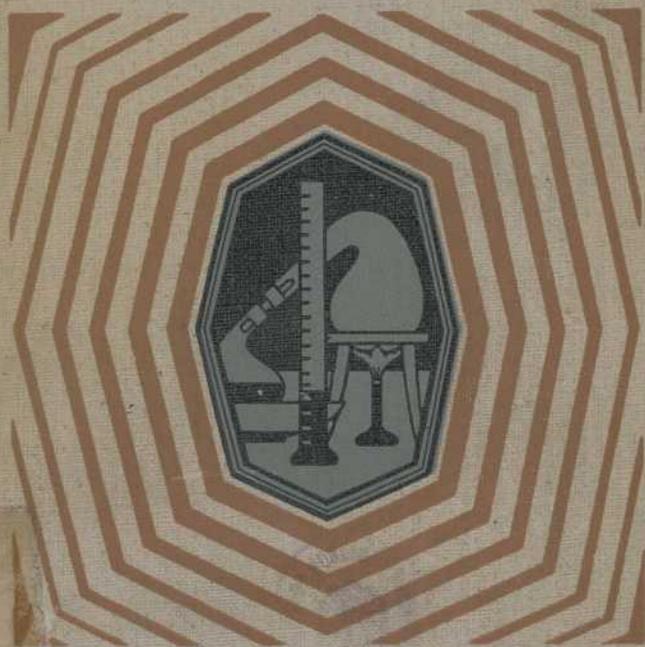


JOSÉ ESTALELLA

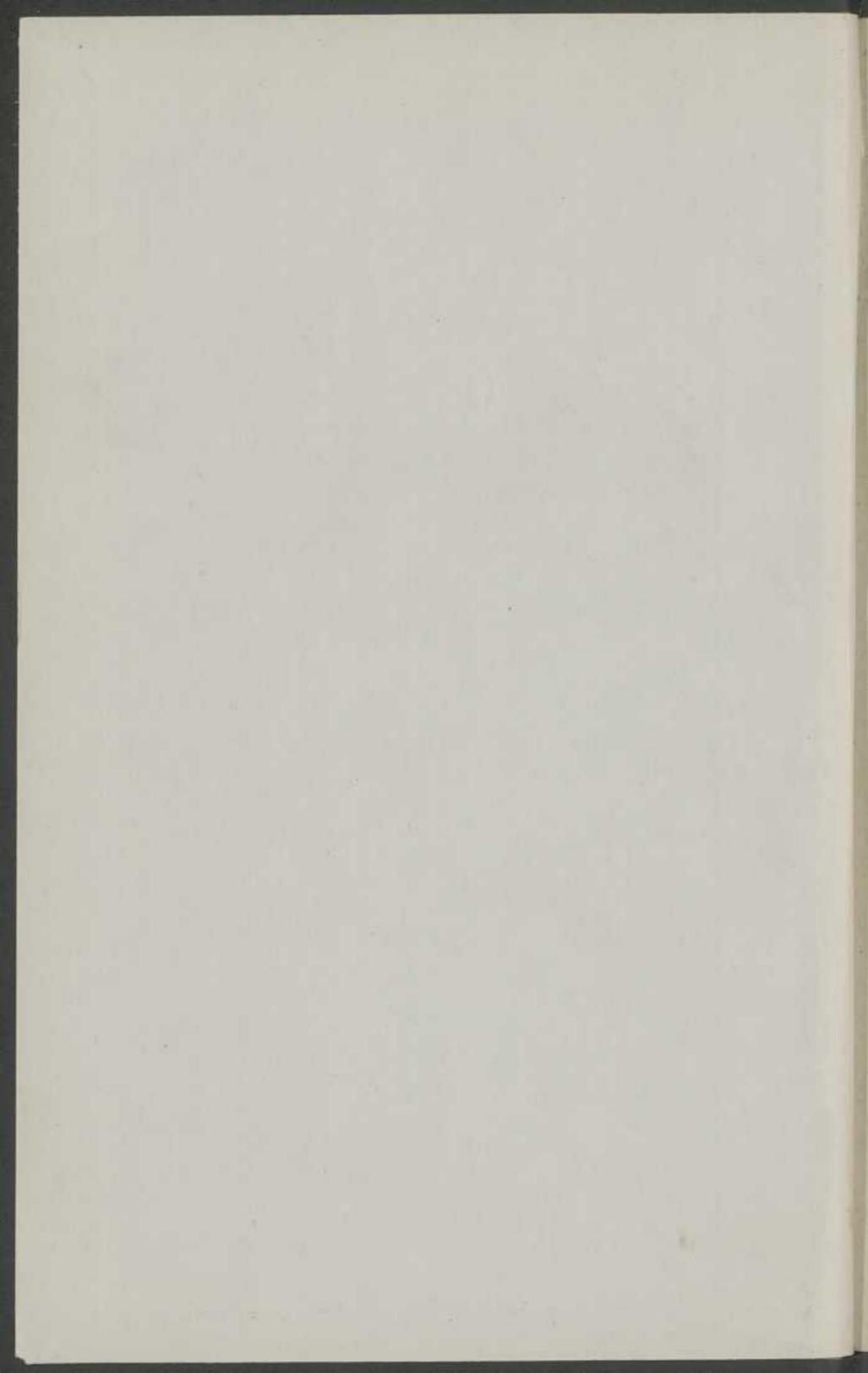
**CURSO
DE
QUÍMICA**



Editorial Gustavo Gili, S. A.

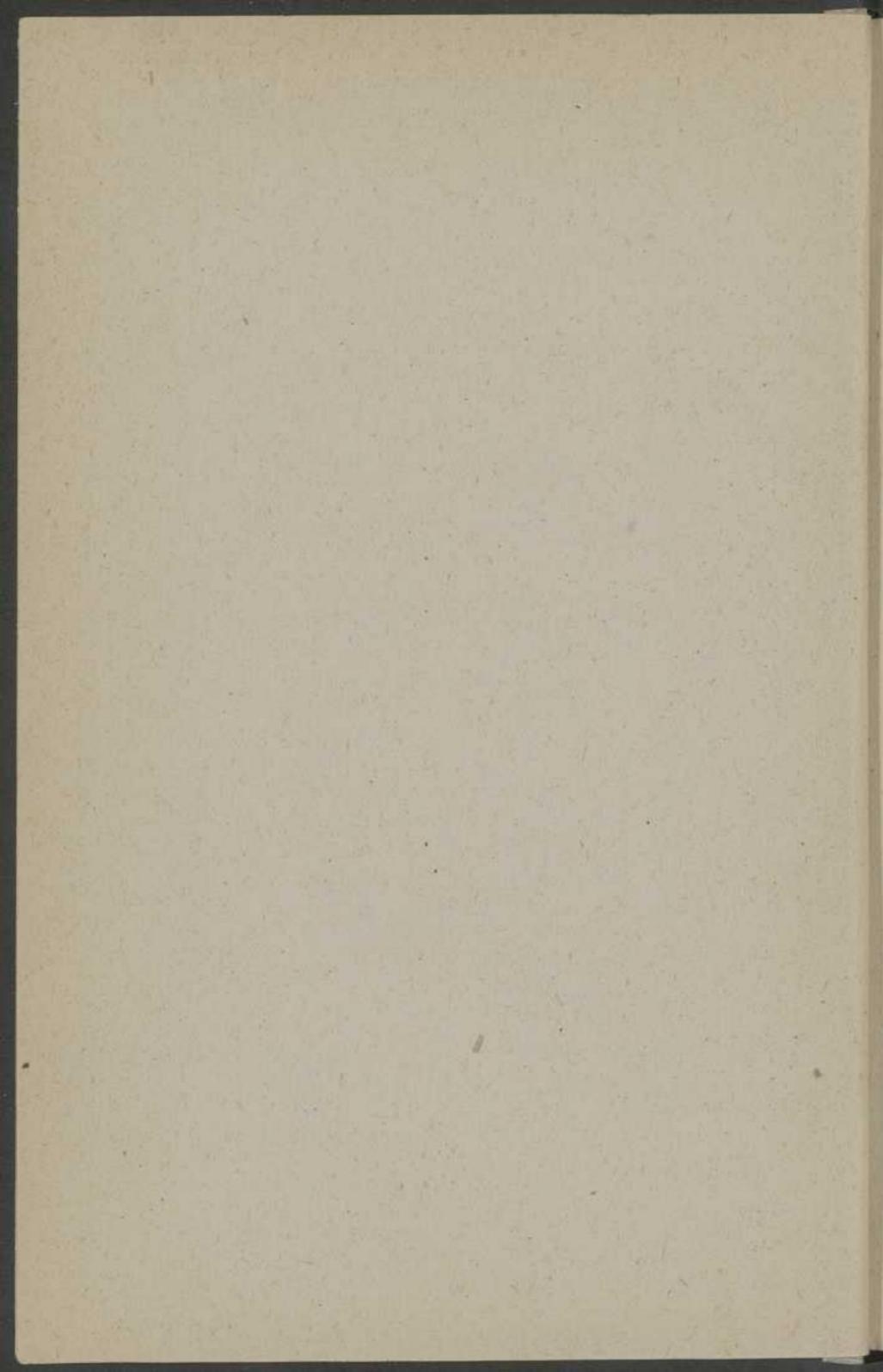
~~16.948~~

CURSO DE GÉOMÉTRICA



D- 41.779

CURSO DE QUÍMICA



R. 11.787

~~16.978~~

CURSO
DE
QUÍMICA

POR EL

Dr. JOSÉ ESTALELLA

TERCERA EDICIÓN

U. P. BURGOS
NR. 11787
117409
21311



BARCELONA
EDITORIAL GUSTAVO GILI, S. A.

Calle de Enrique Granados, 45

1942

ES PROPIEDAD

Copyright 1921, by Gustavo Gili

SADAG — Rosellón, 298 — Barcelona
Reproducción Offset: Grafos. S. A. Avda. José Antonio, 778, Barcelona

CAPÍTULO PRIMERO

LAS REACCIONES QUÍMICAS

§ 1. Objeto de la Química

1. Transformaciones químicas.

a) Entre los carbones ardientes de la estufa o del hornillo de cok déjese un trozo de mármol: a los diez minutos esa substancia dura, pulimentable, insoluble, se hallará convertida en la substancia terrosa, blanca, friable, llamada *cal viva*. (Esa misma transformación se realiza industrialmente con la caliza en los *hornos de cal*.)

b) La *cal viva* puesta en contacto del agua se hincha, calienta y disgrega y queda convertida en un polvo blanquísimo, llamado *cal apagada*, que desleído en agua constituye la *lechada de cal*.

c) El *carburo de calcio* por su contacto con el agua se transforma también en *cal apagada* y al mismo tiempo se forma y desprende la substancia gaseosa llamada *acetileno*, utilizada en el alumbrado. — Para realizar el experimento en un frasco de vidrio, conviene atenuar la acción enérgica del agua mezclándola con espíritu de vino; cerrando el frasco con un tapón atravesado por un tubo de desprendimiento, estirado exteriormente en punta (fig. 1), en ésta (al cabo de un rato, para dar tiempo al completo desalojamiento del aire) se podrá encender el acetileno desprendido. (Léase la advertencia de la pág. 36.)



Fig. 1.
Producción
de acetileno.

d) El **carburo de calcio** se obtiene industrialmente sometiendo a elevada temperatura (en el horno eléctrico) una mezcla de cal y carbón.



Fig. 2. Destilación seca del carbón.

e) Calentando en un tubo de ensayo (fig. 2) un terrón de **carbón de piedra**, se forma un líquido alquitranoso que se condensa en las paredes del tubo, y se desprende un **gas combustible**. En grande realizan esta misma operación las *fábricas de gas del alumbrado*.

f) En la llama, el gas (acetileno, hidrógeno, del alumbrado) se transforma en otras sustancias, y entre ellas **agua**. Todas las llamas son asiento de transformaciones de sustancias. Rodéese una llama (sea de gas, sea la de una bujía) con un vaso seco y frío: el agua formada, que a la elevada temperatura de la llama se halla en estado de vapor, se condensa en las paredes frías del vaso y las empaña (fig. 3).

g) Mezclando una solución de **sal común** con una de **piedra infernal** (nitrato de plata), se produce un fuerte enturbiamiento blanco por formarse una sustancia insoluble (**cloruro de plata**).

h) La **fotografía** se funda en la transformación que experimentan ciertas sustancias por la acción de la luz.

i) La corriente eléctrica convierte al agua en dos gases: **oxígeno** e **hidrógeno** (electrólisis).

j) A la intemperie, el **hierro**, enmoheciéndose, queda convertido en **herrumbre**.

k) La fermentación alcohólica convierte el **mosto** en **vino**. — La fermentación acética convierte el vino en **vinagre**.



Fig. 3. La llama da agua.

Las sustancias son susceptibles de transformaciones y éstas pueden ser producidas por el calor, la luz, la electricidad, las acciones mecánicas, o el simple contacto con otras sustancias, ya obrando estos agentes por separado, ya dos o más de ellos simultáneamente.

2. Las transformaciones de unas sustancias en otras se denominan **transformaciones químicas**.

La **Química** se ocupa en el estudio de las sustancias y de sus transformaciones.

§ 2. Conservación de los pesos

1. El peso en las transformaciones químicas.

a) Mezclando **10 gramos** de una solución de *nitrato de plata* con **10 gramos** de una solución de *sal común*, resultan **20 gramos** de líquido enturbado por el *cloruro de plata* producido.

b) Tomando en un tubo de ensayo una mezcla íntima de **4 gramos** de *flor de azufre* y **7 gramos** de limaduras finísimas de *hierro* (total **11 gramos**) y calentando el tubo (figura 4) llegará un momento en que la mezcla se pondrá súbitamente candente por ocurrir la transformación del azufre y del hierro en otra sustancia, llamada *sulfuro ferroso*. Repesando, una vez frío, el tubo con la sustancia, se hallará inalterado el peso total de **11 gramos**.



Fig. 4. Formación del sulfuro de hierro.

Las transformaciones químicas **no alteran el peso** de las sustancias (LAVOISIER, 1774).

2. **Las pérdidas o aumentos de peso** que en algunos casos se presentan a consecuencia de una transformación química **son sólo aparentes**. La causa de las pérdidas está en haber dejado escapar alguno de los productos de la transformación, y la de los aumentos en no haber tenido en cuenta el peso de alguna de las sustancias que intervienen en la transformación.

a) El trozo de mármol pesa más que la cal viva resultante de su calcinación: en realidad, estudiando mejor el fenómeno de la calcinación, se advierte que el **mármol** en el horno se convierte en **cal viva** y **gas carbónico**; éste, por ser gaseoso, se desprende del horno y escapa a la pesada.

b) La cal apagada pesa más que la cal viva que le ha dado origen; pero en la formación de la **cal apagada**, además de la **cal viva**, ha intervenido el agua.

3. Las transformaciones químicas en que de una sustancia primitiva resultan dos o más sustancias nuevas se llaman **descomposiciones**; aquellas por las cuales de dos o más sustancias resulta una sola, reciben el nombre de **combinaciones**; aquellas en que de dos sustancias resultan otras dos, se llaman **dobles descomposiciones**.

