que contiene en 1.000 c. c. un *peso en gramos* de aquélla, *equivalente en su acción química* al peso atómico del H (Cl o Na), expresado en gramos; así una disolución N (normal) de SO_4H_2 será la que contenga en 1 000 cc. la $^1/_2$ de la molécula-gramo de aquél; una dis. N de ClH contendrá en 1.000 cc. un *mol* (pág. 62) de este gas; una disolución de permanganato potásico será *normal* cuando contenga $^1/_5$ de su peso molecular por 1.000 cc., (si se emplea para oxidar en medio ácido) porque entonces $2MnO_4K = K_2O + 2MnO + 5O$, es decir que $2MnO_4K$ equivalen a 5O o sea a 10H y MnO_4K a 5H; pero si la misma sal se emplea para oxidar en medio neutro o alcalino, su disolución *normal* contendrá en 1.000 cc. $^1/_3$ de *mol*, porque entonces $2MnO_4K = K_2O + 2MnO_2 + 3O$ y 3O equivalen a 6H, o sea que MnO_4K equivale entonces a 3H.

Los líquidos pueden ser 2N, 3N. . nN y $N/_2$, $N/_{10}$, $N/_{100}$, etc.

Los líquidos valorados de la *misma normalidad*, se equivalen *volumen a volumen*, es decir, que volúmenes iguales de dos líquidos capaces de actuar uno sobre otro, reaccionan *íntegramente* entre sí. Así un volumen de NaOH normal *satura exactamente* a otro volumen igual de un ácido cualquiera, siempre que éste sea también de concentración *normal* y viceversa. Esta cualidad, entre otras ventajas, permite una gran sencillez y rapidez en los cálculos; así, si de un álcali Nl10 se han consumido *m. c. c.* para reaccionar íntegramente con un cierto volumen de ácido ClH, se po-

drá afirmar que en tal problema, sea cual fuere su volumen, lo que habían eran *m. c. c. de disolución decinormal* del ácido, y como la normal de ClH contiene por litro 36,46 (peso molar), la N/10 contendrá 3,646, y por c. c. 0,003646; número que multiplicado por *m* dará exactamente la solución del problema.

1.278. Clasificación de las volumetrías.—Por el modo de operar, las volumetrías pueden ser *directas* cuando se vierte el líquido valorado sobre el problema; *inversas,* si el líquido valorado es de volumen fijo y se vierte sobre él, el problema cuyo volumen variable se mide; por *diferencia,* cuando sobre un problema se añade un líquido valorado en exceso y este exceso se aprecia por otro líquido valorado; con *indicador interno* cuando éste es una substancia que se añade al problema; con *indicador externo,* cuando este, por perturbar la reacción principal se coloca fuera y hay que ensayar de tiempo en tiempo, llevando un poco de líquido sobre el indicador, haciendo en él un *toque* con el primero.

Por la naturaleza de la reacción que sirve de base a las volumetrías, éstas pueden ser:

a) Por saturación (alcalimetría y acidimetría).

b) Por oxidación o reducción (manganimetría, yodometría, etcétera).

c) Por precipitación.

1.279. Volumetrías por saturación.—Llámanse así aquellas cuya reacción fundamental es la saturación del H+ por OH−, como sucede con la *neutralización* de los ácidos por las bases (pág. 80).

Los *indicadores* que se emplean son substancias orgánicas que poseen el papel de ácidos o bases débiles, cuyas sales alcalinas, o de ácido mineral, respectivamente, son muy disociables y nos muestran el color del *ión* que debe ser diferente del que posee el ácido o base orgánica libres, y por tanto, sin disociar. Así sucede con el *tornasol* que entre otros colorantes posee la *azolitmina*, sal con anión *azul* de un ácido *rojo*; en cuanto éste se pone en libertad por existir en el líquido que lo contiene iones, hidrógeno, aparece esta última coloración. También se utilizan como indicadores substancias que cambian de función química al pasar el medio de ácido a alcalino, como sucede a la *fenoltaleína* (página 710), que es incolora en medio neutro o ácido y *roja* en presencia de indicios de álcali libre (OH−).

Los indicadores más usados, son: la *heliantina* (anaranjado de metilo), que es amarilla en líquido neutro o alcalino (unas gotas de disolución al 1 $^{0}/_{00}$ en unos 200 c. c. de problema) y *rosa* o *naranja* en líquido ácido (H−); sirve para ácidos fuertes SO_4H_2, ClH, PO_4H_3, etc.; la *fenoltaleína*, ya indicada, que enrojecida por indicios de álcali se descolora por ácidos débiles como el CO_3H_2', PO_4H_2''; y el *azul de Poirrier* que *vira* con ácidos aún más débiles, como el tercer ion del PO_4H_3 (página 285).

El líquido *patrón* que suele emplearse para valorar álcalis, y por intermedio de estos, otros ácidos, es el ClH *normal;* para prepararle se procede del modo siguiente; con un ácido ClH de concentración conocida se prepara una disolución que resulte *algo* más concentrada que lo que corresponde a 36.46 de ClH por litro; si el líquido de que se parte tiene una riqueza por ejemplo, de 25 % próximamente (densidad 1,12) se toman 200 c. c. de él y se diluyen hasta 1.C00 c. c. Por otra parte, se calcina en un crisol un poco de CO_3HNa (que existe purísimo en el comercio) para transformarle en CO_3Na_2 y una vez frío el producto, se encierra en un vasito de tapón esmerilado, del que mediante balanza de precisión se toman tres o cuatro porciones (entre 2 y 2,5 gramos cada una) pesadas exactamente. Cada porción de CO_3Na_2 se disuelve cuida-

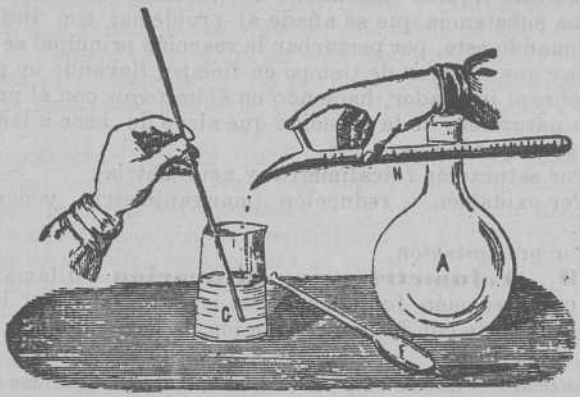


Fig. 147.—Ensayo alcalimétrico.

dosa y totalmente en agua y se le añaden dos gotas de *heliantina* al 1 %, vertiendo sobre ella gota a gota, el ácido preparado y contenido en una bureta (fig. 147) hasta coloración rosada franca y se anota el volumen de ácido gastado para conseguirlo; se repite la operación con las demás tomas de CO_3Na_2, siendo preciso que al menos dos operaciones sean concordantes al 1 o 2 %. Conseguido esto, como 2,65g de CO_3Na_2 exigirían justamente 50 c. c. de ClH N y aquí habrán consumido una cantidad menor (por ser el ácido más concentrado), se calcula el agua que hay que añadir a un volumen de aquel para convertirlo en exactamente normal, o bien el factor de corrección o equivalencia, por quien habrá que multiplicar los resultados para que resulten como si lo fuera: si v es el volumen de ácido gastado para saturar p gramos de CO_3Na_2 y es x el volumen que correspondería al ácido N, ($x = p/0{,}053$), el coeficiente será igual a x/v.

Un tipo de este género de volumetrías, es la *hidrotimetría* que se practica para medir la *dureza* de un agua, cuya potabili-

dad se desea conocer; la *dureza* de un agua es producida por las sales alcalino-térreas o de Mg que posee (sulfatos, cloruros o bicarbonatos); una parte de CO_3Ca en 100.000 de agua constituye *un grado* hidrotimétrico (sistema francés). La dureza relativa a los bicarbonatos se denomina *temporal* porque al hervir desaparece por precipitarse carbonato (cálcico más frecuentemente) neutro; se mide añadiendo a 100 c c de agua, heliantina, y ClH N/10 hasta virage; la dureza referente a las demás sales se denomina *permanente* porque no desaparece por ebullición, y se mide añadiendo al agua un volumen conocido de disolución N/10 de CO_3Na_2 e hirviendo: se precipitarán los carbonatos que ya el agua tuviera mas los correspondientes a las demás sales; en el líquido claro se valora después el CO_3Na_2 que ha sobrado, con ClH N/10 y heliantina, y por diferencia se sabrá el CO_3Na_2 consumido en precipitar las sales que corresponden a la dureza permanente (1).

1.280. Volumetrías por oxidación o reducción. Tipo de este género, son aquellas cuya reacción fundamental, es la oxidación por medio del $Mn\,O_4\,K$ en líquido ácido o neutro, según los modos de descomposición ya expresados (pág. 778); *el indicador* en estas volumetrías, es la descoloración que el propio permanganato experimenta al ser añadido a un cuerpo reductor, descoloración que cesa y persiste por tanto el color propio del reactivo, cuando la oxidación ha terminado.

La disolución normal de permanganato, se prepara disolviendo un exceso de esta sal en agua, manteniendo la disolución preparada al abrigo de la luz, durante algunos días, (para dar lugar a que la materia orgánica del agua, vasija, etc , actúe sobre el reactivo y no altere después su valor) y valorándola después; esta valoración puede hacerse con hierro purísimo electrolítico, ácido oxálico, sal de Mohr (sulfato-ferroso amónico); pero uno de los procedimientos más cómodos y exactos, es emplear el oxalato sódico purísimo que existe en el comercio, bien seco, disolviéndolo, añadiéndole SO_4H_2, operando en caliente y sabiendo que 0,1 g de sal equivale a 14,91 de MnO_4K N/10.

Mediante la manganimetría, no solo se pueden medir una por-

(1) Boutron y Boudet, idearon la *hidrotimetría* en otra forma: para practicarla según estos autores, se necesita tener una disolución de valor conocido, de una sal cálcica (cloruro o sulfato) o bárica (cloruro) y otra disolución alcohólica de jabón, valorada, con una cantidad conocida de la primera, *hasta formar espuma persistente;* conocidos estos datos, se determinan cuántos volúmenes de la disolución de jabón consume un volumen conocido del agua que se ensaya, hasta que la espuma persista, o sean los *grados hidrotimétricos* de la misma.

ción de cuerpos reductores, ferroso-ion, NO_2H, ácido oxálico y oxalatos, materias orgánicas diversas (tanino en las aguas), etc., sino también por diferencia e intermedio de un reductor, multitud de cuerpos oxidantes: MnO_2 (con exceso de sal ferrosa) PbO_2, Pb_3O_4, persulfatos, percarbonatos, H_3O_2 (directamente), etc.

Otro tipo de este género de volumetrías es la *clorometría* que se funda en la propiedad que tiene el cloro de oxidar el anhidrido arsenioso en presencia del agua, transformándole en ácido arsénico:

$$As_2O_3 + 4Cl + 5H_2O = 2AsO_4H_3 + 4ClH.$$

Se prepara la disolución normal de anhidrido arsenioso, pesando 4,486 gramos de este anhidrido puro, que es la cantidad de este cuerpo equivalente a la de ácido arsenioso, que se transforma en ácido arsénico con un litro de cloro; se les disuelve en 30 gramos de ácido clorhídrico, diluído en su volumen de agua destilada, y se añade después la cantidad de ésta necesaria para completar un litro: 1 c. c. de este líquido representará 1 c. c. de gas cloro. Para apreciar cuándo ha terminado la oxidación del ácido arsenioso, se tiñe el líquido de azul con unas gotas de disolución de añil.

Para ensayar, por ejemplo, un cloruro de cal comercial (**645**), se toman porciones de varios puntos de su masa, se mezclan íntimamente, y de la mezcla se pesan 10 gramos, que se trituran en un mortero añadiendo agua para formar lechada, que se va vertiendo en una probeta o en un matraz graduado, de un litro; se lava el mortero con agua que se añade a 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 depositen las substancias insolubles que siempre contienen los cloruros, y con el líquido transparente se llena una bureta graduada, vertiéndole gota a gota sobre un volumen conocido (10 c. c.) de la disolucicn de ácido arsenioso, previamente teñida de azul con el añil; cuando al añadir una gota de la disolución de cloruro, desaparezca el color azul del líquido, es prueba de que ha terminado la operación, y por el volumen consumido se calcula fácilmente la cantidad de cloro que hay en los 10 gramos de cloruro, y por lo tanto, en un kilogramo.

Yodometría: el fundamento de esta volumetría, es la reacción que tiene lugar entre el *yodo* y el *hiposulfito sódico* (pág. 116), por la que se forman yoduros y tetrationato alcalinos, ambos incoloros; el indicador es la descoloración del yodo, o mejor aún el intenso color azul que resulta por la acción de éste sobre el engrudo de almidón, según los casos.

Las disoluciones tipo de yodo $N/_{10}$, se preparan retirando cuidadosamente de un frasco tarado 12, 685 g de yodo purísimo reblimado y seco, que se vierten rápidamente en 100 cc. de agua,

que contienen 20 gramos de *yoduro potásico* (sino, no se disuelve el yodo), y completando después el volumen hasta 1.000 cc.

Vertiendo el yodo sobre el problema hasta colorear el engrudo de almidón añadido a aquel, se pueden medir: ácido sulfuroso, sulfitos e hiposulfitos; SH_2 y sulfuros solubles o insolubles capaces de dar SH_2 con los ácidos: $SH_2 + I = S + 2IH$ (*sulfhidrometría*); los comp. de Sb, Sn y As en el mínimo de oxidación que pasan al máximo, según expresa la siguiente reacción:

$$As_2O_3 + 4I + 2H_2O = As_2O_5 + 4IH$$

como ésta es reversible, es preciso añadir CO_3HNa para saturar el IH a medida que se forme. Por intermedio de anhidrido arsenioso valorado y por diferencia, se pueden medir yodométricamente multitud de oxidantes, cloro, bromo, hipocloritos, etc.

Vertiendo hiposulfito valorado sobre el problema en que haya yodo y engrudo de almidón, hasta descoloración, pueden dosarse: yodo libre y todos los cuerpos que pueden ponerlo en libertad de un yoduro (halógenos, sales férricas, MnO_2 + ClH, ácido crómico y cromatos + SO_4H_2, MnO_4H y permanganatos + SO_4H_2, ClOH e hipocloritos, ácido yódico y yodatos en líquido ácido), etc.

Pueden también valorarse ácidos por yodometría mediante la reacción:

$$IO_3K + 5IK + 6ClH = 3H_2O + 6ClK + 6I$$

Como se ve, la yodometría, que es una de las volumetrías más exactas, es también de las que poseen aplicaciones más numerosas e importantes.

1.281. Volumetrías por precipitación.—Son tantas y tan variadas que no pueden darse normas generales respecto de ellas, nos limitaremos a señalar algunas como tipo de las mismas.

Los cloruros (Cl') pueden ser medidos añadiendo sobre ellos nitrato de plata valorado (se prepara disolviendo en agua el peso debido de la sal pura y seca), con el que formarán cloruro insoluble; el indicador, es un poco de cromato potásico que se mezcla al problema, el cual, al terminar el NO_3Ag de precipitar todo el cloro-ión que existe en aquél, actúa sobre la nueva gota de él que llega al ensayo, formando cromato argéntico *rojo* (el líquido deberá estar neutro), que tiñe por tanto al *blanco* del cloruro argéntico antes formado; (una ligera coloración rosada marca el fin de la reacción).

El ión plata en líquido nítrico, puede ser medido por el *sulfocianato amónico* valorado, que precipita el sulfocianato argéntico blanco: si con la plata hay un poco de ión férrico (sulfato férrico amónico de preferencia) al terminar la precipitación de aquélla,

aparecerá el *rojo* del sulfocianato férrico manchando en rosa, como en el caso anterior, el blanco de la reacción principal:

Los fosfatos (PO_4''') pueden dosarse añadiendo *acetato de uranilo* valorado, que precipita con aquéllos cuantitativamente; el indicador en este caso *es externo*, y se halla constituído por una serie de gotas de disolución de *ferrocianuro potásico* colocadas sobre una placa de porcelana o azulejo *ensebados* que se coloca junto al ensayo: con la misma varilla con que se agita aquél, se toca de vez en cuando (lavándola antes de volverla a introducir en el vaso) a una gota del indicador; cuando aparezca un precipitado *pardo* de ferrocianuro de uranilo, será prueba de que el reactivo valorado no tiene sobre quien actuar, y ha quedado libre, habiendo terminado, por tanto, con anterioridad, la precipitación (volumetrías menos exactas).