La ley de la conservación de los pesos aplicada a las descomposiciones dirá:

Peso de la sustancia primitiva =
= Suma de pesos de las nuevas sustancias

y aplicada a las combinaciones:

Suma de pesos de las sustancias primitivas =
= Peso de la sustancia resultante.

¿Qué dirá aplicada a las dobles descomposiciones?

Ejemplos. a) En la formación del sulfuro ferroso tendremos:

Peso del azufre + Peso del hierro = Peso del sulfuro ferroso.

b) En la preparación de la cal tendremos:

Peso del mármol = Peso de la cal + Peso del gas carbónico.

c) En la producción del acetileno:

$$\begin{aligned} \text{Peso del carburo} + \text{Peso del agua} &= \\ &= \text{Peso de la cal apagada} + \text{Peso del acetileno.} \end{aligned}$$

Por su invariabilidad en las transformaciones químicas se dice que el peso de las substancias es una propiedad aditiva.

§ 3. Proporciones definidas

1. **Compuestos y componentes.** Por descomponerse el mármol en cal viva y gas carbónico, se considera como un compuesto de estas dos substancias. Por análoga razón se dirá que el sulfuro ferroso está compuesto de azufre y hierro; el agua, de oxígeno e hidrógeno, etc.

2. Proporción de los componentes.

Repitiendo varias veces el experimento de la calcinación del mármol y pesando el mármol primitivo y la cal resultante, se observará que siempre el peso de la cal es igual al 56 % del peso del mármol. El mármol está siempre compuesto de 56 % de cal y 44 % de gas carbónico (desprendido y disipado). Asimismo el agua está formada por 8 partes de oxígeno y 1 de hidrógeno; el sulfuro ferroso lo está por 4 de azufre y 7 de hierro; el acetileno por 12 de carbono y 1 de hidrógeno; la cal apagada por 28 de cal viva y 9 de agua, etc.

La proporción ponderal de los componentes en un compuesto es constante (PROUST, 1801-1806).

3. La ley de las proporciones constantes permite concretar más la expresión de la igualdad de peso de las substancias que intervienen en las transformaciones químicas, ya que los pesos que figuran en esa igualdad no pueden ser cualesquiera, sino que han de guardar una proporcionalidad constante.

Ejemplo. No sólo se verifica:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Peso del} \\ \text{azufre} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Peso del} \\ \text{hierro} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Peso del} \\ \text{sulfuro ferroso} \end{array} \right.$$

sino que, además:

$$\frac{\text{Peso del azufre}}{\text{Peso del hierro}} = \frac{4}{7}$$

o para englobar las dos igualdades en una sola:

$$\begin{aligned} 4 \text{ partes de azufre} + 7 \text{ partes de hierro} &= \\ &= 11 \text{ partes de sulfuro ferroso} \end{aligned}$$

siendo estas partes ponderales indiferentemente grandes o pequeñas (gramos, miligramos, toneladas).

Aplicátese lo dicho en este ejemplo a otra substancia (agua, mármol).

4. Combinaciones y mezclas. Las mezclas de dos substancias no deben considerarse como nuevas substancias.

a) Una mezcla de los gases **hidrógeno** y **oxígeno** será también gaseosa, de densidad comprendida entre las de ambos gases y más próxima a la del que prepondere en la mezcla; lo mismo sucederá con otras varias propiedades: los dos gases conservarán en la mezcla cierta independencia, y así a través de un tabique poroso se difundirá preponderantemente el hidrógeno.

En cambio, combinados ambos gases, precisamente en la proporción de 8 : 1, forman una substancia (agua) cuyas propiedades discrepan de las de los componentes, habiendo éstos perdido sus caracteres específicos.

b) Mientras en una mezcla de 4 p. de **azufre** y 7 de **hierro** no hayamos promovido por el caldeo la combinación, azufre y hierro conservan sus caracteres específicos: el color de la mezcla está comprendido entre el amarillo y el gris; el azufre sigue siendo soluble en aguarrás, y así puede separarse del hierro; el hierro sigue siendo atraíble por el imán, y así puede separarse del azufre. Una vez producida la combinación de las dos substancias, las propiedades de la substancia formada discrepan de las de los componentes: el sulfuro ferroso es negro, duro, friable; aun

reducido a polvo, ninguna de sus partículas es atraída por el imán; es enteramente insoluble en aguarrás.

5. A la ley de la conservación de los pesos obedecen no sólo las combinaciones de las sustancias, sino también sus mezclas. Pero a la ley de las proporciones definidas obedecen sólo las combinaciones.

a) El oxígeno y el hidrógeno se pueden mezclar en todas proporciones, pero sólo se combinan para dar agua en la proporción de 8 : 1.

b) Una mezcla de limaduras de hierro y flor de azufre puede prepararse en cualquier proporción, pero en el sulfuro ferroso resultante de su combinación, los componentes entran siempre en la proporción de 4 de azufre por 7 de hierro.

c) Podemos retirar del horno el mármol a medio calcinar; entonces no habrá perdido todavía 44 % de su peso, como corresponde a la calcinación completa; pero la piedra retirada del horno no será de cal pura ni de mármol puro, sino de una mezcla de mármol y cal. Echada en agua se transformará en cal apagada la porción constituida por cal viva y quedará de residuo la porción constituida por mármol inalterado.

d) En la producción del acetileno se consumen 32 partes de carburo y 18 de agua para dar origen a 13 de acetileno y 37 de cal apagada. En los gasógenos de acetileno en que el agua va vertiéndose gota a gota sobre el carburo, la cal apagada que se forma queda mezclada con el carburo todavía inalterado; y en los gasógenos en que el carburo se va agregando al agua, la cal que se forma se deslíe en el exceso de agua. En uno y otro caso, cada 37 partes de cal formada han consumido 18 de agua y 32 de carburo, aunque en el primer caso se haya formado la cal en el seno de un exceso de carburo y en el segundo caso en el seno de un exceso de agua. Además, la formación de 37 partes de cal ha coincidido siempre con la de 13 partes de acetileno.

Advertencias. 1.^a Hay sustancias que no pueden mezclarse sin que reaccionen químicamente, p. ej. carburo y agua.

2.^a Las transformaciones o acciones químicas reciben

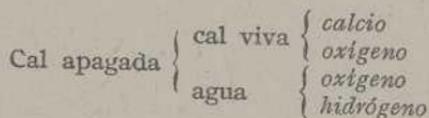
el nombre de **reacciones** cuando ocurren entre dos o más sustancias.

3.^a Las sustancias puras se llaman también **especies químicas**.

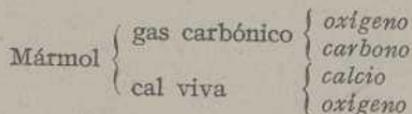
§ 4. Sustancias simples y compuestas

1. Sustancias elementales.

a) Encendiendo la **cal apagada** se descompondrá en **cal viva** y **agua**; el agua se puede descomponer en **hidrógeno** y **oxígeno**; mas ninguno de estos gases se puede descomponer ni obtener como producto de una combinación. A su vez la cal viva se puede obtener como producto de la combinación del metal **calcio** con el oxígeno; el calcio no puede descomponerse ni obtenerse como producto de combinación: así la cal apagada resulta compuesta en definitiva por calcio, oxígeno e hidrógeno:



b) El **mármol** está compuesto de cal viva y gas carbónico; la cal viva está formada a su vez por calcio y oxígeno (a); el gas carbónico es el producto de la unión del carbono (carbón) con el oxígeno; el carbono no puede descomponerse ni producirse por combinación. Así el mármol resulta constituido por **carbono, oxígeno y calcio**.



LLámanse **sustancias elementales, cuerpos simples** o **elementos**, aquellas que no son susceptibles de sufrir descomposiciones químicas. Constituyen los últimos términos de la descomposición de todas las sustancias. Así el oxígeno es un elemento, porque no se conoce

ninguna transformación química en que partiendo del oxígeno se llegue a obtener dos substancias distintas; y tampoco se conoce ninguna transformación en que partiendo de dos substancias distintas se llegue a obtener sólo oxígeno.

Advertencia. El carbón considerado como elemento se llama carbono.

2. Conservación de los elementos. A través de las transformaciones químicas se conserva la calidad y cantidad de los elementos que en ellas intervienen.

Pudiendo una substancia regenerar por descomposición o serie de descomposiciones los elementos que la han producido por combinación o serie de combinaciones, se admite que en aquella substancia están contenidos estos elementos en una forma potencial, ya que sólo han conservado sus propiedades aditivas (p. ej. el peso).

3. Al conocimiento de la composición de un compuesto se puede llegar por descomposición o análisis, separando sus elementos, o por combinación o síntesis, formando el compuesto a partir de los elementos.

a) No es preciso prolongar un análisis hasta la separación completa de los elementos, sino sólo hasta la obtención de combinaciones sencillas o conocidas. Así, sabida la composición de la cal viva y del gas carbónico, se da por terminado el análisis del mármol una vez descompuesto en cal viva y gas carbónico.

Tampoco en las síntesis se debe partir en cada caso de los elementos, bastando empezar por combinaciones sencillas o conocidas. Así, se considerará obtenida por síntesis la cal apagada formada por combinación de la cal viva con el agua, siendo conocida la composición de estos dos compuestos y pudiéndose ellos a su vez obtener por síntesis a partir de los elementos.

b) El análisis se llama **cualitativo** cuando sólo descubre la calidad de los elementos constitutivos del compuesto analizado; y **cuantitativo** cuando determina la proporción en que estos elementos están combinados.

4. El número de sustancias simples o elementos hoy día admitidos es 92. Pero el número de sustancias compuestas o combinaciones de esos 92 elementos es grandísimo.

a) En el cuadro de la página 14 se encuentra la lista internacional (1935) de **cuerpos simples**, por orden alfabético.

b) En el mismo cuadro figuran los signos o **símbolos** con que se representan abreviadamente los nombres de los elementos. Está formado el símbolo por la inicial, a veces acompañada por otra letra, del nombre latino del correspondiente elemento. Así **O** es el símbolo del oxígeno; **H** el del hidrógeno; **C** el del carbono; **Ca** el del calcio; **S** el del azufre (latín *sulphur*); **Fe** el del hierro (latín *ferrum*).

§ 5. Proporciones múltiples y pesos de combinación

1. Ciertos elementos pueden combinarse entre sí de **más de una manera**.

a) El azufre, en la sustancia gaseosa llamada **anhídrido sulfuroso** (es el gas en que se convierte el azufre cuando arde) está combinado con el oxígeno en la proporción de 1 : 1.

Haciendo pasar una mezcla de este gas sulfuroso y aire por un tubo calentado que contenga amianto platinado, se obtienen unos vapores blancos que se condensan en agujas cristalinas, que pronto se licúan; son cristales de **anhídrido sulfúrico** en que el azufre está combinado con el oxígeno en la proporción de 1 : 1,5 (fabricación catalítica del ácido sulfúrico).

b) En un mortero de vidrio se mezclan triturando fuertemente **5 gramos de mercurio** con 6,4 gramos de **yodo**, hasta haberse formado **yoduro mercúrico** de color rojo (a veces se forma de color pardusco a causa del calor que desarrolla la reacción; pero basta dejar enfriar y seguir triturando para que el color vire al rojo).

Añádase al producto obtenido **otros 5 gramos de mer-**

curio, y sígase revolviendo; el nuevo mercurio entrará también en reacción y se formará **yoduro mercurioso**, de color amarillo verdoso. Pero si se añaden menos de 5 gr de mercurio, no todo el yoduro mercúrico se convertirá en mercurioso, y el polvo verdoso quedará salpicado de motas rojas. Y si se añadiesen más de 5 gr de mercurio, quedaría mercurio metálico sin combinar. (Uno y otro yoduro de mercurio se forman más fácilmente añadiendo a la masa algunas gotas de alcohol.)

c) El cobre se combina con el **oxígeno** en la proporción de 63 : 8 para dar **óxido cuproso** y en la de 63 : 16 para dar **óxido cúprico**.

d) **Oxígeno e hidrógeno**, además de combinarse en la proporción de 8 : 1 para dar **agua**, pueden combinarse en la de 16 : 1 para dar **peróxido de hidrógeno** (agua oxigenada).

e) **Nitrógeno y oxígeno** llegan a dar hasta cinco **substancias** diferentes, combinándose en las proporciones:

$$7 : 4 \quad 7 : 8 \quad 7 : 12 \quad 7 : 16 \quad 7 : 20$$

f) **Cloro, hidrógeno y oxígeno** pueden combinarse de cuatro diversas maneras:

$$35.5 : 1 : 16 \quad 35.5 : 1 : 32 \quad 35.5 : 1 : 48 \quad 35.5 : 1 : 64.$$

g) El **carbono** y el **hidrógeno**; el **carbono**, el **hidrógeno** y el **oxígeno** se combinan en gran número de proporciones; pero no en cualquier proporción.

El número de proporciones en que dos o más determinadas substancias elementales pueden combinarse para dar origen a distintos compuestos es siempre limitado, y en general muy limitado. En este último caso se cumple la ley de las proporciones múltiples, según la cual las distintas proporciones en que dos o más elementos se combinan son sencillamente dobles, triples, cuádruples, quintuples de una de ellas (DALTON, 1801).

Por ejemplo, las cinco distintas proporciones en que se combina el nitrógeno con el oxígeno (e) son entre sí como 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

2. Números proporcionales y equivalentes.

a) Una parte de hidrógeno se halla combinada con 8 partes de oxígeno en el agua; con 16 partes de oxígeno en el peróxido de hidrógeno; y con 16, con 32, con 48 y 64 partes de oxígeno en los cuatro compuestos de cloro, hidrógeno y oxígeno. Todos estos números de partes de oxígeno son múltiplos de 8.

b) 24 partes de oxígeno se combinan con 14 de nitrógeno para dar el anhídrido nitroso; 24 partes de oxígeno se combinan con 11 de boro para dar anhídrido bórico; 14 de nitrógeno se combinan con 11 de boro para dar nitrato de boro; 14 de nitrógeno se combinan con 3 de hidrógeno para dar amoníaco; 11 de boro se combinan con 3 de hidrógeno para dar hidruro de boro; 24 de oxígeno se combinan con 3 de hidrógeno (o sea 8 de O por 1 de H) para dar agua. Por lo tanto, son equivalentes 24 partes de oxígeno, 14 de nitrógeno, 11 de boro.

Los números que expresan las proporciones en que dos elementos se combinan con un tercero sirven también para expresar, ya directamente, ya con sus múltiplos o submúltiplos, en general sencillos, las proporciones en que los dos elementos primeros se combinan entre sí (RICHTER, 1792).

Por consiguiente, a cada elemento puede asignarse un número destinado a expresar directamente, o con sus múltiplos sencillos, la cantidad en que el elemento entra en sus distintas combinaciones, y ese número recibe el nombre de **peso de combinación**.

Así, asignado el número 1 al elemento hidrógeno, se podrá asignar al oxígeno el 8 ó el 16 ó el 24, etc.; al cloro el 35,5 ó el 71, etc.; al nitrógeno el 14 ó el 28, etc.; al boro el 11 ó el 22, etc.

3. Entre los diversos pesos de combinación posibles para cada elemento (por ejemplo 8, 16, 24, 32,... para el oxígeno) se elige el que en las propiedades físicas y quí-

micas del elemento se revela como coincidente con el peso atómico.