ANÁLISIS ELEMENTAL ORGÁNICO CUANTITATIVO

1.282. Los procedimientos más usuales para practicar el análisis elemental de una substancia orgánica *pura* y *seca* son diferentes, según que la substancia esté formada por carbono e hidrógeno o por carbono, hidrógeno y oxígeno, o contenga además nitrógeno (Jannasch y V. Mayer dieron a conocer (1887) un procedimiento para determinar en una sola operación el carbono, hidrógeno y nitrógeno) o algún otro elemento: según esto, los procedimientos analíticos se dividirán de la siguiente manera: 1.°, *determinación del carbono, hidrógeno y oxígeno;* 2.°, *del nitrógeno*; 3.°, *de los demás elementos.*

1.283. Determinación del carbono, del hidrógeno y del oxígeno.—Está fundada en la propiedad que tienen el carbono y el hidrógeno de las substancias orgánicas, cuando se las calienta con un cuerpo que las ceda fácilmente oxígeno (*combustión*), de transformarse en anhídrido carbónico y agua respectivamente, de cuyas cantidades se deducen fácilmente la de aquellos elementos. El oxígeno se determina por diferencia, es decir, restando del peso de la substancia sometida al análisis lo que pesan el carbono, el hidrógeno y demás componentes; si la diferencia es cero, indica que no contiene oxígeno.

El procedimiento más seguido para determinar el carbono y el hidrógeno es el de Liebig, con algunas modificaciones, cuyo objeto es evitar, o por lo menos disminuir, varias causas de error, con lo que se ha conseguido hacerle muy exacto.

Procedimiento de Liebig.—Está fundado en la propiedad

que tiene el óxido cúprico de ceder su oxígeno a las substancias orgánicas que con él se calientan, para transformar su carbono en *anhídrido carbónico,* y su hidrógeno en *agua,* que, recogidos convenientemente, se pueden pesar. El óxido de cobre se calcina poco antes de emplearle, para que pierda toda el agua que puede tener interpuesta y algún cuerpo orgánico que le impurifique, y serían causa de error. En algunos casos se emplea el cromato de plomo en sustitución del óxido cúprico.

La substancia que se va a someter a la combustión, previamente pulverizada si es sólida, desecada y pesada, se mezcla con dicho óxido y se introduce en un *tubo de combustión* bien limpio y seco, de vidrio poco fusible. Si es líquida y fija, se la coloca en una navecilla de vidrio o de porcelana, y si es volátil, se la encierra en una esferita o ampolla de vidrio; una y otra se introducen 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, es de 30 a 50 centigramos.

Fig. 148. Tubo de combustión.

El tubo de combustión R T (fig. 148) que se emplea en este procedimiento, es de unos 60 centímetros de largo por 9 a 15 milímetros de diámetro y unos dos de grueso: uno de sus extremos es cerrado y estirado en punta, como indica la figura; el otro se le cierra con un buen tapón de corcho bien seco, y está atravesado por un tubito de vidrio; se le envuelve en una hoja delgada de cobre o de latón, para evitar que se deforme, y se le coloca en el *hornillo de combustión* B (figura 149), que se calienta con gas del alumbrado; el extremo abierto sale algo fuera del hornillo y a él se adapta por un tubo de goma otro de vidrio *j g* pesado de antemano, con *cloruro cálcico* para absorber el agua producida; a éste se adapta otro *h*, llamado *tubo de bolas de Liebig*, también pesado previamente, después de colocar lejía de potasa que marque unos 45° B.e y ocupe las tres bolas inferiores, para absorber el anhídrido carbónico. Se acostumbra a ponerle en comunicación con otro *i*, en U, que contenga fragmentos de potasa cáustica, para retener el anhídrido carbónico que no haya sido absorbido en el anterior.

Se calienta el tubo de combustión de delante atrás; comienza a desprenderse burbujas gaseosas, primero del aire del aparato y después de anhídrido carbónico y de vapor de agua, producidos por la combustión que son absorbidos por la potasa y por el cloruro cálcico respectivamente; cuando calentado en toda su longitud ya no se desprende más burbujas gaseosas, es prueba que ha terminado la operación; pero como en el interior del tubo hay vapor acuoso y anhídrido carbónico que es preciso hacer llegar al cloruro cálcico y a la potasa, se

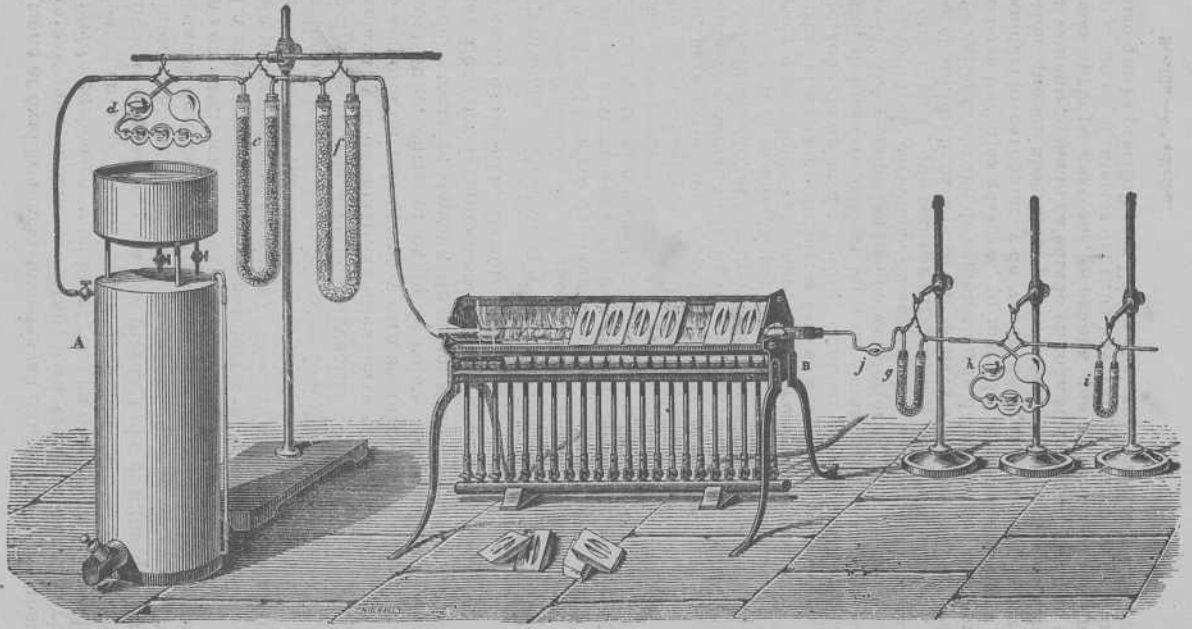


Fig. 149.—Aparato para determinar el carbono e hidrógeno de las substancias orgánicas, por el procedimiento de Liebig, modificado.

rompe su punta afilada, y al mismo tiempo se aspira por la extremidad libre del último tubo *i*, o bien aquélla se pone en comunicación con un gasómetro A, lleno de oxígeno, que se hace pasar previamente por el tubo de bolas *d*, y por dos *e* y *f*, que contienen potasa y piedra pómez impregnada de ácido sulfúrico.

Pesando nuevamente el tubo *j g* y los *hi*, su aumento de peso será el del agua y el del anhídrido carbónico que han absorbido, de los que se deduce fácilmente, el del hidrógeno y del carbono que contenía la substancia sometida al análisis; si la suma de éstos es igual al de aquélla, se prueba que no contenían oxígeno; pero si es menor, la diferencia representa la cantidad de éste.

El cálculo de las cantidades de carbono y de hidrógeno, se hace sabiendo que cada molécula-gramo de anhídrido carbónico pesa 44 gramos y contiene 12 de carbono, y cada una de agua, que pesa 18, contiene dos de hidrógeno; con estos datos y los pesos del anhídrido carbónico y del agua obtenidos en la combustión, se forman proporciones, cuya resolución dará las cantidades de carbono e hidrógeno. Estas y la de oxígeno, si le hay, se refieren después a 100 partes de substancia. (Véase el Apéndice *Problemas de Química*, inserto al final.)

1.284. Determinación del nitrógeno.—Puede hacerse al estado de *nitrógeno* libre o al estado de *amoníaco;* en determinaciones delicadas se recurre al primero, y en los análisis industriales se utiliza generalmente el segundo procedimiento.

Procedimiento de Dumas.—Es el procedimiento más general, y consiste en quemar la substancia orgánica por medio del óxido de cobre en atmósfera de anhídrido carbónico y recoger el nitrógeno que queda libre.

En este procedimiento se usa un tubo de combustión análogo al descrito en el método de Liebig, con la sola modificación de que en la parte cerrada va primero una columna de carbonato magnésico o de bicarbonato sódico, y entre el óxido de cobre y el tubo de desprendimiento se coloca una espiral de cobre, que tiene por objeto reducir a nitrógeno libre los óxidos de nitrógeno que se forman en la combustión.

Se empieza por calentar la parte del tubo que contiene el carbonato, para que el anhídrido carbónico producido arrastre todo el aire y quede el aparato sin nitrógeno gaseoso, lo que se ha logrado cuando las burbujas gaseosas que salen del tubo son totalmente absorbidas por una lejía de potasa. Se calienta luego la espiral de cobre y se sigue la misma marcha que en la determinación del carbono. El gas se recoge en un tubo graduado, sobre una lejía alcalina, para absorber el carbónico. Cuando no hay más desprendimiento se calienta de nuevo la porción productora de carbónico, hasta que el gas es completamente absorbido por la lejía, y de este modo se recoge el nitrógeno que estaba en el tubo de combustión.

Del volumen de gas recogido se deduce el peso del nitrógeno aplicando la siguiente fórmula:

$$P = \frac{V\,(H - f)}{(1 + 0{,}00366t)\,760}\,0{,}001256$$

V = volumen del gas, y 0,001256 el peso de un c. c. de nitrógeno.

Procedimiento de Will y Warrentrapp.—El álcali que se emplea es la *cal sodada o sosada*, más enérgica que la cal y que no ataca el vidrio como la sosa; se prepara calentando en crisol de barro la mezcla de una parte de sosa cáustica y dos de cal apagada; se conserva en frascos bien cerrados.

Se mezcla en mortero de porcelana la substancia cuyo nitrógeno se va a determinar, desecada de antemano, con exceso de cal sodada

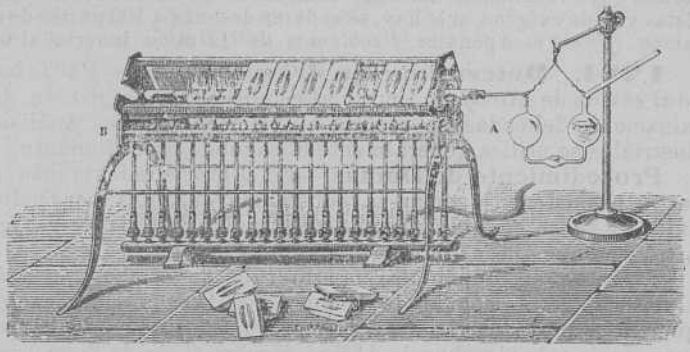


Fig. 150.—Aparato para determinar el nitrógeno de las substancias orgánicas.

en polvo, y se introduce en un tubo de combustión semejante al de la figura 145, en el que previamente se ha puesto un poco de cal sodada en grano; comunica con otro A (fig. 150), que recibe el nombre de *tubo de Will*, en el que se pone ácido clorhídrico puro; calentando el tubo de combstión en el hornillo B, se desprende amoníaco, que es absorbido por el clorhídrico para formar cloruro amónico; terminada la operación, se aspira por el extremo del tubo de Will, al mismo tiempo que se rompe la punta del de combustión, a fin de arrastrar todo el amoníaco hacia el ácido clorhídrico; se vierte éste en cápsula de porcelana, se le trata por disolución de ácido cloro-platínico, para que se forme cloro-platinato amónico (**891**), que recogido convenientemente, desecado y pesado, permite calcular la cantidad de nitrógeno.

Cada molécula-gramo de dicho cloruro doble, que pesa 442,62 gramos, contiene dos átomos de nitrógeno, que pesan 28, con cuyos números y el peso del cloroplatinato obtenido, es fácil formar una pro-

porción que dé el peso del nitrógeno que hay en la cantidad de substancia analizada; después se refiere a 100 partes. Mejor es calcinar el cloroplatinato, y por el peso del platino metálico obtenido, deducir el del nitrógeno hallado.

Procedimiento de Peligot.—Siendo necesario para algunas industrias determinar con más rapidez que por el procedimiento anterior, aunque no con tanta exactitud, el nitrógeno de algunas substancias (alimentos, abonos, etc.), Peligot ideó recoger el amoníaco en ácido sulfúrico diluído en agua, pero valorado de antemano, por un procedimiento acidimétrico (pág. 779) se averigua cuánto ácido sulfúrico ha quedado sin neutralizar por el amoníaco, y restando esta cantidad de la del ácido que se puso en el tubo, la diferencia será el que ha sido neutralizado por aquél, cuya cantidad permite calcular la de amoníaco y, por consiguiente, la de nitrógeno (1).

Procedimiento de Kjeldahl.—Es el más usado de los que determinan el nitrógeno al estado de amoníaco. Este, como todos los del mismo grupo, no es aplicable en todos los casos, pues el nitrógeno de los compuestos nitrados, azoicos y diazoicos no se transforma fácilmente en amoníaco.

El fundamento del procedimiento es que las substancias orgánicas nitrogenadas calentadas con ácido sulfúrico concentrado se destruyen y el nitrógeno queda en forma de amoníaco. Se emplea ácido sulfúrico con anhidrido sulfúrico y se calienta con el compuesto nitrogenado a una temperatura próximamente a la de su ebullición, hasta que el líquido queda incoloro. Para facilitar la oxidación se añade un poco de mercurio, y al final, si es necesario un poco de permanganato potásico. Se diluye el líquido, se alcaliniza con sosa, se precipita el mercurio por el sulfuro sódico y se destila en aparatos especiales para recoger el amoníaco sobre ácido sulfúrico valorado; de la cantidad de ácido saturado se deduce la del amoníaco formado, y por lo tanto, la del nitrógeno contenido en el peso de substancia analizada.

1.285. Determinación de los demás elementos. Para determinar el *azufre*, el *fósforo* y el *arsénico* se les transforma respectivamente en sulfato, fosfato o arseniato solubles, tomando pesos conocidos de la substancia, y se determinan la cantidad de dichas sales por los procedimientos empleados en el análisis químico.

---

(1) El Dr. Sáenz Díez introdujo una modificación muy práctica, que consiste en sustituir el tubo de combustión de vidrio por otro de hierro (el cañón de una carabina). Memoria.—«Sobre los alimentos que consume la clase labradora, etc., 1878 (pág. 264), premiada por la R. A. de Ciencias.

La determinación cuantitativa del *cloro, bromo* y *yodo* se hace transformándoles en cloruro, bromuro y yoduro solubles, si ya no lo están, y precipitándoles en estado de cloruro, bromuro y yoduro argénticos por el nitrato de plata.

Los *metales* se determinan incinerando un peso conocido de la substancia con las precauciones convenientes y hallando su cantidad en la ceniza obtenida, como enseña el análisis químico.

APÉNDICE

PROBLEMAS DE QUÍMICA

I.—Calcular las cantidades de sodio y agua que tendrán que reaccionar para obtener 5 *gramos* de hidrógeno y el *volumen* que ocupará este gas.

1.° Sustituyendo en la igualdad que expresa la reacción entre el sodio y el agua (pág. 102) los pesos atómicos y moleculares respectivos, se tendrán:

$$\frac{2Na}{46} + \frac{2H_2O}{35{,}92} = 2NaOH + \frac{2H}{2}$$

Con estos datos y el del problema se plantean las proporciones siguientes:

$$2 : 46 :: 5 : x \qquad x = \frac{45 \times 5}{2} = 115 \text{ gramos de } \textit{sodio}.$$

$$2 : 35{,}92 :: 5 : y \qquad y = \frac{35{,}92 \times 5}{2} = 89{,}8 \quad \text{» } \textit{agua}.$$

2.° 1000 c. c. o sea 1 litro de gas hidrógeno, pesan 0,089 gramos (página 98), luego 5 gramos de dicho gas ocuparán: $5 : 0{,}089 = 56{,}18$ litros.

II.—Calcular las cantidades de *cinc* y *ácido sulfúrico* que han de reaccionar para llenar de *hidrógeno* un globo esférico de 2 *metros de diámetro*.