Así para el oxígeno se ha elegido el 16. Las tablas de pesos de combinación aceptadas internacionalmente (pág. 14) son tablas de pesos atómicos.

La determinación de los pesos de combinación y la elección de los pesos atómicos son operaciones largas y complicadas. No todos los pesos atómicos son conocidos con el mismo grado de exactitud (véase la tabla de la pág. 14).

4. En la página siguiente figura la lista alfabética de los elementos que hoy se conocen (año 1935), con los correspondientes pesos atómicos y símbolos internacionales.

§ 6. Fórmulas y ecuaciones químicas

1. Se ha convenido en que el símbolo de un elemento no sea sólo la expresión abreviada de su nombre, sino que represente además su peso atómico.

El símbolo del azufre S indicará 32 partes (en peso) de azufre; Cl = 35,5 partes de cloro; O = 16 partes de oxígeno; H = 1 parte de hidrógeno; Ag = 108 partes de plata; N = 14 partes de nitrógeno.

2. Fórmulas químicas. Por yuxtaposición de los símbolos de los elementos que forman determinados compuestos, indicando en cada símbolo el múltiplo que hay que tomar del correspondiente peso de combinación, se tendrá una expresión de la composición cualitativa y cuantitativa del compuesto dado. Esa expresión se llama fórmula química.

a) Estando formada el agua de 8 partes de oxígeno y 1 de hidrógeno (o sea de 16 de oxígeno y 2 de hidrógeno) y siendo O = 16 el peso atómico del oxígeno y H = 1 el peso atómico del hidrógeno, la fórmula del agua será HHO, o sea H_2O .

SUBSTANCIAS ELEMENTALES

Nombres	Símbolos	Pesos atómicos	Nombres	Símbolos	Pesos atómicos
Aluminio ..	Al	26,97	Mercurio ..	Hg	200,61
Antimonio ..	Sb	121,76	Molibdeno ..	Mo	96,0
Argo	Ar	39,944	Neodimio ..	Nd	144,27
Arsénico ..	As	74,91	Neo	Ne	20,183
Azufre	S	32,06	Niobio (Co-		
Bario	Ba	137,36	lombio) ..	Nb (Cb)	92,91
Berilio (Glu-			Níquel	Ni	58,69
cinio) ...	Be (Gl)	9,02	Nitrógeno ..	N	14,008
Bismuto ..	Bi	209,00	Oro	Au	197,2
Boro	B	10,82	Osmio	Os	191,5
Bromo	Br	79,916	Oxígeno ..	O	16,0000
Cadmio	Cd	112,41	Paladio ...	Pd	106,7
Calcio	Ca	40,08	Plata	Ag	107,880
Carbono ..	C	12,00	Platino	Pt	195,23
Cerio	Ce	140,13	Plomo	Pb	207,22
Cesio	Cs	132,91	Potasio ...	K	39,096
Cloro	Cl	35,457	Praseodimio	Pr	140,92
Cobalto	Co	58,94	Radio	Ra	225,97
Cobre	Cu	63,57	Radón	Rn	222,
Cripto			Renio	Re	186,31
(Kripto) ..	Kr	83,7	Rodio	Rh	102,91
Cromo	Cr	52,01	Rubidio ..	Rb	85,44
Disprosio ..	Dy	162,46	Rutenio ..	Ru	101,7
Erbio	Er	167,64	Samario ..	Sm	150,43
Escandio ..	Sc	45,10	Selenio ...	Se	78,96
Estaño ...	Sn	118,70	Silicio	Si	28,06
Estroncio ..	Sr	87,63	Sodio	Na	22,997
Europio ..	Eu	152,0	Talio	Tl	204,39
Flúor	F	19,000	Tántalo ...	Ta	181,4
Fósforo ...	P	31,02	Teluro	Te	127,61
Gadolinio ..	Gd	157,3	Terbio	Tb	159,2
Galio	Ga	69,72	Titanio ...	Ti	47,90
Germanio ..	Ge	72,60	Torio	Th	232,12
Hafnio (Celtio)	Hf (Ct)	178,6	Tulio	Tu	169,4
Helio	He	4,002	Uranio ...	U	238,14
Hidrógeno ..	H	1,0078	Vanadio ..	V	50,95
Hierro	Fe	55,84	Wolframio		
Holmio	Ho	163,5	(Tungsteno) ..	W	184,0
Indio	In	114,76	Xeno	X	131,3
Iridio	Ir	193,1	Yodo (Iodo)	I (J)	126,92
Lantano ...	La	138,92	Yterbio		
Litio	Li	6,940	(Iterbio) ..	Yb	173,04
Lutecio (Ca-			Ytrio (itrio) ..	Y	88,92
siopeio) ..	Lu (Cp)	175,0	Zinc (Cinc) ..	Zn	65,38
Magnesio ..	Mg	24,32	Zirconio		
Manganeso ..	Mn	54,93	(Circonio) ..	Zr	91,22

b) Formado el sulfuro ferroso por 4 partes de azufre y 7 de hierro, o sea por $4 \times 8 = 32$ partes de azufre y $7 \times 8 = 56$ partes de hierro, y siendo $S = 32$ el peso atómico del azufre y $Fe = 56$ el peso atómico del hierro, la fórmula del sulfuro ferroso será **S Fe**.

3. La suma de los pesos atómicos, o múltiplos de los pesos atómicos, de los elementos constitutivos de un compuesto dado, constituye el **peso molecular** de ese compuesto.

a) Siendo $S = 32$ el peso atómico del azufre y $Fe = 56$ el peso atómico del hierro, el **peso molecular del sulfuro ferroso** será $S Fe = 32 + 56 = 88$.

b) Siendo $H = 1$ el peso atómico del hidrógeno y $O = 16$ el peso atómico del oxígeno, el **peso molecular del agua** será $H_2O = 2 \times 1 + 16 = 2 + 16 = 18$.

c) **Calcúlese el peso molecular** del yoduro mercúrico ($I_2 Hg$), del yoduro mercurioso ($I Hg$), del nitrato de plata ($NO_3 Ag$), del acetileno ($C_2 H_2$), del anhídrido sulfuroso (SO_2), del anhídrido sulfúrico (SO_3), del bicarbonato sódico ($CO_3 HNa$).

4. Siendo la fórmula química expresión condensada de la composición cualitativa y cuantitativa de la correspondiente substancia, permitirá resolver el problema práctico de determinar cuánto de cada componente entra en una partida de la substancia dada.

a) **¿Cuánto oxígeno y cuánto hidrógeno se obtendrán por descomposición de 252 gramos de agua?** — Siendo $H_2 O$ la fórmula del agua, tendremos:

$$\begin{array}{rcl} H_2 & = & 2 \times 1 = 2 \\ O & = & 16 \\ H_2O & = & 18 \end{array}$$

18 partes de agua dan 2 de hidrógeno y 16 de oxígeno, 252 partes de agua darán x de hidrógeno y z de oxígeno,

$$\frac{18}{2} = \frac{252}{x} \dots\dots\dots x = 252 \text{ gr de hidrógeno}$$

$$\frac{18}{16} = \frac{252}{z} \dots\dots\dots z = 224 \text{ gr de oxígeno}$$

(El cálculo de z se hubiera podido simplificar así:
 $z = 252 - x = 252 - 28 = 224$.)

b) ¿Cuál es la composición centesimal del agua? —
 Designando por x el tanto por ciento de hidrógeno y por z
 el tanto por ciento de oxígeno, tendremos:

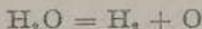
$$\frac{18}{2} = \frac{100}{x} \dots\dots\dots x = 11,11 \% \text{ de hidrógeno}$$

$$\frac{18}{16} = \frac{100}{z} \dots\dots\dots z = 88,89 \% \text{ de oxígeno}$$

c) Resuélvanse parecidos problemas respecto a otras
 sustancias de fórmula conocida.

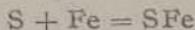
5. Ecuaciones químicas.

a) La fórmula del agua H_2O nos permite expresar así
 la descomposición del agua:

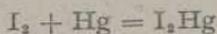


y esta expresión indica que 18 partes de agua se descomponen en 2 de hidrógeno y 16 de oxígeno. Esa igualdad pone de manifiesto que en la correspondiente reacción se cumplen las leyes de la conservación de los pesos y de los elementos, pues el mismo número de pesos de combinación del hidrógeno y del oxígeno se hallan en el primer miembro que en el segundo.

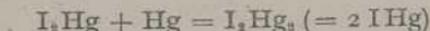
b) De igual manera la formación del sulfuro ferroso se expresa así:



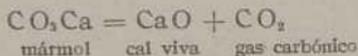
c) Formación del yoduro mercúrico:



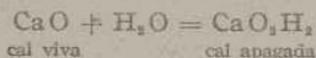
d) Formación del yoduro mercurioso:



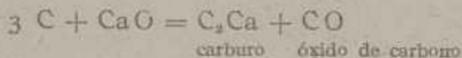
e) Descomposición del mármol:



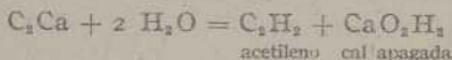
f) Preparación de la cal apagada:



g) Obtención del carburo de calcio:



h) Preparación del acetileno:



Compruébese en todas estas igualdades el cumplimiento de las leyes de la conservación de los pesos de los elementos, y compárense con lo dicho en los párrafos en que se han mencionado las correspondientes reacciones.

El empleo de las fórmulas químicas permite establecer para cada reacción una igualdad en cuyo primer miembro figuran las fórmulas de las sustancias que intervienen en la reacción y en el segundo las fórmulas de las sustancias resultantes; unas y otras afectadas de coeficientes cuando conviene a la exacta expresión cuantitativa de la transformación química representada.

Advertencia. El coeficiente afecta a toda la fórmula; el subíndice sólo afecta al símbolo que lo lleva.

6. Las leyes de las combinaciones, sintetizadas en los símbolos de los cuerpos simples y en las fórmulas de los compuestos, y las relaciones de los pesos de combinación con ciertas magnitudes físicas, condujeron a importantes estudios acerca de la constitución de la materia.

Así el aparecer todo elemento ligado a un peso de combinación característico capaz de expresar por sus múltiplos, casi siempre sencillos, las proporciones en que el elemento entra en sus compuestos, se halló conforme (DALTON, 1800-1808) y se explicó con la antiquísima hipótesis (LEUCIPO, 430 a. de J. C.) que suponía la materia discontinua y formada por pequeñísimas particillas indivisibles

llamadas **átomos**. Los átomos de un elemento tendrían todos el mismo peso, y éste sería distinto del peso del átomo de otro elemento; la combinación se verificaría entre números enteros de átomos de distintos elementos y el resultado sería un conjunto pequeñísimo, **molécula**, última partícula del compuesto formado.

La **hipótesis atómica** es la que dió origen a las corrientes denominaciones de átomos, moléculas, pesos atómicos, pesos moleculares.

La aplicación de los rayos Roentgen al descubrimiento de la estructura de las substancias, el fenómeno de la radiactividad (§ 56), la interpretación de los espectros luminosos y otros estudios físico-químicos han hecho reconocer la realidad de la existencia de átomos y moléculas y han conducido a atribuir al átomo una **constitución compleja**, asimilable a la de un sistema planetario, con núcleo central eléctricamente positivo rodeado de cierto número de electrones que describen sus órbitas con fantásticas velocidades angulares.

CAPÍTULO II

EL AIRE

§ 7. Combustiones en el aire

1. Combustión.

- a) ¿Qué queda de un papel quemado?
- b) Quémese una cinta de magnesio y obsérvese el polvo en que se convierte.
- c) Destápese una lamparilla de alcohol: la torcida huele a alcohol; pero una vez encendida ¿huelen a alcohol los vapores que se desprenden de la llama?
- d) Enciéndase un terroncito de azufre y huélase el vapor que se desprende.

Damos el nombre de **combustibles** a las sustancias capaces de arder. Hay combustibles *sólidos* como el papel, el azufre; *líquidos* como la bencina, el alcohol; *gaseosos* como el acetileno, el gas del alumbrado.

Arder un cuerpo es consumirse desprendiendo luz y calor.

La **combustión** (acción de arder) es un fenómeno químico, pues la sustancia combustible se transforma mientras arde.

2. El aire alimenta las combustiones.

- a) En el vacío ningún cuerpo arde. Una llama en la campana de la máquina neumática se extingue al hacer el

vacío. — El filamento de la lámpara eléctrica de incandescencia no se quema a pesar de la elevada temperatura que le da el paso de la corriente eléctrica. Mas si de una lámpara eléctrica vieja, pero no estropeada, se rompe la punta con unos alicates para que penetre el aire, al dar la corriente arderá el filamento, de carbón o de metal.

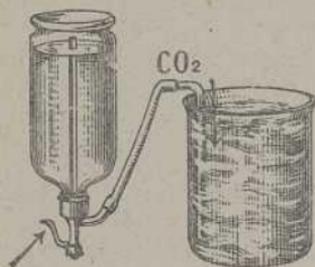


Fig. 5. El vaso se llena de gas carbónico.

b) En el seno del gas carbónico se extinguen las llamas. Las luces se apagan en el ambiente de gas carbónico de ciertas cuevas, bodegas y lagares donde se desprende. Llénesse de gas

carbónico un vaso, en la forma representada en la figura 5 e introdúzcase en él una cerilla encendida.

c) Para mantener el rescoldo en un hogar, sin que el carbón se consuma, se cubren las brasas con ceniza.

3. Consumo de aire en la combustión.

a) La llama de una bujía en un espacio cerrado se extingue sin haberse agotado el combustible.

b) Se activa la combustión del carbón dirigiendo a las ascuas una corriente de aire mediante un fuelle o un soplillo.

c) En el agua contenida en una cuba o lebrillo hágase flotar una capsulita de porcelana con un pedacito de fósforo (substancia simple, amarilla, muy fácilmente inflamable, muy venenosa; § 26), y cúbrase con un frasco del que se ha hecho saltar el fondo (fig. 6). Mediante un alambre metálico caliente y a través del cuello del frasco enciéndase el fósforo, y retirando en seguida el alambre, aplíquese inmediatamente el tapón. El fósforo, ardiendo,

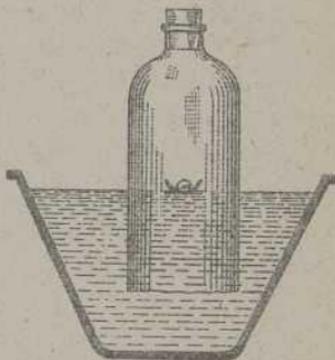


Fig. 6. Consumo de aire en la combustión.

llenará de humos blancos el frasco; pero pronto la llama palidecerá y se extinguirá. Al principio, el nivel del agua en el interior del frasco se hundirá, a causa de la dilatación del aire por el calor, pero pronto volverá a subir, y tras pasando la altura primitiva, quedará más alto dentro del frasco que en el exterior. Mientras tanto, los humos blancos habrán ido desapareciendo, absorbidos por el agua, y el aire se habrá ido enfriando.