El volumen del globo, y por lo tanto, el del gas hidrógeno que habrá que obtener para llenarle, se halla por la fórmula $\frac{4}{3}\pi r^3$, que da el volumen de una esfera conocido su radio, en la que substituyendo los valores de π y de r (radio = 1 metro), se tendrá;

$$\frac{4}{3} \times 3{,}1415... \times 1^3 = \frac{4 \times 3{,}1415}{3} = \frac{12{,}566}{3} = 4{,}1886 \text{ metros cúbicos.}$$

Pesando 1 litro de hidrógeno 0,089 gramos, 1 metro cúbico (1000 litros), pesará $0{,}89 \times 1000 = 89$ gramos y, por lo tanto, $4{,}1886 \times 89 = 372{,}785$ gramos, será el peso del hidrógeno que ha de llenar el globo. Sustituyendo en la reacción (pág. 103), los pesos atómicos y moleculares respectivos y planteando proporciones, se tendrá:

$$\frac{Zn}{64{,}9} + \frac{SO_4H_2}{97{,}82} + aq. = SO_4Zn + aq. + \frac{2H}{2}$$

$2 : 64{,}9 :: 372{,}785 : x \quad x = \dfrac{64{,}9 \times 372{,}785}{2} = 12096{,}87$ gramos de *cinc*.

$2 : 97{,}82 :: 372{,}785 : y \quad y = \dfrac{97{,}82 \times 372{,}785}{2} = 18282{,}91$ „ *ácido sulfúrico*.

III.—Calcular las cantidades de cloruro sódico, bióxido de manganeso y ácido sulfúrico necesarias para desprender 25 litros de gas cloro.

Este cloro pesará $25 \times 3{,}168$ gramos [peso de un litro de cloro (página 108)] = 79,2 gramos. Reacción (**108**):

$$\underset{116{,}72}{2ClNa} + \underset{86{,}72}{MnO_2} + \underset{195{,}64}{2SO_4H_2} = SO_4Na_2 + SO_4Mn + 2H_2O + \underset{70{,}74}{2Cl}$$

$70{,}74 : 116{,}72 :: 79{,}2 : x \quad x = 130{,}68$ gramos de *cloruro sódico*.
$70{,}74 : 86{,}72 :: 79{,}2 : y \quad y = 97{,}09$ „ *bióxido de manganeso*.
$70{,}74 : 195{,}64 :: 79{,}2 : z \quad z = 219{,}03$ „ *ácido sulfúrico*.

IV.—¿Cuánto clorato potásico será necesario para obtener 50 litros de gas oxígeno? Cada litro de oxígeno pesa 1,429 gramos (página 139):

$1{,}429 \times 50 = 71{,}45$ gramos pesan los 50 litros de oxígeno.

$$\underset{122{,}28}{ClO_3K} = ClK + \underset{47{,}88}{O_3}$$

$47{,}88 : 122{,}28 :: 71{,}45 : x \quad x = 182{,}475$ gramos de *clorato potásico*.

V.—Calcular el volumen que ocuparán a 0° y 760mm los gases procedentes de la combustión de 100 gramos de pólvora (pág. 408):

$$\underset{201{,}86}{2NO_3K} + \underset{31{,}98}{S} + \underset{35{,}91}{3C} = SK_2 + \underset{28{,}04}{2N} + \underset{131{,}67}{3CO_2}$$

Según la reacción anterior, 269,75 gramos de pólvora dan 28,04 gramos de nitrógeno y 131,67 de anhidrido carbónico; 100 gramos de pólvora darán, según eso, 10,39 gramos de nitrógeno y 48,81 gramos de anhidrido carbónico; pesando un litro de nitrógeno 1,256 gramos y un litro de anhidrido carbónico, 1,971 gramos, se hallará que el volumen del nitrógeno es 8,278 litros y el del anhidrido carbónico 24,764 litros y, por consiguiente, los gases procedentes de la combustión de 100 gramos de pólvora ocuparán a 0° y 760mm próximamente 33 litros.

VI.—Calcular el volumen que a la temperatura de 10° y presión de 75mm ocupará el anhidrido carbónico completamente seco que puede desprenderse de 60 gramos de carbonato cálcico por la acción del ácido clorhídrico:

$$\underset{99{,}76}{CO_3Ca} + 2ClH,aq. = Cl_2Ca + aq. + H_2O + \underset{43{,}89}{CO_2}$$

$99{,}76 : 43{,}89 :: 60 : x \quad x = 26{,}397$ gramos de *anhidrido carbónico*.

Para determinar el volumen que ocuparán estos 26,397 gramos de gas anhidrido carbónico a 10° y 750mm, se tendrá que un litro de aire a dicha temperatura y presión pesa $\frac{1{,}2931 \times 750}{760(1+0{,}00367\times 10)}$ y un litro de anhidrido carbónico en las mismas condiciones pesará $\frac{1{,}524\times 1{,}2931\times 750}{760(1+0{,}00367\times 10)}$ y dividiendo por esta cantidad los 26,397 gramos, peso del anhidrido carbónico, se tendrá:

$$26{,}397 : \frac{1{,}524\times 1{,}2931\times 750}{760(1+0{,}00367\times 10)} = \frac{26{,}397\times 760(1+0{,}00367+10)}{1{,}524\times 1{,}2931\times 750} = 14{,}10 \text{ litros.}$$

VII.—Calcular el nitrógeno que se desprenderá por la calcinación de 20 gramos de nitrito amónico y el volumen que ocupará dicho gas a la temperatura de 16°, presión de 759mm y suponiéndole saturado de vapor acuoso:

$$\frac{NO_2(NH_4)}{63{,}96} = \frac{2H_2O}{} + \frac{2N}{28{,}04}$$

$63{,}96 : 28{,}04 :: 20 : x \quad x = 8{,}769$ gramos de *nitrógeno*.

Para determinar el volumen que ocupará este nitrógeno en las condiciones que exige el problema, se tendrá que la fuerza elástica del vapor acuoso a la temperatura de 16° es 13,54mm y, por lo tanto, que un litro de nitrógeno saturado de vapor acuoso, a 16° y 759mm pesará:

$$\frac{1{,}2931 \text{ grm.} \times 0{,}9714 \text{ (densidad del N)} \times (759 - 13{,}54)}{760\,(1 + 0{,}00367 \times 16)} = 1{,}164 \text{ gramos,}$$

luégo el volumen que ocupan los 8,769 gramos de nitrógeno a 16° y 759 mm, será:

$$\frac{8{,}769}{1{,}164} = 7{,}55 \text{ litros.}$$

VIII.—Calcular cuánto oxígeno en peso y en volumen será necesario para quemar un litro de gas ácido sulfhídrico y cuánta agua y anhidrido sulfuroso resultarán de dicha combustión:

$$\frac{SH_2}{33{,}98} + \frac{O_2}{47{,}88} = \frac{H_2O}{17{,}96} + \frac{SO_2}{63{,}90}$$

Pesando un litro de SH_2 1,54 gramos, se necesitarán, según la reacción anterior, 2,1659 gramos de oxígeno para quemarle, o lo que es lo mismo, 1,515 litros y se formarán 0,815 gramos de *agua* y 2,896 gramos de *anhidrido sulfuroso*.

IX.—Calcular las cantidades de cloruro sódico, ácido sulfúrico y agua, necesarias para preparar 1 kilogramo de ácido clorhídrico de la fórmula $ClH,3H_2O$:

$$\underset{58,36}{ClNa} + \underset{97,82}{SO_4H_2} + \underset{53,88}{3H_2O} = SO_4HNa + \underset{90,25}{ClH,3H_2O}$$

90,25 : 1 :: 58,36 : x x = 646,65 gramos de *cloruro sódico.*
90,25 : 1 :: 97,82 : y y = 1083,87 » *ácido sulfúrico.*
90,25 : 1 :: 53,88 : z z = 597,00 » *agua.*

X.—Calcular las cantidades de cloruro sódico y ácido sulfúrico que habrá que emplear para preparar 1 kilogramo de ácido clorhídrico disuelto en agua, que marque 22° en el areómetro de Baumé.

Según la tabla de Lunge y Marchleswski (véase *Agenda du chimiste*, por MM. Salet, Girard y Pabst.—París, 1 97), el ácido clorhídrico de 22° contiene 35,38 por 100 de ClH; en 1 kilogramo de dicho ácido habrá 353,9 gramos de ClH y 646,1 gramos de agua. Para hallar el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico necesarios para obtener los 353,9 gramos de ClH, se sigue la misma marcha que en el problema anterior, y se hallará que se necesitan 567,87 gramos de *cloruro sódico*, y 956,84 de *ácido sulfúrico.*

XI—Calcular las cantidades de cloruro amónico y cal (hidrato cálcico) necesarias para saturar de gas amoníaco un litro de agua a la temperatura de 15°.

A 15° un volumen de agua disuelve 783 volúmenes de gas amoníaco (**297**); luego en el caso actual habrá que obtener 783 litros de gas amoníaco, que pesan 595,6.6 gramos. Calculadas las cantidades de cloruro amónico y cal por la reacción del párrafo **299**, se halla que son 1871,62 gramos de *cloruro amónico* y 1294,08 gramos de *cal.*

XII—¿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 volumen de agua y v al del ácido, se tendrán las ecuaciones siguientes:

$$V + v = 500 \text{ c. c.} \qquad V \times 1 + v \times 1{,}522 = 500 \times 1{,}155.$$

Despejando V y v en estas dos ecuaciones, se obtendrán los valores siguientes.

V = 351,5 c. c. de *agua* y v = 148,5 c. c. de *ácido nítrico* de 1,522 densidad.

XIII.—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 1 c. c. de ella equivale a 0,00294 gramos de cal) hasta formar espuma persistente; 100 c. c. de agua destilada necesitan 0,5 c. c. para formar dicha espuma.

El consumo real de la disolución de jabón, debido a las sales cálci-

cas, será $5,5 \cdot 0,05 = 5,45$ c. c. La cal que representan será $0,00911 \times 5,45 = 0,0161$ gramos en 10 c. c. del agua; en un litro habrá $0,0161 \times 10 = 0,161$ gramos de *cal*.

Nota.—Hirviendo durante bastante tiempo un volumen conocido del agua para que se deposite el carbonato cálcico disuelto a 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 un volumen conocido del líquido filtrado, el consumo de la disolución de jabón será menor y corresponderá a la cal de las sales solubles (cloruro, sulfato, nitrato) y la diferencia entre ambos ensayos será el que corresponda a la cal en estado de bicarbonato.

XIV.—Sulfhidrometria.—Un decilitro de un agua sulfhídrica ha consumido 0,5 c. c. de disolución N/10 de yodo; calcular la cantidad de azufre que habrá en un litro de dicha agua y el ácido sulfhídrico en peso y en volumen que representa dicho azufre.

Cada c. c. de la bureta representan 0,0127 gramos de yodo y, por lo tanto, las 5 décimas equivalen a 0,00635 gramos, que será el consumo correspondiente a un decilitro de agua, y 0,0635 gramos lo correspondiente a un litro. Cada 253,12 (254) de yodo precipitan 31,98 (32) de azufre, luego 0,0635 representarán 0,008 gramos de azufre, que equivalen a 0,0085 gramos o a 5,50 c. c. de *ácido sulfhídrico*.

XV.—Una mezcla de ácidos clorhídrico y fosfórico ha consumido 80 c. c. de solución N de NaOH al ser valorados en presencia de la *heliantina* y 50 c. c. de la misma en presencia de la *fenoltaleína*; ¿cuánto hay de cada ácido?

La *heliantina* virará (pág. 779) cuando la sosa haya neutralizado todo el ClH y $^1/_3$ del PO_4H_3 y la *fenoltaleína*, cuando se hayan neutralizado todo el ClH y $^2/_3$ del PO_4H_3; luego se podrá escribir $x + y = 80$ c. c. y $x + 2y = 50$ c. c.; restando ambas ecuaciones, resulta $y = 20$ c. c. (o sea todo el fosfórico = 60 c. c. de ácido N) y x (ClH) = 10 c. c.

XVI.—Analizados por el procedimiento de Liebig (pág. 787) 0,45 gramos de una substancia orgánica compuesta de carbono, hidrógeno y oxigeno, ha dado 0,66 gramos de anhídrido carbónico y 0,27 gramos de agua. Con estos datos calcular la composición centesimal de dicha substancia.

Las cantidades de carbono e hidrógeno se hallarán resolviendo las proporciones siguientes:

$$44 : 12 :: 0,66 : x \qquad x = 0,18 \text{ gramos de C.}$$
$$18 : 2 :: 0,27 : y \qquad y = 0,03 \text{ „ de H.}$$

Suma del C y del H = 0,21
Peso de la substancia sometida al análisis = 0,45

Diferencia = 0,24 „ de O.

La composición centesimal se tendrá resolviendo las proporciones siguientes:

$0{,}45 : 0{,}18 :: 100 : x \quad x = 40{,}00$ de C.
$0{,}48 : 0{,}03 :: 160 : y \quad y = 6{,}66$ de H.
$0{,}45 : 0{,}24 :: 100 : z \quad z = 53{,}34$ de O.

Suma 100,00

XVII.—Se ha determinado el nitrógeno de 0,486 gramos de una substancia orgánica, por el procedimiento Will y Warrentrapp (página 788), habiéndose obtenido 0,66393 gramos de cloruro doble de platino y amonio. Con estos datos calcular qué cantidad de nitrógeno habrá en 100 de substancia.

Cada molécula de cloruro doble de platino y amonio pesa 442,62 y contiene 28 de nitrógeno; por lo tanto, se plantearán las proporciones siguientes:

$442{,}62 : 28 :: 0{,}66393 : x \quad x = 0{,}042$ gramos de *nitrógeno*.
$0{,}486 : 0{,}042 :: 100 : y \quad y = 8{,}642$ por 100 de *nitrógeno*.

XVIII.—Calcular cuánto por 100 de nitrógeno determinado por el procedimiento de Peligot (pág. 789) contendrá una substancia orgánica, partiendo de los datos siguientes:

Substancia orgánica sometida al análisis, 0,4275 gramo.

El ácido sulfúrico colocado en el tubo para recoger el amoniaco, neutralizaba 5 c. c. de la disolución normal de sosa cáustica (1000 centímetros c. de ésta contienen 40 gramos de NaOH).

Este mismo ácido no neutralizaba después más que 3,5 c. c. de la disolución de sosa.

El 1,5 c. c. de la disolución de sosa que neutralizó de menos el ácido sulfúrico después de recoger el amoniaco procedente de la combustión de la substancia orgánica, representa el amoniaco desprendido y como es N equivale a 0,0255 gramos de amoniaco, que contiene 0,021 gramos de nitrógeno. Por lo tanto, la substancia orgánica analizada contendrá 4,9123 por 100 de nitrógeno.

XIX.—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 } = 100,000
Oxígeno..... 34,783

Refiriendo la densidad del vapor del alcohol al hidrógeno (pág. 57) se hallará que es 23 y por consiguiente su peso molecular será 46:

$100 : 52{,}174 :: 46 : x \quad x = 23{,}94 \qquad \frac{23{,}94}{11{,}97} = 2$ de C.

$100 : 13{,}043 :: 46 : y \quad y = 5{,}99 \text{ o } 6 \qquad \frac{6}{1} = 6$ de H.

$100 : 34{,}783 :: 46 : z \quad z = 15{,}96 \qquad \frac{15{,}96}{15{,}96} = 1$ de O.

Luego la fórmula será C_3H_6O.

XX.—Determinar el peso molecular del ácido acético con los datos siguientes: 100 gramos de acetato de plata puro han dejado por la calcinación 64,67 gramos de plata pura (pág. 6), el peso atómico de la plata es 107,7. Se planteará la proporción siguiente:

64,67 : 100 :: 107,7 : x = 166,53 *peso molecular del acetato argéntico.*

166,53 — 107,7 = 58,83; + 1 (*peso atómico del H*) = 59,83 *peso molecular del ácido acético.*

XXI.—Determinar el peso molecular de la quinina con los datos siguientes: 100 partes de alcaloide absorben 22,495 de ácido clorhídrico para formar clorhidrato de quinina; la quinina es una base bi-ácida. Se planteará la proporción siguiente:

22,495 : 100 :: 72,74 (*doble del peso molecular del ácido clorhídrico*) : x = 323,36 *peso molecular de la quinina.*

XXII.—Hallar el peso molecular de la urea con los datos siguientes: Una disolución que en 100 gramos de agua tenga 1,85 gramos de urea, presenta un descenso en el punto de congelación de 0°,578; la constante para el agua es 1870.

Aplicando la fórmula $P = \frac{p}{d} \times c$ del procedimiento crioscopio (página 60), se tendrá:

$$P = \frac{1,85}{0,578} \times 1870 = 59,85 \text{ (peso molecular} = 60).$$

XXIII.—Determinar el peso molecular del alcanfor, sabiendo que una disolución de este cuerpo en la acetona que contenga 3,46 grados por 100 de disolvente, presenta una elevación en el punto de ebullición de 0,353. La constante para la acetona es 1670.

$$P = \frac{3,46}{0,353} \times 1670 = 150,7 \text{ (peso molecular} = 152).$$

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 reacción se producen además sulfato ácido de potasio, perclorato potásico y agua (**203**).