Al fin, hundiendo el frasco en la cuba hasta igualar los niveles interior y exterior, podremos reconocer que en la combustión el aire ha perdido aproximadamente $\frac{1}{5}$ de su volumen. — Destapando entonces el frasco e introduciendo por el cuello una astilla o una cerilla encendidas, la llama se apagará como se apagaba en una atmósfera de gas carbónico.

La combustión consume $\frac{1}{5}$ (más exactamente 21 %) del volumen del aire. El resto no sirve para alimentar la combustión.

4. La combustión puede ocurrir con llama o sin ella. Arden con llama el acetileno, el alcohol, la madera, el magnesio, el azufre. Arden sin llama las brasas de carbón, el hierro en masa o en polvo, el cobre, etc. Los combustibles que arden con llama, son gaseosos o se gasifican a la elevada temperatura debida a su propia combustión.

a) El hierro arde en la fragua y sobre el yunque, mientras se forja: conviértese superficialmente en una substancia gris, frágil, que salta en cascarillas a cada martillazo y forma las batiduras de fragua. El mismo hierro en limaduras finas arde cuando con ellas se espolvorea una llama de gas o de alcohol; cada partícula da una brillante chispa. Arden también las partículas de hierro que la muela arranca de las herramientas cuando se afilan. Así arden también las partículas de carbón que saltan de las ascuas cuando se atiza el fuego. — El polvo finísimo de hierro (*hierro reducido*) se puede quemar aun formando un montoncito sobre una tupida tela metálica. El producto de la combustión tiene el mismo aspecto que

las batiduras de fragua. Como el polvo de hierro arde el polvo de cobre.

b) El gas del alumbrado, la bencina, el petróleo, todos los combustibles gaseosos o volátiles arden con llama. — El azufre, que funde con relativa facilidad, arde con llama. — El magnesio también es volátil a la elevada temperatura que adquiere durante su combustión.

La cera, la parafina, inmediatas al pábilo de la bujía funden por el calor de la combustión, ascienden líquidas por la torcida (*capilaridad*), y descomponiéndose a la elevada temperatura de la región superior del pábilo, dan gases y vapores combustibles que arden con llama. — Hundiendo en la llama de una bujía el extremo de un tubo de vidrio encorvado (fig. 7), escapan por él los gases combustibles y pueden encenderse en el otro extremo. — Calentando en un tubo de ensayo un cabo de vela desmenuzado se producen vapores que

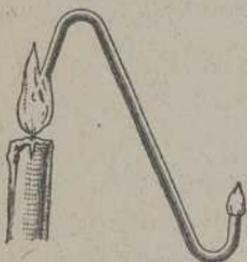


Fig. 7. Gases del interior de la llama.

pueden encenderse en la boca del tubo (fig. 2).

5. Productos de la combustión.

a) El magnesio al arder da un polvo blanco llamado magnesia.

b) El hierro da una substancia grisea y frágil.

c) El carbón da gas carbónico. Viértase agua de cal en un frasco (de boca ancha) en que haya ardido una brasa de carbón; el agua de cal se enturbiará de la misma manera que se enturbia en un vaso lleno de gas carbónico procedente de un sifón (fig. 5).

Advertencia. El agua de cal límpida se obtiene filtrando el agua que ha estado durante más de quince minutos en contacto con la cal apagada.

d) El azufre da gas sulfuroso. Introdúzcase una flor de color subido en una vasija en que haya ardido azufre; la flor quedará decolorada.

e) El plomo, el estaño fundidos en una cápsula, se cubren de una costra amarilla para el plomo y gris para el estaño, y removiendo el metal puede llegar a convertirse todo él en esa suerte de ceniza.

f) También el mercurio a una temperatura de casi 360° , es decir, muy próxima a la de ebullición, se cubre de un polvo rojo; separando este polvo a medida que se va formando, se lograría convertir todo el metal en *precipitado rojo*. Pero no conviene prolongar el experimento, porque el mercurio emite vapores muy venenosos.

g) El gas del alumbrado (y también el acetileno, la cera y el alcohol) da gas carbónico y vapor de agua. Repítase el anterior experimento con el agua de cal en un frasco en que haya ardido un mechero de gas o una vela. — Ródeese con un vaso limpio, seco y frío una llama de gas, de alcohol o de bujía; el vaso se empañará.

Los productos de la combustión son diferentes, según el combustible.

6. Peso de los productos de combustión.

a) En uno de los platillos de una balanza colóquese una tupida tela metálica sostenida por un trípode de alambre, y sobre la tela metálica un montoncito de **hierro** en

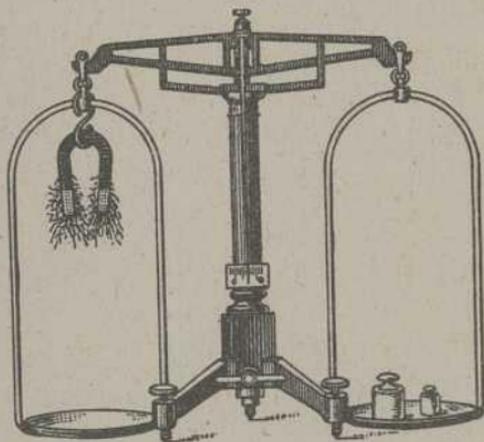


Fig. 8. Combustión del hierro.

polvo finísimo, y equilibrese con pesas o perdigones puestos en el otro platillo. Encendido este polvo dirigiéndole una llama de gas, pronto la balanza, desequilibrándose, indica el aumento de peso que por la combustión ha expe-

rimentado el hierro. Si no se dispone de hierro en polvo fino, se puede efectuar el mismo experimento con limaduras, pero no disponiéndolas en montón, sino manteniéndolas en penachos mediante un imán (fig. 8); las partículas que al arder se desprenden caen en el platillo y el resultado es el mismo que en el caso anterior.

b) Pésese una capsulita de porcelana que contenga polvo de **cobre**. Caliéntese hasta la incandescencia, déjese enfriar y vuélvase a pesar. Aumento de peso.

c) Pésese una capsulita que contenga **plomo o estaño**, caliéntese hasta fusión de estos metales, y cuando una buena porción de ellos se haya convertido en ceniza, déjese enfriar y vuélvase a pesar. Aumento de peso.

d) Absorbiendo los productos de la combustión de una **vela**, conduciéndolos, por aspiración mediante una trompa, a una pequeña vasija que contenga sosa cáustica en terrones, se puede demostrar también el aumento de peso debido a la combustión.

Los productos de la combustión pesan más que el combustible consumido. La combustión es una reacción química entre el combustible y una parte del aire atmosférico. Los productos de la combustión son el resultado de la combinación de esa porción de aire atmosférico con el combustible o los componentes del combustible.

Advertencia. También pueden ocurrir combustiones en ambientes formados por otros gases distintos del aire; estas combustiones consisten en reacciones del gas ambiente con el combustible o con los componentes del combustible.

§ 8. Composición del aire

1. Preparación del oxígeno.

a) La **electrólisis** del agua produce oxígeno alrededor del electrodo positivo o ánodo.

b) Puede prepararse muy fácilmente el mismo gas por reacción entre la **oxilita** (sustancia blanca, terrosa, § 35, 1)

y el agua. El aparato usado está representado en la figura 9 y consiste en un tubo de quinqué abierto por abajo y hundido en el agua de un vaso, y cerrado por arriba mediante un tapón atravesado por un tubo de desprendimiento y por un grueso alambre de cobre que sostiene dentro del tubo de quinqué una cestilla de cobre en la cual se pone el terrón de oxilita, y que desde la parte exterior se hunde más o menos para promover o evitar el contacto con el agua.

El gas que sale por el tubo de desprendimiento se conduce mediante uno de caucho a la campana o frasco en que se quiere recoger. Si por cualquier causa se impide la salida del gas, la presión del producido dentro del tubo de quinqué aparta el agua del contacto con la oxilita y el desprendimiento cesa.

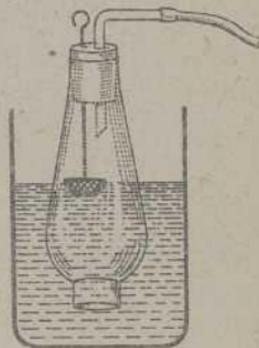


Fig. 9. Obtención del oxígeno.

Para llenar de oxígeno una vasija basta conducir al fondo ese gas mediante un tubo de vidrio o de caucho enlazado al aparato de producción, lo cual prueba que el oxígeno es más denso que el aire. — También se puede proceder llenando la vasija de agua, manteniéndola invertida sobre el agua de una cuba y conduciendo el gas a su boca, por la que penetrará desalojando el agua (fig. 19, pág. 35). Una vez llena de oxígeno la vasija, se tapará con una placa de vidrio, y volviéndola boca arriba, quedará en disposición de ser usada para la experimentación.

c) A falta de oxilita, puede substituirse por una mezcla de bióxido de bario y de bióxido de manganeso en partes iguales, pero entonces debe agregarse al agua un volumen igual de ácido clorhídrico.

Otros procedimientos para obtener oxígeno se estudiarán más adelante.

2. Combustiones en el oxígeno.

a) En un frasco lleno de oxígeno introdúzcase una astilla con un punto en ignición: al momento se encenderá y arderá con llama blanca.

b) En el seno del oxígeno arde con luz vivísima un ascua de carbón. Vertiendo agua de cal en la vasija, se comprobará por el enturbiamiento la producción de gas carbónico.

c) Arden en el oxígeno el gas del alumbrado, el acetileno, una bujía. Fácil es comprobar la naturaleza de los productos de estas combustiones (gas carbónico y agua).

d) Arde también el **magnesio** en el oxígeno y se convierte en **magnesia**.

e) El **azufre** arde en el oxígeno con deslumbrante luz azul. El olor del frasco en que se ha quemado el azufre, la decoloración que experimentará la flor que en él se introduzca, probarán que la combustión en el oxígeno ha dado también origen a gas sulfuroso.

f) El **hierro**, el **cobre**, el **estaño**, el **zinc**, arden en el oxígeno como en el aire, pero con mayor energía. El hierro de un muelle destemplado de reloj, puesto candente por un extremo, e introducido en el seno del oxígeno, arde despidiendo en todas direcciones partículas candentes en combustión, que recogidas una vez frías, resultan estar formadas por la misma substancia que las batiduras de fragua.



Fig. 10. Combustión de un muelle.

Para poder recogerlas fácilmente, y aun para evitar que se rompa la vasija en que se experimenta, por el contacto de las partículas candentes con su fondo, conviene emplear una campana o frasco sin fondo, substituyendo éste por un plato con agua (fig. 10).

Todos los cuerpos que arden en el aire, arden también en el oxígeno. Pero en este caso el fenómeno se produce con tanta energía que difícilmente se atribuiría a la misma causa si no se pudiera comprobar la igualdad de los productos de la combustión.

3. Muchos de los productos de la combustión en el aire o en el oxígeno se pueden descomponer para

regenerar el combustible al mismo tiempo que se desprende oxígeno. El que se descompone con más facilidad es el producto de la combustión del mercurio, llamado *precipitado rojo* u *óxido de mercurio*.

a) Calientese en un tubo de ensayo una pequeña cantidad de óxido de mercurio: su color pasa al negro, y prosiguiendo el caldeo se ve aparecer dentro del tubo un anillo especular de mercurio; al mismo tiempo se desprende un gas con todos los caracteres del oxígeno; por ejemplo, introdúzcase en el tubo una astilla con un punto en ignición: en seguida arderá con llama. Así podríamos continuar hasta agotamiento del óxido de mercurio, con lo que se comprobaría que éste está constituido por **mercurio y oxígeno** (fig. 11).

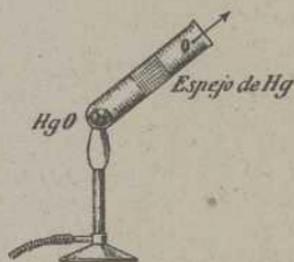
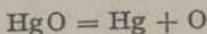
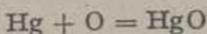


Fig. 11. Descomposición del óxido de mercurio.

b) Pesando el óxido de mercurio primitivo y el mercurio resultante, o recogiendo el oxígeno desprendido, se podría hallar la proporción en que mercurio y oxígeno están combinados en el precipitado rojo: es precisamente la de 25 : 2 o sea de 200 : 16, y como 200 es el peso atómico del mercurio y 16 el del oxígeno, la ecuación de descomposición del óxido mercuríco será:



y la de su formación



Las combustiones en el aire, como las combustiones en el oxígeno, consisten en la **combinación del combustible con el oxígeno**.

El aire contiene $\frac{1}{5}$ (exactamente 21 %) de oxígeno.

El aumento de peso que al arder experimentan los combustibles corresponde al **peso del oxígeno combinado**.

4. **La parte inactiva** o inerte del aire atmosférico está formada en su mayor parte por otro elemento llamado ázoe o **nitrógeno**, gas inerte, un poco menos denso que el aire, muy reacio a entrar en combinación con otros cuerpos.

Además contiene el aire en pequenísima cantidad otros gases y vapores, como gas carbónico, vapor de agua, gases nobles o enteramente inactivos: argo, cripto, helio, neo, xeno.

a) Sobre una tupida tela metálica sostenida por un trípode de alambre dispóngase un montoncito de magnesio en polvo; enciéndase y cúbrase en seguida con un vaso grande apoyado en la misma tela: superficialmente el magnesio arde en el oxígeno, pero en el interior se combina con el nitrógeno, para dar un nitruro Mg_3N_2 de color gris. Una vez frío, pásese el producto de la combustión a un plato, sepárese la magnesia (blanca) y rocíese el nitruro con agua: se desprenderá amoníaco NH_3 (§ 23, 3) reconocible por el olor o por volver azul el papel rojo de tornasol expuesto a sus vapores, con lo que quedará confirmada la presencia del **nitrógeno** en el aire. — En lugar de polvo de magnesio pueden emplearse virutas de calcio.

b) La existencia de **gas carbónico** en el aire se prueba por la película insoluble que se forma sobre el agua de cal límpida expuesta al aire, o por el enturbiamiento del agua de cal agitada con aire frecuentemente renovado. La proporción de gas carbónico en el aire es de 4 cm^3 por cada 10 litros.

c) La cantidad de **vapor de agua** contenida en el aire es muy variable: periódicamente se mide en los observatorios meteorológicos y se expresa en humedad absoluta y en humedad relativa.

Muestran la presencia de vapor de agua en el aire la delicuescencia y el aumento de peso de las sustancias llamadas higroscópicas (cloruro de calcio, cloruro de magnesio, anhídrido fosfórico, potasa cáustica, etc.). También el ácido sulfúrico expuesto al aire, absorbiendo vapor de agua, aumenta el peso (§ 22, 1).

5. **Historia.** En la antigüedad se admitía que el aire era una substancia simple. BOYLE en 1650 y sus discípulos

HOOKE y MAYOW comenzaron a demostrar experimentalmente que el aire estaba constituido al menos por dos gases: uno que mantiene la combustión y la vitalidad y otro que no las mantiene. BECHER hacia la misma época y STAHL a fines del siglo XVII explicaron la combustión admitiendo que al arder perdían los cuerpos una substancia hipotética, llamada *flogisto*: mas semejante explicación no pudo conciliarse con el aumento de peso que acompaña al fenómeno.

SCHEELE en 1771 preparó el *oxígeno*. CAVENDISH algunos años después señaló que el aire estaba formado por dos gases mezclados en proporción constante. LAVOISIER en 1777 dió la explicación hoy admitida de la combustión y fijó la composición del aire en 0,28 de O y 0,72 de N, proporción rectificada en 1790 por MARTÍ dándole definitivamente el valor de 0,21 O por 0,79 N. RAYLEIGH y RAMSAY a fines del siglo XIX comenzaron a descubrir los gases nobles del aire, que hasta entonces se habían estado confundiendo con el nitrógeno.

§ 9. Las llamas

1. Llamas directas e invertidas.

a) Llénese de gas del alumbrado una probeta (vaso alto y relativamente estrecho). Podrá llenarse en la cuba, como representa la figura 9, o desalojando el aire, sacando partido de la menor densidad del gas, como representa la figura 12.

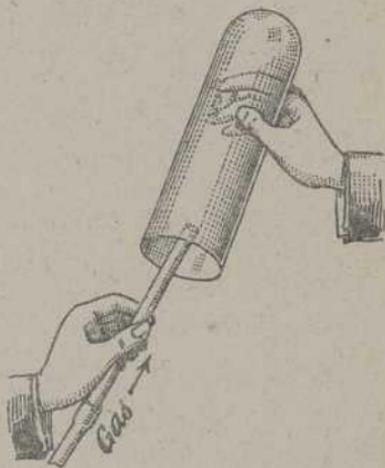


Fig. 12. La probeta se llena de gas.

Manteniendo la probeta boca abajo y ligeramente inclinada, enciéndase el gas que contiene: aparecerá una llama que irá penetrando en la probeta hasta haberse consumido todo el gas.

b) Repitiendo el experimento de inflamación del gas en la probeta, introdúzcase en ella a través de la llama un tubo

de vidrio doblado por el que se esté soplando moderadamente: en el extremo del tubo aparecerá una llama: el aire del soplo arde en el seno del gas del alumbrado, mientras en la boca de la probeta el gas del alumbrado arde en el seno del aire (fig. 13).



Fig. 13. El aire arde en el gas.

Una llama es la superficie de separación de dos gases que reaccionan químicamente, puesta candente por el calor desarrollado por la reacción química que en ella tiene su asiento. Cuando uno de los gases penetra

en chorro en el seno del otro, la llama tiene la forma cónica común: en este caso el gas exterior recibe el nombre de comburente.

En las llamas comunes el comburente es el aire; pero en el seno del gas del alumbrado pueden obtenerse llamas de aire y entonces el aire desempeña el papel de combustible: esas llamas se denominan invertidas.

2. Mezclas de combustible y comburente.

a) En la probeta que se va a llenar de gas en la cuba de agua para realizar el experimento del n. 1 a), déjese la mitad de aire: la mezcla formada de 1 volumen de aire con 1 volumen de gas será todavía combustible y podrá inflamarse en la boca de la probeta. Pero si se forma una mezcla de 5 volúmenes de aire con 1 de gas del alumbrado, al tratar de encenderla en la boca de la probeta, la combustión se extenderá súbitamente a toda la masa gaseosa, y ocurrirá una **explosión**. Esta sería todavía más fuerte si la mezcla se hubiese preparado con 6 a 7 partes de aire y 1 de gas; ocurriría todavía, pero ya más débil, con 10 partes

de aire y 1 de gas, y dejaría de producirse con una mezcla de 12 ó más partes de aire y 1 de gas.—La exigua proporción en que basta mezclar el gas del alumbrado con el aire para que se puedan ocasionar explosiones, y aun la amplitud de los límites en que esto ocurre, indican la facilidad con que se producen explosiones de gas en las habitaciones y el cuidado exagerado que hay que poner en la ventilación cuando se percibe olor de gas en el ambiente.—Con el acetileno las explosiones son más enérgicas y los límites de la proporción de la mezcla más extensos.

b) De un frasco de dos bocas, de litro y medio a dos litros de capacidad, obtúrese una de ellas mediante un tapón atravesado por un tubo de vidrio de 1 metro aproximadamente de longitud y 1 centímetro de diámetro, e introdúzcase por la otra boca hasta el fondo del frasco un tubo de caucho enlazado a la tubería del gas, con lo que el frasco se irá llenando de gas del alumbrado (fig. 14). Al cabo de un par de minutos, retírese el tubo de goma e inflámese el gas que, por ser menos denso que el aire, escapa por el extremo superior del tubo de vidrio. Mientras tanto, entrando aire por la boca abierta del frasco, se va formando en el interior una mezcla de aire y gas, cada vez con mayor proporción de aire, y la llama va palideciendo y empequeñeciéndose. Al fin la llama queda encogida en un casquete azulado que cubre el extremo del tubo, pero pronto comienza a hundirse en éste, primero lentamente, y luego con rapidez, hasta penetrar en el frasco y producir en él una explosión inofensiva, cuyos efectos se podrán observar mejor, cubriendo antes la boca abierta del frasco con un cucurucho de papel.

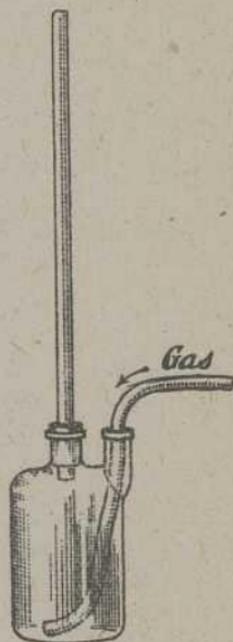


Fig. 14. Mezcla de gas y aire.

Estando mezclados combustible y comburente en la conveniente proporción, la reacción química deja

de quedar localizada en la superficie de la mezcla, y extendiéndose a toda la masa a la vez, toma los caracteres de una **explosión**. La proporción en que los gases deben estar mezclados para formar **mezcla explosiva** puede oscilar entre ciertos límites, pero al traspasarlos, si la cantidad de comburente llega a ser insuficiente, **arde** la mezcla superficialmente con llama, y si la cantidad de combustible es insuficiente, la mezcla **ni arde ni estalla**.

3. Si se mezcla previamente el gas del alumbrado con aire en proporción insuficiente para llegar a formar mezcla explosiva, la combustión del gas es más completa, es decir, tiene mayor rendimiento calorífico.

Este es el fundamento del **mechero de Bunsen**, en el cual el gas que llega por *a* se mezcla con el aire aspirado por los orificios *bb* (fig. 15) en la proporción de 1 : 2, insuficiente para la explosión, pero conveniente para la combustión completa. El gas así mezclado con el aire arde en la boca del mechero con llama no luminosa.

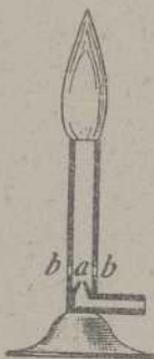


Fig. 15. Mechero de Bunsen.

- a) Los buenos mecheros de Bunsen están provistos de un **anillo** mediante el cual se pueden graduar y hasta obturar a voluntad los orificios *bb*.
- b) La llama del Bunsen **no da humo** ni ennegrece los objetos que en ella se calientan (no hay pérdidas de combustible que escape sin arder).
- c) Si la entrada del aire por *bb* es excesiva, la llama «se cuele» en el tubo y pasa a formarse en *a*: el mechero funciona mal y hay **peligro** de quemaduras si inadvertidamente se toca el tubo del mechero mal encendido.
- d) La llama del Bunsen no es luminosa porque no contiene sólidos incandescentes. Introdúzcase en ella un del-

gado alambre. Espolvoréese con el borrador del encerado. El brillo de las llamas es debido a polvillo sólidos que flotan en ellas. El de las llamas de gas del alumbrado se debe al polvillo de carbón (humo) originado por la descomposición de los hidrocarburos (compuestos de C y H, § 58) que van a arder.

4. Constitución de una llama ordinaria.

En una llama se pueden distinguir tres regiones principales: la región interna 1 (figura 16) contiene gases y vapores que aun no arden (fig. 7); la región media 2 contiene hidrocarburos a elevada temperatura que por combustión en escaso comburente y por descomposición han abandonado carbono, y éste en finísimo polvo se ha puesto candente; y la zona externa 3, en inmediato contacto con la atmósfera, permite la combustión completa, en exceso de comburente, de los gases cuya combustión se había iniciado en la región media y del polvillo de carbón que en ella brillaba: no contiene polvo de carbón candente, y por lo tanto no es luminosa, pero es muy calorífica.



Fig. 16.
Constitución
de una llama.

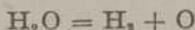
CAPÍTULO III

EL AGUA

§ 10. El hidrógeno

1. Obtención del hidrógeno.

- a) Por **electrólisis** el agua acidulada (= adicionada de pequeña cantidad de un ácido) se puede descomponer en oxígeno e hidrógeno



El hidrógeno se desprende en el cátodo. — Este procedimiento se aplica industrialmente usando electrodos de plomo si se emplea como electrólito el agua acidulada con ácido sulfúrico y electrodos de hierro si se emplea como electrólito una solución de sosa cáustica o de potasa cáustica. En pequeñas instalaciones industriales, con 1 Kw-hora se obtienen unos 160 litros de hidrógeno (y 80 de oxígeno).

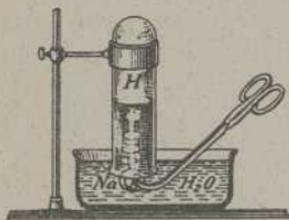


Fig. 17. Obtención del hidrógeno.

- b) Por **contacto del metal sodio** con el agua, se desprende hidrógeno.

α) El metal sodio debe manejarse con mucho cuidado (párrafo 33). La mejor manera de proceder para llenar una probeta de hidrógeno obtenido con este procedimiento consiste en envolver un trozo de sodio del tamaño de un garbanzo en tela metálica fina y soste-

llena de hidrógeno, este gas se inflamará, como se inflamaba en el experimento del § 9,¹ el gas del alumbrado.

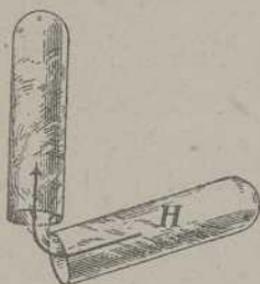


Fig. 20. Cómo se puede trasvasar el hidrógeno.

• El hidrógeno es **combustible**.

b) Volviendo boca arriba una probeta llena de hidrógeno, el gas ya no se encenderá: el hidrógeno se ha vertido hacia arriba; recibiendo en otra probeta boca abajo (fig. 20), en ésta se podrá inflamar luego el gas.

• El hidrógeno es **menos denso que el aire**.—El aire es 14,5 veces más denso que el hidrógeno.

c) Introduciendo en la campana llena de hidrógeno la cerilla con que se ha encendido el gas, ésta se apaga (fig. 21) y vuelve a encenderse retirándola, al atravesar la llama de hidrógeno. Pero en el seno del hidrógeno se puede hacer arder el aire con llama invertida (§ 9,^{1b}).

El hidrógeno **no es comburente** para los combustibles ordinarios.

d) En la campana en que se va a recoger hidrógeno, en la cuba de agua, déjese aire en cantidad conveniente para formar con el hidrógeno una mezcla de 5 volúmenes de aire por 2 de hidrógeno. Al acercarse luego una llama a la boca de la campana, la mezcla estallará (§ 9,^{2a}). Todavía es explosiva la mezcla de 5 volúmenes de aire con $1 \frac{1}{2}$ de hidrógeno. La de 2 volúmenes de oxígeno con 1 de hidrógeno da una **explosión fortísima**, que puede llegar a ser peligrosa.

Advertencia. El peligro de la formación de mezclas detonantes de hidrógeno y aire se debe tener en cuenta siempre que se trate de encender el hidrógeno, y en especial cuando se quiera obtener la llama del hidrógeno en el extremo de un tubo enlazado al aparato productor, pues de hallarse éste lleno de mezcla explosiva, estallaría con desastrosos efectos. Para asegurarse de que el aparato no



Fig. 21.
La vela se apaga en el hidrógeno.

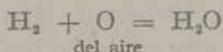
contiene mezcla explosiva, se recibe durante un par de minutos en un tubo de ensayo boca abajo el gas que sale por el tubo donde se va a encender, y luego se lleva el tubo de ensayo, cerrado con el pulgar, a la proximidad de una llama; separando el dedo y acercando la boca del tubo a la llama, se observa si se produce un silbo, señal de que el aparato da todavía mezcla explosiva, o si arde regularmente el hidrógeno, y en este caso puede encenderse sin temor en el tubo enlazado al aparato productor.

e) La campana en que el hidrógeno acaba de arder aparece rociada de agua. Igual sucede con un vaso si con él se rodea una llama de hidrógeno (fig. 3).

Esta agua formada en la combustión del hidrógeno no es ácida porque no enrojece el papel de tornasol azul (§ 16); no es básica porque no azulea el papel de tornasol rojo (§ 34); no enturbia el agua de cal; evaporada, no deja residuo sólido alguno. Es agua pura.

● **El producto de la combustión del hidrógeno es agua.**

Ecuación de la combustión de hidrógeno:



f) **El hidrógeno es muy difusible.** Por bien cerradas que estén las vasijas que lo contienen, lo dejan escapar. (Fracos llenos de otros gases se pueden guardar de un año para otro.)

g) **El hidrógeno es muy poco soluble en el agua:** por esto se puede recoger en la cuba de agua.

3. **La liviandad del hidrógeno** se utiliza en los globos aerostáticos.

Un m³ de aire pesa 1,293 Kg; 1 m³ de hidrógeno pesa 0,089 Kg; por lo tanto la fuerza ascensional de 1 m³ de hidrógeno es 1,293 — 0,089 = 1,204 Kg. La del gas del alumbrado es sólo de 1,293 — 0,569 = 0,724 Kg. La del helio, que es el gas más ligero después del hidrógeno, es de 1,293 — 0,178 = 1,115 Kg.

4. **La combustibilidad del hidrógeno** tiene aplicaciones que se estudiarán en otros párrafos.

§ 11. El oxígeno

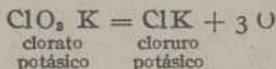
1. Obtención del oxígeno.

- a) Por **electrólisis** del agua (§ 10,^{1a}).
- b) Por acción del calor sobre el **óxido mercurico** (§ 8,^{3ab}).
- c) Por acción del agua sobre la **oxilita** (§ 8,^{1b}) o del agua acidulada sobre el **bióxido de bario** (§ 8,^{1c}).
- d) Por acción del calor sobre el **clorato potásico**.

x) El clorato potásico es una sal que desprende oxígeno casi tumultuosamente cuando se calienta a 330°. Pero si se mezcla con pirolusita (bióxido de manganeso), el desprendimiento de oxígeno se verifica a menor temperatura y con más regularidad. La proporción mejor es la de partes iguales de clorato y pirolusita. La pirolusita no toma parte en la reacción: su acción es de contacto o catalítica (§ 22).

β) A no ser que se trate de obtener oxígeno en cantidad muy pequeña, no conviene emplear aparatos de vidrio, sino de cobre o de hierro forjado.