Llamando x a las moléculas de clorato potásico, y a las de ácido sulfúrico, z a las de sulfato ácido de potasio, t a las de perclorato potásico, v a las de agua y u a las de peróxido de cloro, se tendrá:

$$xClO_3K + ySO_4H_2 = zSO_4HK + tClO_4K + vH_2O + uCl_2O_4.$$

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 incógnitas, para lo cual se supone a una cualquiera de ellas $y = 1$, se hallarán para las demás los valores:

$$x = 1\frac{1}{2},\ z = 1;\ t = \frac{1}{2};\ v = \frac{1}{2}\ \text{y}\ u = \frac{1}{2}$$

que sustituídos en la reacción, será:

$$1\frac{1}{2}\,ClO_3K + 1SO_4H_2 = 1SO_4HK + \frac{1}{2}\,ClO_4K + \frac{1}{2}\,H_2O + \frac{1}{2}\,Cl_2O_4$$

y multiplicando todos los coeficientes por 2, para hacerles enteros, se tendrá:

$$3ClO_3K + 2SO_4H_2 = 2SO_4HK + ClO_4K + H_2O + Cl_2O_4\ .$$

FIN DEL APÉNDICE

186.—Acido hidrosulfuroso, 186.—Anhídrido sulfuroso, 187.—Acido sulfuroso y sulfitos, 191.—Anhídrido sulfúrico, 192.—Acido sulfúrico, 194.—Sulfatos, 202.—Acido pirosulfúrico, 203 —Acido tiosulfúrico, tiosulfatos, anhídrido persulfúrico, 205.—Acido persulfúrico: ácidos de la serie tiónica, 206.—Anhídridos y oxácidos del selenio y telurio, 207-208.—Compuestos oxihalogenados del azufre, 208.

Metaloides trivalentes: *Nitrógeno*, 209.—Aire atmosférico, 213.—Combustión, 216.—Soplete, 218.—Respiración, 219.—Análisis del aire, 220.—*Argo*, 229.—*Helio*, 230.—*Neo*, *Cripto*, *Xeno*; *Fósforo*, 231.—*Arsénico*, 238.—*Antimonio*, 240.—*Boro*, 241.—Amoniaco, 245.—Hidroxilamina, 250.—Hidracina: ácido nitrhídrico, 251.—Tricloruro de nitrógeno, 252.—Yoduro de nitrógeno, 253.—Fosfamina, 253.—Fosfuro dihídrico, 256.—Fosfuro de hidrógeno sólido; floruros y cloruros de fósforo, 257.—Bromuros y yoduros de fósforo, 259.—Arsenamina, 259.—Compuestos halogenados del arsénico: estibamina, 262.—Compuestos halogenados del antimonio; ídem hidrogenados y halogenados del boro, 263.—Combinaciones oxigenadas y oxihidrogenadas del nitrógeno, 264.—Oxido nitroso, 265.—Acido hiponitroso, 266.—Oxido nítrico, 267.—Anhídrido nitroso, 269.—Peróxido de nitrógeno, 270.—Anhídrido nítrico, 272.—Acido nítrico, 273.—Nitratos, 279.—Anhídrido y ácido pernítrico: sulfuro de nitrógeno: combinaciones oxigenadas y oxihidrogenadas del fósforo, 280.—Acido hipofosforoso e hipofosfitos. anhídrido fosforoso, 281.—Acido fosforoso, 282.—Fosfitos, ácido hipofosfórico y anhídrido fosfórico, 283.—Acido ortofosfórico, 285.—Ortofosfatos y ácido pirofosfórico, 286.—Pirofosfatos, ácido metafosfórico y metafosfatos, sulfuros de fósforo, 287.—Combinaciones oxigenadas y oxihidrogenadas del arsénico: anhídrido arsenioso, 288.—Acido arsenioso, arsenitos, y anhídrido arsénico, 289.—Acido arsénico; arseniatos, 291.—Sulfuros de arsénico, 292.—Anhídrido antimonioso, ácidos meta-antimonioso y antimonioso, y tetraóxido de antimonio, 295.—Anhídrido antimónico: ácidos antimónicos y sus sales: oxisales de antimonio, 294.—Trisulfuro de antimonio, 295.—Pentasulfuro y otros compuestos anfigenados de antimonio: anhídrido bórico, 296.—Acido bórico, 297.—Boratos, perboratos y sulfuro de boro, 299.—Nitruro de boro, 300.

Metaloides tetravalentes: *Carbono*, 300.—Carbones fósiles, 304.—Carbones artificiales, 305.—*Silicio*, 309.—Compuestos halogenados del carbono: siliciuro tetrahídrico, 311.—Fluoruro de silicio y ácido fluosilícico, 312.—Cloruro de silicio, 313.—Subóxido y óxido de carbono: gas fosgeno, 314.—Anhídrido carbónico, 317.—Acidos carbónicos, 323.—Carbonatos, 324.—Acido percarbónico; mono y bisulfuro de carbono, 325.—Oxisulfuro de carbono, protóxido y bióxido de silicio,

328.—Acidos silícicos, 329.—Silicatos: sulfuro de silicio, 330.—Ciarógeno, 331.—Subnitruro de carbono, 332.—Acido cianhídrico, 333.—Ciaruros, 335.—Compuestos halogenados y anfigenados del cianógeno y cianhídrico, 337.—Nitruro de silicio: carburo de boro, siliciuro de carbono, 338.

METALES.—**Generalidades**, 339.—Aleaciones, 351.—Oxidos e hidróxidos metálicos, 354.—Sales en general, 360.—Hidrólisis, 373.—Aplicación de las leyes de Berthelet, 376.

Metales monovalentes, 319.—*Litio* y sus compuestos, 380.—*Sodio*, 382.—Cloruro sódico, 384.—Oxidos e hidróxido sódicos, 387.—Sulfuros de sodio, 389.—Principales oxisales de sodio, 3°9 a 396.—Caracteres analíticos de las sales sódicas, 396.—*Potasio*, 396.—Hidruros y compuestos halogenados de potasio, 399 a 401.—Abonos potásicos, 400.—Oxidos e hidróxido potásicos, 402 y 403.—Sulfuros de potasio, 404.—Principales oxisales de este metal, 404 a 411.—Pólvora 408.—Caracteres analíticos de las sales potásicas, 411.—*Rubidio*, *Cesio* y sus compuestos, 412.—*Amonio* y sus compuestos, 413 a 420.—*Talio*, 420 y 421.—*Plata*, 421.—Principales compuestos argénticos y caracteres de sus sales, 426 a 429.

Metales divalentes, 429.—*Calcio*, 430.—Compuestos más importantes de calcio, 431 a 442.—Cales y cementos, 433.—Industria de los superfosfatos, 438.—Vidrios, 440.—*Estroncio* y sus compuestos, 443.—*Bario* y sus compuestos, 444-447.—*Radio* y sus sales, 447-449.—*Plomo*, 450.—Principales compuestos de plomo, 452-458.—*Magnesio*, 458.—Principales compuestos de magnesio, 459 a 462.—*Cinc*, 462.—Principales compuestos de cinc, 465 a 467.—*Cadmio* y sus compuestos, 467.—*Cobre*, 469.—Compuestos más importantes de cobre, 472 a 476.—*Mercurio*, 477.—Principales compuestos mercuriales, 480 a 486.—*Manganeso*, 486.—Principales compuestos de manganeso, 487-492.—*Níquel*, 492.—Principales compuestos de níquel, 493-494.—*Cobalto*, 494.—Principales compuestos de cobalto, 495-498.—Complejos inorgánicos, 496.

Metales trivalentes.—*Oro*, 498.—Dorado, 501.—Principales compuestos áuricos, 501-503.—*Bismuto*, 503; sus principales compuestos, 504-506.—*Aluminio*, 506.—Compuestos de aluminio más importantes, 508-513.—Arcillas y cerámica, 512.—*Galio* e *Indio*, 514.—Elementos de las *tierras raras*, 515.—*Cromo*, 516.—Sus principales compuestos, 516-521.—*Hierro*, 521.—Altos hornos, 524.—Aceros, 526 a 530.—Compuestos más importantes de hierro, 531 a 536.

Metales tetravalentes.—*Estaño*, 537.—Compuestos más importantes de estaño, 539 a 542.—*Titanio*, *germanio*, *circonio*, *torio*, 542-543.—*Platino*, 544.—Principales compuestos de platino, 546-547.—Otros metales de la mina de platino, 547.

Metales de dinamicidad superior a cuatro.—*Moliódeno*, 548.—*Wolframio* y *Osmio*, 549.—*Uranio*, 550.—Transformaciones de los elementos radiactivos, 550.

QUÍMICA ORGÁNICA

Preliminares.—Objeto de la química orgánica, 553.—Substancias orgánicas y organizadas: composición de las orgánicas, 554.—Formación de las substancias orgánicas; metamorfosis orgánicas, 555.—Fermentaciones, 559.—Síntesis orgánica, 563.—Análisis orgánica; Funciones químicas, 564.—Núcleos y grupo funcional, 565. Principales funciones orgánicas, 565.—Series homólogas y heterólogas; Isomerías y fórmulas desarrolladas, 575.—Isomería estereoquímica, 557.

Compuestos acíclicos.—Hidrocarburos saturados, 576.—Metano, 578.—Petróleos, 580.—Hidrocarburos etiénicos, 581.—Etileno, 583.—Yperita, 584.—Gas del alumbrado, 585.—Hidrocarburos acetilénicos, 585.—Acetileno, 587.—Derivados halogenados de los hidrocarburos, 588.—Cloroformo, 589.—Yodoformo, 590.—*Alcoholes*, 591.—Metanol y etanol, 595.—Fermentación alcohólica: vinos, 569.—Sidra, cervezas y alcoholes industriales, 600.—Alcohometría y alcohol amílico, 601.—Glicoles, 603.—Trioles: glicerina, 604.—Alcoholes superiores, 605-606.—*Eteres óxidos*, 607.—Eter sulfúrico, 608.—Mercaptanes, 610.—*Aldehídos*, 611.—Formol, 613.—Etanal; cloral, 614.—*Cetonas*, 616.—Acetona ordinaria, 617.—*Gases de combate; cetenas*, 618.—Aldehidos de cetona y función mixta: hexosas, 619.—Glucosa, 621.—Levulosa, 623.—Hexobiosas sacarosa, 624.—Industria del azúcar, 626.—Lactosa; polisacáridos y dextrinas, 627.—Glicógeno y gomas, 628.—Almidón, 629.—Harinas, gluten y panificación, 631.—Celulosa, 633.—*Acidos orgánicos*, 635.—Cloruros de radicales ácidos, 636.—Anhidridos; ácido fórmico, 637.—Acido acético, 638.—Otros ácidos grasos, 644 a 646.—Acido oxálico, 647.—Acido succínico; ácidos de función mixta, 650.—Acido láctico, 651.—Acido tartárico, 653.—Acido cítrico, 658.—*Esteres o éteres sales*, 659.—Nitroglicerina y nitrocelulosa. 661.—Explosivos, 662.—Dinamitas, explosivos Sprengel, 663.—Ester acético; acetato de celulosa; seda artificial, 664.—Grasas naturales, 664.—Saponificación, 666.—Lecitinas; *lipoides*, 668.—Bujías y jabones, 669.—*Aminas*, 669.—Aminoácidos, 671.—Fosfaminas, arsenaminas y estibaminas, 672.—Compuestos órgano-metálicos; *Amidas*, 673.—Urea, 675.—Orina, 678.—Purina, 680.—Acido úrico, cafeína, teobromina, xantina, creatina, 681.—*Nitrilos*, 682.—Fulminatos, carbilaminas, 683.

Compuestos isocíclicos: ciclanos, 683.—Hidrocarburos terpénicos, 684.—Alcanfor, caucho, 686.—Esencias, 688.—Resinas, 690.—*Hidrocarburos bencénicos*,

690.—Benceno, 692.—Tolueno, 693.—*Fenoles*, 694.—Acido fénico, 695.—Acido pícrico, melinita, etc.; difenoles, 697.—Trifenoles: quinonas, 698.—*Alcoholes, aldehidos y cetonas aromáticos; glucósidos*, 699.—*Acidos aromáticos;* ácido benzóico, 700.—Acidos ftálicos, salicílico (salol, aspirina) y agállico, 702.—Acido tánico, 703.—*Aminas cíclicas*, 705.—Anilina, 706.—*Diazoicos*, 707.—Atoxilo, 708.—*Trifenilmetano*, 708.—Verde malaquita y rosanilina, 709.—Fuchsina, eosina y fenoltaleína, 710.—Fluoresceína y *naftalina*, 711.—Naftoles y *antraceno*, 712.—*Antraquinona*, 713.—Alizarina y fenantreno, 714.

Compuestos heterocíclicos, 714.—Furfurano, tiofeno, pirrol, pirazol; antipirina, 715.—Indoxilo, 716.—Isatina e indigo, 717.—Piridina, 718.—Quinoleína, 719. *Alcaloides naturales*, 719.—Conicina, 721.—Nicotina y atropina, 722.—Cocaína y quinina, 723.—Sales de quinina, 724.—Morfina, 725.—Estricnina y brucina, 727.—Otros alcaloides; ptomainas y leucomaínas, 728.—*Substancias albuminoideas*, 729.—Síntesis de los albuminoides, 730.—Clasificación de los albuminoides; albúmina, 731.—Globulina, 732.—Fibrina: sangre, 733.—Caseína, 734.—Leche, 735.—Hemoglobina, 736.—Albuminoides, gelatina, 737.—Polipéptidos por hidrólisis: sintonina, peptonas, 738.—Jugos digestivos: saliva, 738.—Jugo gástrico, bilis, 739.—Jugo pancreático, jugo intestinal; *secreciones internas*, 740.—Alimentación sintética: *vitaminas*, 741.

QUÍMICA ANALÍTICA

Generalidades, 743.—Reactivos y reacciones; operaciones y utensilios, 744.—*Análisis inorgánico cualitativo*, 747.—Ensayos sobre lámina de platino y en tubo cerrado o abierto, 748.—Idem sobre el carbón, 751.—Coloración de la llama, 753.—Análisis espectral, 754.—Perlas, 756.—Ensayo con sulfúrico concentrado, 757.—Disolución de las substancias, 758.—Clasificación analítica de cationes, 760.—Investigación del grupo de la plata, 761.—Idem del arsénico, 762.—Idem del cobre, 763.—Idem del hierro; idem de los alcalino-térreos, 764.—Idem de los alcalinos y magnesio, 765.—Investigación de aniones, 766.—Grupo halógeno, 767.

Grupo sulfúrico, 768.—Grupo nítrico, 770.—Análisis orgánico elemental (cualitativo), 771.—Análisis inmediato, 772.—Caracteres de la especie química orgánica, 776.—*Análisis cuantitativo*, 776.—Idea del análisis gravimétrico, 777.—Análisis volumétrico, 778.—Volumetrías por saturación, 779.—Idem por oxidación o reducción, 781.—Yodometría, 782.—Volumetrías por precipitación, 783.—Análisis elemental orgánico (cuantitativo), 784.—Determinación del nitrógeno, 787.—Idem de los demás elementos, 789.

Apéndice.—Problemas de química, 791 a 798.

ALGUNAS ERRATAS ADVERTIDAS

Pág.	Línea.	Dice:	Debe decir:
24	9	*Influencias*	*Influencia*
239	46	AS_2O_3	As_2O_3
266	7	$NO_3(NG_4)$	$NO_3(NH_4)$
316	36	$C_2O_2H_2+SO_2H_2=SO_2H_2$,	$C_2O_4H_2+SO_4H_2=SO_4H_2$,
320	17	(**carbonato de**	(**carbamato de**
528	5	$Si\,O_3$	$Si\,O_2$
571	7	$>NN$	$>NH$
653	30	En las fórmulas esquemáticas del ácido tartárico al fin de la página, deben ser de tipo grueso las dos C, centrales.	
676	13	$NH>\begin{matrix}CO.\\CO.\end{matrix}$	$NH<\begin{matrix}CO.\\CO.\end{matrix}$
699	2	En la fórmula esquemática de la quinona debe haber un átomo de C en cada vértice.	
711	30	$CH_4<\begin{matrix}CH=\\CH=\end{matrix}$	$C_6H_4<\begin{matrix}CH=\\CH=\end{matrix}$
728	20	estedi-acético	éster diacético
769	15	*hapar*	*hepar*
779	44	CO_3H_2', PO_4H_2''	CO_3H', PO_4H_2'

B. BONILLA

QUIMICA GENERAL

24457