γ) La descomposición del clorato potásico se verifica así:



δ) El oxígeno se puede recoger en seco con el receptor boca arriba (por tratarse de un gas algo más denso que el aire) o en la cuba de agua (fig. 19).

ε) La mezcla de clorato potásico y manganesa no ha de emplearse sin haber ensayado antes una pequeña porción calentándola en un tubo de ensayo, debiéndose obtener un desprendimiento regular de oxígeno, y de ningún modo una reacción explosiva, originada por substancias orgánicas (papel, carbón, madera, etc.), que impurifican el clorato y la manganesa (pirolusita).

2. Propiedades del oxígeno.

- a) El oxígeno es un gas que forma $\frac{1}{5}$ del aire at-

mosférico (§ 8,³) y es algo más denso que él: 1 litro de O pesa 1,43 gramos.

Con respecto al hidrógeno, la densidad del oxígeno es 16. Obsérvese la coincidencia de este valor con el del peso atómico del oxígeno, también referido al hidrógeno. Se trata de un hecho general para la mayor parte de los elementos gaseosos (§ 24).

b) En el oxígeno arden con gran energía todos los cuerpos que arden en el aire (§ 8,²).

Las propiedades comburentes del oxígeno pueden observarse aun sin obtenerlo en cantidad, calentando un poco de clorato potásico en un tubo de ensayo, y cuando está fundido, dejando caer en el tubo bolitas de papel: éstas, al contacto del clorato, se inflaman espontáneamente y arden con luz vivísima (de color violeta por el potasio del clorato: § 33; fig. 22).

También puede mostrarse que la piro-lusita facilita el desprendimiento de oxígeno, fundiendo un poco de clorato de potasio en el tubo de ensayo y separándolo del fuego, para dejar caer sobre el clorato un poco de polvo de piri-



Fig. 22.
La bola de papel arde.

lusita: en seguida comienza el desprendimiento de O, y una astilla con un punto en ignición aplicada a la boca del tubo se inflama.

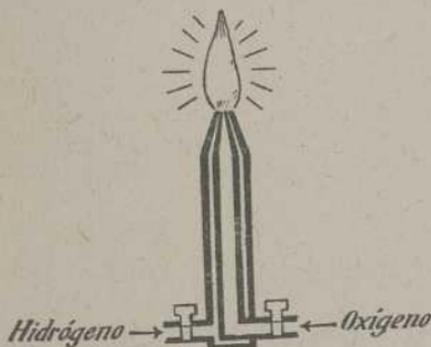


Fig. 23. Soplete oxhídrico.

3. Llama oxhídrica. Inyectando oxígeno en la llama de hidrógeno se obtiene la llama oxhídrica, de tempera-

tura elevadísima. El aparato que para esto se emplea está esquemáticamente representado en la figura 23 y

recibe el nombre de **soplete oxhídrico**. Industrialmente se substituye el hidrógeno por el acetileno, y se tiene entonces el **soplete oxiacetilénico**.

a) El oxígeno destinado a este uso se halla en el comercio comprimido en tubos de acero (pág. 124, fig. 55) a unas 120 atmósferas. Como el oxígeno es un gas de punto crítico muy bajo, estos tubos contienen oxígeno comprimido, pero nunca oxígeno liquidado.

b) El soplete oxhídrico (u oxiacetilénico) permite cortar grandes planchas y objetos de hierro, merced a la combustibilidad del hierro en el oxígeno. Puesto candente el hierro en un punto mediante la llama del soplete, se suprime el combustible (hidrógeno o acetileno) y se dirige a aquel punto sólo el delgado chorro del oxígeno. La **combustión del hierro** avanza en la dirección en que se mueve el dardo de oxígeno.

• 4. **Ozono**. El oxígeno desprendido en ciertas reacciones químicas presenta un notable olor especial y una densidad superior al oxígeno ordinario. La molécula, en vez de ser O_2 , debe ser O_3 , y debe considerarse como un estado alotrópico (§ 18, 1^o) del O ordinario. La conversión en ozono del O ordinario se logra mediante los efluvios eléctricos, y es de ozono el olor que se percibe alrededor de las máquinas electrostáticas cuando funcionan. También está algo ozonizado el O electrolítico. — La conversión del oxígeno en ozono se verifica con acumulación de calor (reacción endotérmica), y el ozono es más oxidante que el oxígeno. *Aplicación*: Esterilización de aguas potables, porque el ozono destruye los microorganismos. Ozonoterapia. Obtención de ciertos compuestos por oxidación enérgica de otros.

§ 12. Compuestos de oxígeno e hidrógeno

1. El producto de la combinación química del oxígeno con el hidrógeno es agua (§§ 3, 4 y 10, 2^o).

a) La combinación del oxígeno con el hidrógeno ocurre con gran desarrollo de calor; de aquí que el agua formada no sólo se halla en estado de vapor, sino muy dilatada por

la elevadísima temperatura que adquiere. Esta dilatación explica los desastrosos efectos de la explosión de las mezclas de hidrógeno y oxígeno.

b) Las reacciones que se verifican con desarrollo de calor se llaman **exotérmicas**. La formación del agua a partir de sus elementos es muy exotérmica.

c) Siendo el oxígeno 16 veces más denso que el hidrógeno, y combinándose para formar agua 8 partes de oxígeno por 1 de hidrógeno en peso, la proporción volumétrica en que se combinarán los dos gases será de 2 de hidrógeno por 1 de oxígeno. Esta proporción es la que corresponde al máximo efecto de la mezcla detonante oxhídrica.

2. Propiedades del agua.

a) Atiéndase a la falta de color del agua en la botella o en el vaso. Obsérvese el color del agua en el baño, en el lago.

El agua **incolora** bajo pequeños espesores, es de un azul verdoso en grandes masas.

b) Una mezcla de agua y hielo a igual temperatura, sólo puede existir a la temperatura de 0°. Por encima de éste se tiene sólo agua; por debajo sólo hielo.

El agua se **congela** a 0°. El hielo **funde** a 0°.

Determinación del punto cero en los termómetros, rodeándolos de hielo fundente.—El calor de fusión del hielo es de 80 calorías.

c) La máxima densidad del agua (a 4°) se ha tomado por unidad de densidades. El agua a cualquier temperatura inferior a 4° y a cualquier temperatura superior a 4°, es menos densa que a 4°. El hielo flota en el agua.

La **densidad** del agua (a 4°) es 1. El hielo es menos denso que el agua.

d) El agua emite vapores a toda temperatura. A cada temperatura corresponde una tensión de vapor. A 100° la tensión del vapor de agua es igual a 1 atmósfera.

El agua sometida a la presión atmosférica normal, **hierve** a 100°.

Baño maría. Cuando alguna substancia debe someterse a la acción del calor muy moderado, se calienta en un baño de agua, calentado a su vez al fuego directo. Este baño recibe el nombre de baño maría (fig. 24).



Fig. 24. Baño maría.

e) La sal, el azúcar, se disuelven muy fácilmente en el agua; el hidrato de cal (§ 36) no parece soluble en el agua, y sin embargo, el agua que ha estado en contacto con él ha adquirido especiales propiedades (acción sobre el papel de tornasol; enturbiamiento con el anhídrido carbónico), que prueban que ha disuelto algo de cal (agua de cal); otras substancias

(sulfato bórico, porcelana, oro) son prácticamente insolubles en el agua. En general la solubilidad aumenta con la temperatura; pero la solubilidad de la sal común casi no aumenta, y la del yeso disminuye al elevarse la temperatura. Hiérvase agua durante algún tiempo con un exceso de sal común; decántese el líquido en un vaso de vidrio delgado y déjese enfriar; no habrá enturbiamiento ni precipitación o serán insignificantes. Hiérvase con agua un exceso de alumbre o de nitrato potásico; decántese el líquido y déjese enfriar: precipitación de cristales blancos. Hágase lo mismo con el sulfato de cobre. Caliéntese una solución, saturada en frío, de yeso. Caliéntese agua de cal.

Agítese alcohol con agua. Agítese aceite con agua. Agítense 5 cm³ de éter con 5 cm³ de agua.

Caliéntese moderadamente agua en un vaso y obsérvese la formación de burbujas (antes de llegar a hervir) que se desprenden o quedan adheridas al vidrio del vaso.

Hay sólidos diversamente **solubles** en el agua. Líquidos solubles en todas proporciones, líquidos insolubles y líquidos parcialmente solubles en el agua. El agua lleva gases (aire) en disolución.

3. El poder disolvente del agua explica que el agua no se encuentre pura, sino llevando en disolución otras substancias, como distintas sales y gases. Cuando lleva substancias insolubles en suspensión aparece turbia.

Evapórense al baño maría, en tres vasitos de vidrio, volúmenes iguales de agua de mar, agua de fuente y agua de lluvia, y obsérvense los residuos secos.

El agua de mar contiene por término medio 3 a 4 % de sales. Las aguas minerales contienen sales muy diversas y en muy variadas proporciones. El agua potable se considera químicamente como tanto mejor cuanto menor cantidad de sales lleva en disolución (la del Llobregat, Barcelona, contiene más de 630 mg por litro; la del Lozoya, Madrid, contiene unos 60 mg por litro; la de Santa Fe del Montseny contiene unos 30 mg por litro).

El agua de lluvia recogida pasados los primeros chubascos (que arrastran el polvillo atmosférico) se puede considerar como agua muy pura y está muy gasificada (lleva gran cantidad de aire disuelto).

4. Purificación del agua. Según los usos a que están destinadas, las aguas naturales se someten a diversos tratamientos para purificarlas.

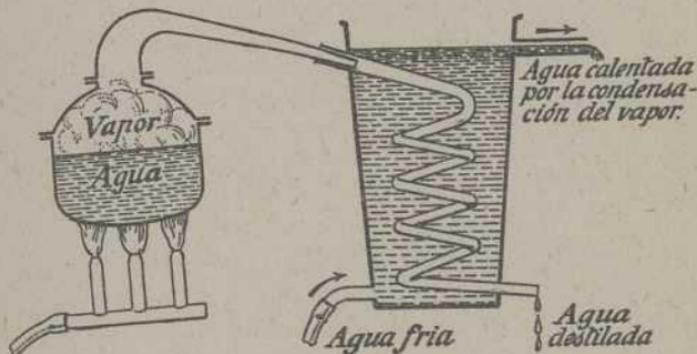


Fig. 25. Destilación del agua.

a) El agua destinada a los laboratorios químicos y a ciertos usos farmacéuticos e industriales, se purifica por destilación (agua destilada) en un alambique (caldera de

cobre enlazada a un serpentín refrigerante, estañado interiormente y rodeado por un recipiente, en el cual circula el agua fría en sentido contrario al agua destilada: fig. 25).

b) Las aguas turbias se clarifican por **filtración**.

c) Las aguas potables sospechosas de contaminación por gérmenes patógenos, se purifican **esterilizándolas** por elevación de temperatura, o por acción del ozono, o por exposición a los rayos ultravioletas, o agregándoles, con precaución, ciertas sustancias oxidantes (permanganato, hipocloritos); o filtrándolas a través de filtros especiales de porcelana porosa. La esterilización por ebullición tiene el inconveniente de expulsar del agua todos los gases, y el agua hervida hay que gasificarla de nuevo para que recobre su potabilidad.

d) **Depuración industrial.** Las aguas destinadas a usos industriales, especialmente a la alimentación de las calderas de vapor, se purifican agregándoles ciertas sustancias (generalmente sosa y cal) que precipitan, insolubilizándolas, otras como el sulfato y el bicarbonato de cal, principal causa de las incrustaciones en las calderas de vapor.

5. El agua pura no conduce la corriente eléctrica.

6. **Historia.** Hasta mediados del siglo XVIII el agua se había considerado como un elemento. En 1781 CAVENDISH observó la formación del agua por combustión del hidrógeno. En 1783 LAVOISIER descompuso el vapor de agua por el hierro candente, pesó el óxido formado y recogió el hidrógeno liberado, practicando así el análisis cuantitativo del agua.

7. **Peróxido de hidrógeno** (agua oxigenada).

Existe un compuesto de H y O con más oxígeno que el agua: es el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , líquido siruposo, de mayor peso específico que el agua, soluble en ella, y que tiende a descomponerse en agua y oxígeno con simultáneo desarrollo de calor: es, pues, un compuesto endotérmico (al revés del agua, que es exotérmica).

Fórmase en diversas reacciones. Se puede preparar este compuesto diluido (agua oxigenada) vertiendo un

peróxido de un metal (p. ej. bióxido de bario) sobre ácido sulfúrico diluido y frío: si se tratase con este ácido el óxido de bario, se obtendría sulfato bórico y agua:



pero substituyendo el óxido por el bióxido BaO_2 , se obtiene peróxido de hidrógeno:



Para ensayar algunas reacciones y propiedades del agua oxigenada, puede utilizarse la que se encuentra en el comercio (generalmente lleva impurezas agregadas adrede para estabilizarla, es decir, para que no se descomponga espontáneamente; y su concentración se mide por el número de volúmenes de oxígeno gaseoso que puede obtenerse de un volumen del líquido).

Propiedades. Es un enérgico oxidante: así convierte, por ejemplo, ciertos óxidos en peróxidos, los sulfuros en sulfatos (en particular el sulfuro de plomo negro de las pinturas ennegrecidas, en sulfato de plomo blanco). Pero algunos metales muy divididos (oro, plata, platino) descomponen el H_2O_2 en $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ sin que ellos se alteren (acción catalítica: §§ 22 y 54), y determinadas substancias oxidantes descomponen asimismo el agua oxigenada perdiendo ellas al mismo tiempo oxígeno: así el H_2O_2 decolora las soluciones violetas de permanganato potásico con viva efervescencia (desprendimiento de oxígeno).

Aplicaciones. Débense a su poder oxidante. Desinfección: al lavar una herida con agua oxigenada se podrá observar la espuma blanca debida al desprendimiento de oxígeno (acción catalítica de la sangre). Decoloración de plumas, pelos, etc.

Reconocimiento. Vertiendo un poco de H_2O_2 en un tubo de ensayo, agréguese un poco de ácido clorhídrico, después éter, y por fin dos gotas de solución de bicromato potásico y agítese: por el reposo se separará el éter con hermoso color azul pasajero.

CAPÍTULO IV

LOS METALOIDES

§ 13. El cloro

1. Obtención del cloro.

a) **Electrólisis del ácido clorhídrico.** Si en un voltámetro como el empleado en la electrólisis del agua, pero con los electrodos de platino substituídos por otros de grafito o carbón compacto, se somete a la electrólisis el líquido llamado en el comercio sal fumante o ácido clorhídrico, se obtendrá en el cátodo hidrógeno y en el ánodo un gas amarillento de olor sofocante. Es el **cloro**.

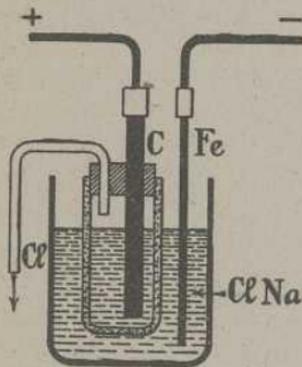
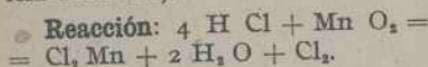


Fig. 26. Obtención electrolítica del cloro.

b) **Electrólisis de la sal común.** Un vaso poroso de porcelana se llena de solución al 20 % de sal común, se cierra con un tapón atravesado por una barra de carbón y por un tubo de desprendimiento y se hunde en otro de vidrio que también contiene solución al 20 % de sal común, y además una placa de hierro. Esta se enlaza al polo negativo del manantial de corriente eléctrica (8 voltios), y la barra de carbón se enlaza al polo

positivo (fig. 26). Por el tubo de desprendimiento escapa el cloro producido, el cual, por su densidad, puede recibirse en un frasco boca arriba.

c) **Por oxidación del ácido clorhídrico.** En un matraz de unos $\frac{3}{4}$ de litro de capacidad se ponen terrones de pirlusita (§ 52,²), se añade ácido clorhídrico en cantidad suficiente para cubrir casi completamente los terrones, se cierra con un tapón atravesado por un tubo de vidrio doblado, y se calienta el matraz a fuego directo (fig. 27), o mejor al baño maría (si se calienta a fuego directo, conviene interponer una tela metálica).



Todavía es más cómodo oxidar el ácido clorhídrico mediante el permanganato potásico: en un matraz de 100 cm³, dispuesto como en la figura última, se tratan 2,5 gr de permanganato con 20 cm³ de ácido clorhídrico.

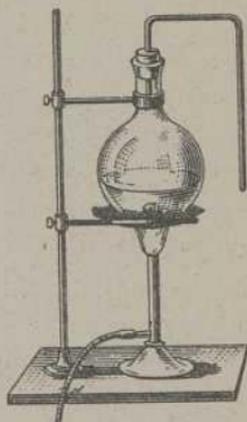


Fig. 27. Obtención química del cloro.

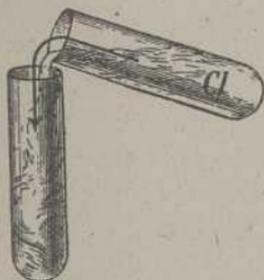


Fig. 28. Modo de trasvasar el cloro.

2. Propiedades del cloro.

a) Recíbese el cloro en un frasco y obsérvese el avance de la coloración verde amarillenta. Transvásese el cloro en la forma representada en la figura 28.

El cloro es un gas amarillo-verdoso (color llamado *cloros* por los griegos); es más denso que el aire (peso específico = 1,5), y por lo tanto mucho más denso que el hidrógeno: 35,5 veces. Precisamente éste es el valor del peso de combinación o peso atómico del cloro: 35,5 (§ 24).

b) Viértase un poco de agua en un frasco lleno de cloro, aplíquese el tapón y agítese: al tratar luego de separar

el tapón se observará mucha resistencia (disminución de presión interna) y el agua aparecerá teñida de amarillo.

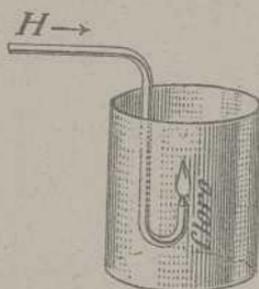


Fig. 29. El hidrógeno arde en el cloro.

El cloro es soluble en el agua (1 volumen de agua disuelve 3 volúmenes de cloro). La solución recibe el nombre de agua de cloro.

c) En un recipiente lleno de cloro, introdúzcase una llama de hidrógeno (fig. 29): el hidrógeno seguirá ardiendo en la atmósfera de cloro, pero la superficie

del cloro no se habrá inflamado al contacto de la llama de hidrógeno. En una probeta llena de hidrógeno encendido, introdúzcase el extremo de un tubo de desprendimiento de cloro: el cloro arderá en la atmósfera de hidrógeno (figura 30). Una bujía arde en el cloro con llama rojiza, pequeña y que humea mucho.

• El cloro no arde en el oxígeno ni en el aire. Pero el cloro arde en el hidrógeno y el hidrógeno arde en el cloro. El producto de la combustión es ácido clorhídrico ClH .

El hidrógeno y el cloro, mezclados en volúmenes iguales, se combinan a la luz solar difusa; a la luz solar directa la mezcla puede estallar.

d) En un frasco o probeta llenos de cloro, déjese caer cobre o bronce pulverulento (purpurina): aparece una lluvia de fuego, por encenderse el metal al simple contacto del cloro y se forma clo-



Fig. 30. El cloro arde en el hidrógeno.

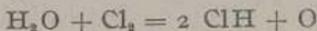
ruro de cobre; así arde también espontáneamente el antimonio en polvo: la plata se cubre de una capa blanca de cloruro argéntico ClAg ; una gota de mercurio se cubre de un polvo formado por Cl_2Hg (cloruro mercuríco = sublimado corrosivo: muy venenoso).

e) Viértase vino tinto en un frasco lleno de cloro y agítese: el vino se decolora. Déjense en el seno del cloro unas cintas de color: el color es destruido, y si la acción del cloro persiste, también son destruídas las fibras textiles. Así se comporta también el agua de cloro.

El cloro, en presencia del agua, destruye las materias orgánicas, por apoderarse del hidrógeno para dar ácido clorhídrico. El cloro es un oxidante indirecto.

Aplicaciones. Al blanqueo de tejidos y a la desinfección. Para estos usos no se toma directamente el cloro, sino el cloruro de cal (polvos de gas) o las lejías de hipocloritos alcalinos (§ 17.^a).

f) Un frasco lleno de agua de cloro e invertido con el cuello dentro de un vaso que forme cierre hidráulico (fig. 31), da origen a un desprendimiento de burbujas gaseosas si se le expone a la luz solar. Cesado el desprendimiento gaseoso, el agua restante queda ácida, y en el gas recogido en el mismo frasco se puede reconocer el oxígeno. Bajo la influencia de la luz solar, el agua de cloro ha sufrido esta transformación química:



En contacto de una substancia capaz de combinarse con el oxígeno, esta reacción se verifica aun sin el concurso de la luz.



Fig. 31. Descomposición del agua de cloro.

§ 14. Ácido clorhídrico

1. Preparación del ácido clorhídrico.

Tómense en un tubo de ensayo unos gramos de sal común, humidézcanse con agua, añádase ácido sulfúrico

concentrado y caliéntese: obsérvense los humos que se desprenden: ¿a qué huelen? Compárese su olor con el del ácido clorhídrico o sal fumante del comercio.



Fig. 32. El matraz se llena de gas clorhídrico.

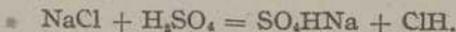
matraz mediante la disposición representada en la figura 32. Cerrado luego el matraz lleno de ácido clorhídrico gaseoso mediante un tapón atravesado por un tubo de vidrio terminado en punta en el interior del matraz, e introducido el extremo exterior del tubo en el agua, se ve ascender este líquido lentamente, y al fin saltar en surtidor dentro del matraz (fig. 33), donde la disolución del gas en el agua habrá dejado el vacío.

El gas ácido clorhídrico es muy soluble en el agua.

Ensáyese la reacción de la solución acuosa con papel de tornasol azul: lo vuelve rojo, como la sal fumante del comercio.

El ácido clorhídrico o sal fumante del comercio es una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico. Se ha preparado dirigiendo a unas bombonas con

Por la acción del ácido sulfúrico sobre la sal común o cloruro sódico se desprende ácido clorhídrico gaseoso.



El mismo gas se produce cuando el hidrógeno arde en el cloro y cuando el cloro arde en el hidrógeno (§ 13, 2°).

2. Solubilidad del ácido clorhídrico.

Prepárese ácido clorhídrico con sal común y ácido sulfúrico en un matraz y recíbese el gas en otro



Fig. 33. El gas clorhídrico se disuelve en el agua.

agua el gas producido por reacción del ácido sulfúrico sobre la sal.

Observación. Calentando la solución concentrada de ácido clorhídrico desprende primero en preponderancia gas ácido clorhídrico. Por esto se hubiera podido realizar el experimento anterior substituyendo la mezcla de sal y ácido sulfúrico por sal fumante del comercio.

3. Composición del ácido clorhídrico. Cuando reacciona con los metales, el ácido clorhídrico desprende hidrógeno (§ 10, 1). Oxidándolo con un peróxido metálico (por ejemplo pirolusita) desprende cloro (§ 13, 1^c). La electrólisis del ácido clorhídrico entre electrodos de carbón da volúmenes iguales de cloro y de hidrógeno.

Siendo el peso específico del cloro 35,5 y el del hidrógeno 1, la composición del ácido clorhídrico será de 35,5 de cloro por 1 de hidrógeno; y como estos números son precisamente los pesos de combinación del cloro y del hidrógeno, representando el primero por Cl y el segundo por H (§ 6, 1), la fórmula del ácido clorhídrico será Cl H.

El ácido clorhídrico tiene por fórmula Cl H.

El peso molecular del ácido clorhídrico será $35,5 + 1 = 36,5$.

4. Densidad del ácido clorhídrico. La densidad del ácido clorhídrico gaseoso con respecto al hidrógeno es 18,25, precisamente la mitad de su peso molecular.

5. Carácter ácido del clorhídrico.

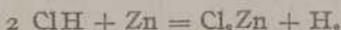
Dilúyanse *algunas gotas* de ácido clorhídrico puro en un vaso de agua y pruébese el sabor. Salpiquense con ácido clorhídrico unas violetas y obsérvese el cambio de color.

El ácido clorhídrico tiene sabor **agrio** y tiñe de rojo las tinturas azules vegetales.

Estas propiedades unidas al desprendimiento de hidrógeno por contacto con ciertos metales (magnesio, zinc, hierro) son características de las sustancias ácidas o de función ácida.

6. Cloruros.

Evapórese el líquido que queda de la producción del hidrógeno por medio del ácido clorhídrico y el zinc: se obtendrá un **residuo seco** muy soluble en el agua, cristalino, blanco: es el cloruro de zinc, que se ha formado según esta ecuación:



Con magnesio (en vez de zinc) se hubiera obtenido cloruro de magnesio, con calcio cloruro de calcio, etc.

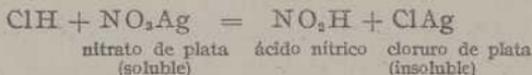
Llámanse cloruros las combinaciones del cloro con los metales: muchos de ellos pueden obtenerse por la acción directa del ácido clorhídrico sobre los metales (al mismo tiempo se desprende hidrógeno).

a) El más conocido de los cloruros es la sal común, sal de cocina o cloruro sódico, compuesto de 35,5 partes de cloro y 23 de sodio (Cl Na). Existe disuelta en el agua del mar (2,5-2,75 %) y en la de muchos manantiales. Forma también importantes yacimientos de *sal gema* (p. ej. en Cardona, Cataluña).

b) Casi todos los cloruros son solubles en el agua: son insolubles el de plata Cl Ag, el de plomo Cl₂ Pb y el mercurioso Cl Hg.

Viértase ácido clorhídrico en una solución de nitrato de plata: aparecerá un precipitado blanco de cloruro de plata insoluble.

Reacción:

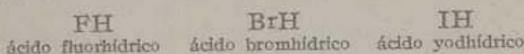


Lo mismo ocurre empleando una solución de sal común, en vez de ácido clorhídrico (§ 1, ¹⁸).

§ 15. Halógenos

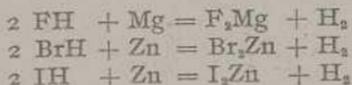
1. **Hidrácidos.** Conócense tres sustancias muy análogas al ácido clorhídrico: gaseosas, ácidas, solubles en agua. Pero en su composición el cloro está substituido, respectivamente, por los elementos **flúor**, **bromo**, **yodo**, y reciben los nombres de **ácido fluorhídrico**, **ácido bromhídrico**, **ácido yodhídrico**.

a) Así por análisis como por síntesis se ha demostrado que la composición cuantitativa de estas tres sustancias corresponde a las fórmulas



A estas tres sustancias, como al ácido clorhídrico, se las denomina **hidrácidos**.

b) De la misma manera que el ácido clorhídrico, el fluorhídrico, el bromhídrico y el yodhídrico en solución acuosa reaccionan con el zinc o con el magnesio para desprender hidrógeno y formar fluoruro, bromuro, o yoduro de magnesio o de zinc, de acuerdo con estas ecuaciones:



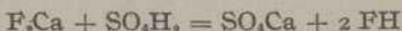
c) La densidad de los hidrácidos, gaseosos, con respecto al hidrógeno, es para cada uno de ellos igual a la mitad del correspondiente peso molecular.

d) Como propiedad particular del **ácido fluorhídrico**, es interesante su acción sobre el vidrio, el cristal, la porcelana, el barro cocido, etc.: los corroe enérgicamente, y por lo tanto no puede guardarse el gas FH, ni su solución acuosa, en vasijas ordinarias. Se emplean para estos cuerpos vasijas de plomo o de caucho o gutapercha.

Aplicación. Grabado del vidrio.

En un tarro de plomo, o en uno viejo de barro o porcelana, pónganse unos 10 gramos de espato flúor en polvo y

añádase el ácido sulfúrico suficiente para formar una papilla; esta mezcla calentada desprende FH:



Prepárese una placa de vidrio cubriéndola de cera por una cara y separando la cera para descubrir el vidrio en puntos determinados (por ejemplo, dibujando o escribiendo en la cera con una aguja o un cuchillo). Tápese aquel tarro con esta placa, con la cara encerada vuelta hacia abajo, y colóquese el tarro sobre un baño de arena caliente; al cabo de un cuarto de hora sepárese la placa de vidrio, lávese, eliminando la cera, y aparecerá la superficie corroída en los puntos y trazos en que se había descubierto el vidrio.

2. Fluoruros, bromuros y yoduros.

a) El fluoruro sódico FNa, el fluoruro amónico FNH₃, son solubles en el agua y desprenden FH al tratarlos aun en frío con un ácido. El fluoruro cálcico F₂Ca constituye un mineral muy abundante llamado fluorita o espato flúor, empleado como fundente y en la obtención del ácido fluorhídrico.

b) El bromuro potásico BrK, el bromuro sódico BrNa son solubles en el agua. El bromuro de plata BrAg es insoluble; trátase con la solución de bromuro potásico o sódico la de nitrato de plata.

c) El yoduro potásico IK es soluble; el yoduro mercúrico I₂Hg es insoluble y rojo; trátase con solución de yoduro potásico la de cloruro mercúrico; aparecerá un precipitado rojo; añádase un exceso de IK: el precipitado se redisolverá por ser el I₂Hg soluble en las soluciones de IK. El I₂Hg también puede prepararse por la acción del yodo sobre el mercurio (§ 5, ¹ b).

También es insoluble el yoduro de plata IAg

3. Flúor, bromo, yodo.

Estos tres elementos, junto con el cloro, presentan analogías que permiten formar con ellos un grupo o familia llamado de los halógenos.

a) El flúor gaseoso, ligeramente amarillo, avidísimo de entrar en combinación, más enérgico que el cloro, sólo

puede obtenerse momentáneamente libre por electrólisis del FH en condiciones especiales y en aparato de platino especial. Su peso atómico es 19, y es 19 su densidad con respecto al hidrógeno.

b) El **bromo** líquido, de color rojo subido, muy denso (densidad > 3 con respecto al agua); da abundantes vapores rojos de olor fétido (*bromos* = fétido en griego). Hállase en el comercio y debe manejarse con mucho cuidado.

Los vapores de bromo tienen una densidad de 80 con respecto al hidrógeno. El peso de combinación del bromo es también 80. Los vapores de bromo reaccionan energicamente con los metales, y, como el cloro, llegan a encender algunos. Pero el cloro se combina con los metales más ávidamente que el bromo. Hágase burbujear cloro en una solución de bromuro potásico; el líquido se enturbiará por separarse bromo:



Agitando con un poco de éter el líquido turbio, el éter disuelve el bromo, y el líquido acuoso vuelve a quedar límpido; el bromo es muy soluble en el éter y poco soluble en el agua. El agua con bromo se llama **agua de bromo**, y si se desea conservar hay que guardarla al abrigo de la luz, como el agua de cloro (§ 13, ^{2f}).

Industrialmente se produce bromo tratando con cloro las aguas madres (ricas en bromuros) de la extracción de sales potásicas en las minas, o de la extracción de la sal común.

c) El **yodo** es sólido (escamas de color de acero, que tiñen la piel de amarillo). Su densidad con respecto al agua es casi 5. Es poco soluble en el agua y muy soluble en alcohol; solución de yodo en alcohol es la conocidísima **tintura de yodo**; es también muy soluble en el éter.

Calentado (en un tubo de ensayo o en un matraz), funde y da vapores de intenso color violeta (*iodes* = violeta en griego) y de densidad 126 con respecto al H. (El peso atómico del yodo es 126.)

Estos vapores se condensan en las paredes de la vasija en forma de escamas griseas (yodo sublimado).

El yodo se combina directamente con los metales (por ejemplo, con el mercurio, § 5, ^{1b}), pero menos energicamente

que el cloro y que el bromo. También el cloro desaloja al yodo de los yoduros, y también se utiliza esta acción en la obtención industrial del yodo.

El yodo es un producto comercial. Si no se halla suficientemente puro, se purifica por sublimación:

Como primeras materias para la producción industrial del yodo se utilizan las cenizas de plantas marinas (algas, líquenes) y en Chile las aguas madres (*aguas viejas*) de la extracción del nitró.

El yodo tiene de color azul al almidón y al engrudo de almidón frío. Véase el color de la mancha de tintura de yodo sobre algún puño o cuello planchado. Dilúyase en agua un poco de engrudo, y agréguese una gota de tintura de yodo. Ensáyese con tintura de yodo si el pan, si las patatas contienen almidón. Así el yodo permite descubrir la existencia del almidón; recíprocamente el almidón permite descubrir la existencia del yodo libre. El yodo es un reactivo del almidón; el almidón es un reactivo del yodo.

§ 16. Ácidos y anhídridos

1. Las sustancias que como el ClH , BrH , FH , IH , tienen sabor agrio (§ 14.⁵), enrojecen las tinturas azules vegetales, y por contacto con el magnesio o el zinc **desprenden hidrógeno** reciben el nombre de **ácidos**.

El producto resultante de la substitución del hidrógeno de un ácido por un metal es una sal, como el cloruro de magnesio Cl_2Mg , el cloruro de zinc Cl_2Zn , el cloruro de sodio ClNa , los fluoruros, los bromuros, los yoduros.

a) Prepárese **tintura de violetas** hirviendo en un poco de agua un puñado de violetas; ensáyese en tubo de ensayos la acción de unas gotas de ácido clorhídrico sobre la tintura obtenida. Ensáyese también la acción del vinagre, del zumo de limón. ¿Consecuencia?

b) Experimentese de igual modo con **tintura de tornasol**, obtenida dejando algunas horas en agua el tornasol

pulverizado. (El tornasol en terrones se encuentra en el comercio; también pueden adquirirse libritos de tiras de papel de tornasol, o sea papel impregnado de tintura de tornasol.)

c) Por dar sales al combinarse directamente con los metales, se da a los elementos flúor, cloro, bromo, yodo la denominación de **halógenos** (*halos* = sal en griego).

2. La mayor parte de ácidos contienen oxígeno.

En vez de estar en ellos el hidrógeno unido a un halógeno (como en ClH , FH , BrH , IH), está unido a unas agrupaciones de elementos de las que forma siempre parte el oxígeno.

a) Habíase creído que precisamente el carácter ácido de las substancias era debido al oxígeno; de aquí su nombre (*oxi* = ácido en griego).

b) La agrupación de elementos que en un ácido está unida al hidrógeno, y que queda unida al metal cuando se forma la correspondiente sal, recibe el nombre de **residuo halogénico** del ácido. Así tendremos, por ejemplo: ácido sulfúrico SO_4H_2 ; sulfato sódico SO_4Na_2 ; residuo halogénico del ácido sulfúrico SO_4 .

c) Los ácidos que no contienen oxígeno, como ClH , reciben el nombre de **hidrácidos** (§ 15, ¹). Los que contienen oxígeno, como el SO_4H_2 , pueden llamarse **oxácidos**.

3. Regla de nomenclatura.

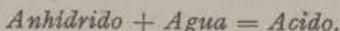
Una sal tiene nombre genérico (cloruro, sulfato, nitrito) y nombre específico (sódico, potásico, mercurioso); el nombre específico lo da el metal en la forma que más adelante se indicará; el nombre genérico es el del ácido cambiando la terminación *hídrico* (de los hidrácidos) en *uro*; *ico* en *ato*; *oso* en *ito*.

Así, el ácido *yodhídrico* da origen a los *yoduros*; el ácido *nítrico* da origen a los *nitratos*; el ácido *cloroso* da origen a los *cloritos*.

4. Los ácidos se pueden considerar como sales de hidrógeno.

El ácido clorhídrico	ClH	podría llamarse	cloruro hídrico
» »	fluorhídrico FH	» »	fluoruro hídrico
» »	sulfúrico SO ₂ H ₂	» »	sulfato hídrico
» »	nítrico NO ₂ H	» »	nitrato hídrico
» »	sulfuroso SO ₂ H ₂	» »	sulfito hídrico

5. Llámense **anhídridos** las substancias que combi-
nándose con el agua dan origen a los **ácidos**:

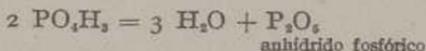


a) Es un anhídrido el producto de la combustión del fósforo en el oxígeno o en el aire. Repítase el experimento del § 7,3^c y ensáyese con tintura de tornasol o de violeta o con papel de tornasol la reacción del agua. Así se podría también demostrar que es un anhídrido el producto de la combustión del azufre (§ 7,5^d).

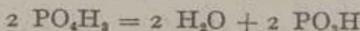
b) De la fórmula de un ácido se puede deducir la de su anhídrido. Por ejemplo, restando H₂O de la fórmula del ácido sulfúrico SO₂H₂ se tendrá la fórmula del anhídrido sulfúrico SO₂; la fórmula del anhídrido nítrico se tendrá restando H₂O de la fórmula del ácido nítrico NO₂H (será preciso duplicar esta fórmula para efectuar la resta, y por lo tanto el anhídrido será N₂O₂).

c) Todos los **anhídridos son compuestos oxigenados**; pueden definirse los anhídridos como óxidos que por combinación con el agua dan ácidos. Pero algunos ácidos son susceptibles de una deshidratación gradual, y entonces se obtienen anhídridos parciales o intermedios, todavía hidrogenados (ácidos).

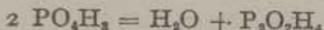
Ejemplo. El ácido fosfórico normal (ácido ortofosfórico) tiene por fórmula PO₄H₃; su anhídrido definitivo o completo será el obtenido separando 3 H₂O de 2 PO₄H₃:



(Es precisamente P₂O₅ el producto de la combustión del fósforo.) Pero si de 2 PO₄H₃ se separa sólo 2 H₂O



se obtiene el anhídrido parcial PO₃H, todavía ácido, llamado ácido metafosfórico. Y si de 2 PO₄H₃ se separa sólo H₂O



se obtiene otro anhídrido parcial, $P_2O_7H_4$, llamado ácido pirofosfórico.

d) **Los hidrácidos no tienen anhídridos.** ¿Por qué?

e) **Regla de nomenclatura.** Los anhídridos reciben la misma denominación que los correspondientes ácidos.

6. **No todos los ácidos tienen existencia real.** Se nombran y formulan algunos sólo para facilitar y ordenar el estudio de otras sustancias. Tampoco existen todos los anhídridos cuyas fórmulas pueden establecerse teóricamente.

Ejemplo. Las sustancias CO_2K_2 (carbonato potásico), CO_2Na_2 (carbonato sódico), CO_2Li_2 (carbonato lítico), CO_2Ca (carbonato cálcico), etc., permiten admitir la existencia hipotética de un ácido carbónico o carbonato hídrico, *desconocido*, de fórmula CO_2H_2 , cuyo anhídrido sería CO_2 (y éste realmente existe) y cuyo hidrógeno sería susceptible de ser substituído por los metales para dar origen a los diversos carbonatos. Acaba de dar verosimilitud a esta hipótesis la existencia de carbonatos tales como CO_2HNa , carbonato mixto de hidrógeno y sodio (o carbonato ácido de sodio, llamado también hidrocarbonato sódico y bicarbonato sódico). Además la solución de CO_2 en el agua (agua carbónica) enrojece al tornasol y por lo tanto debe de existir en ella el ácido carbónico.

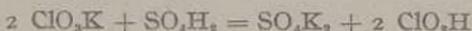
§ 17. Oxácidos del cloro

1. Ácido clórico.

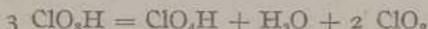
a) El **clorato potásico** calentado en un tubo de ensayo, desprende **oxígeno** (§ 11). Un papel dejado caer en el tubo que contiene el clorato fundido arde con llama de color violeta, característica del **potasio** (§ 33). (Déjese caer sobre un ascua unos cristallitos o una pastilla de clorato potásico: deflagración.) Después de desprenderse el oxígeno, el residuo, disuelto en agua, da con nitrato de plata el precipitado blanco característico de los cloruros (§ 14, ⁶). El clorato

potásico es una sal formada por cloro, oxígeno y potasio. Su análisis cuantitativo conduce a la fórmula ClO_3K .

b) Esta sal deriva de un ácido muy inestable, llamado **ácido clórico** ClO_3H . Cuando se trata de preparar este ácido, de modo análogo al clorhídrico, por la acción del ácido sulfúrico sobre el clorato potásico, según esta ecuación:



el ClO_3H a medida que se forma se descompone así:



c) El ClO_2 , o **peróxido de cloro** es un gas amarillo que se descompone muy fácilmente, con explosión, en cloro y oxígeno: de aquí su carácter fuertemente oxidante.

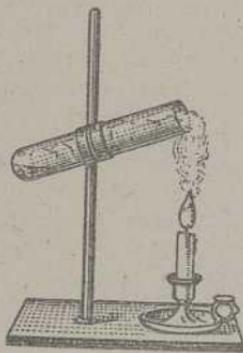


Fig. 34: Explosión del peróxido de cloro.

En un tubo de ensayo sostenido inclinado por un soporte, mójese un poco de clorato potásico con ácido sulfúrico concentrado, y verticalmente debajo de la boca del tubo colóquese una vela encendida de modo que su llama se halle a unos 15 centímetros de aquella boca (fig. 34). El tubo se irá llenando de un gas amarillo (ClO_2) que al rebosar se derramará sobre la llama y a su contacto estallará ¡cuidado!

Trátese con unas gotas de ácido sulfúrico una mezcla de clorato potásico y azúcar: violenta inflamación.

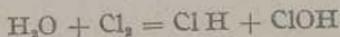
(La densidad del ClO_2 con respecto al hidrógeno es igual a la mitad de su peso molecular; es, pues, mayor que la del aire.)

2. Acido hipocloroso.

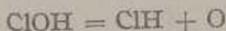
a) Los **hipocloritos** [*hipoclorito potásico* ClOK , *hipoclorito sódico* ClONa , *hipoclorito cálcico* $(\text{ClO})_2\text{Ca}$] son descompuestos aun por los ácidos más débiles (incluso el ácido carbónico del aire) con desprendimiento de cloro. Por esto sus soluciones huelen a cloro; y también huele a cloro el

cloruro de cal (polvos de gas, mezcla de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio $(\text{ClO})_2\text{Ca} + \text{Cl}_2\text{Ca}$, o quizá mejor $\text{ClO}(\text{CaCl})$).

b) El ácido correspondiente a los hipocloritos sería el **ácido hipocloroso** ClOH , muy inestable. El desprendimiento de oxígeno del agua de cloro (§ 13,^{2f}) se explica por verificarse primero en escasa proporción esta reacción:



estableciéndose una suerte de equilibrio químico entre estas cuatro substancias (agua, cloro, ácido clorhídrico y ácido hipocloroso); equilibrio que queda destruido cuando una de ellas (el ácido hipocloroso) es descompuesta por la luz:



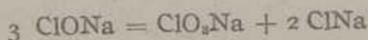
y para restablecerlo reacciona más cloro con más agua, prosiguiendo así hasta agotarse el cloro (reacción completa).

c) **Para preparar** una solución de hipoclorito sódico se envía una corriente de cloro lavado a una solución fría y diluida de sosa cáustica (6,5 gr de sosa cáustica, 18 gr de agua, 60 gr de hielo, 7 gr de cloro).—Las lejías del comercio son en esencia soluciones acuosas de hipocloritos.

d) Las soluciones de hipocloritos aciduladas con ácido clorhídrico, con ácido acético o simplemente con vinagre, actúan como **decolorantes** enérgicos (acción del cloro: § 13,^{2e}): viértase en la solución acidulada un poco de vino tinto; introdúzcase en ella una cinta de color o una tira de papel de tornasol.

e) Si los tejidos sometidos a la acción blanqueante de los hipocloritos o del cloro se aclaran defectuosamente, el cloro remanente los corroe; por esto se emplean en la industria los *anticloros*, sales que, como el hiposulfito sódico, reaccionando con el cloro lo vuelven inocuo.

3. Conversión de los hipocloritos en cloratos. Concentrando y calentando las soluciones de hipocloritos estas sales se convierten en cloratos, según esta ecuación:



y el clorato resultante se puede separar del cloruro que al mismo tiempo se forma, merced a su escasa solubilidad en el agua.

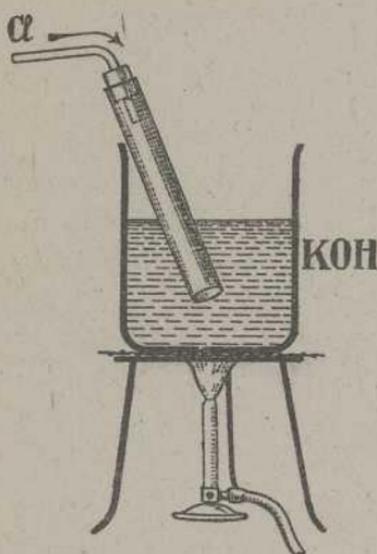
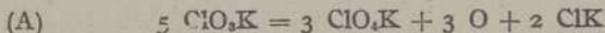


Fig. 35.
Preparación del clorato potásico.

la lejía a una cápsula de porcelana o de hierro esmaltado, y concéntrese al fuego (fig. 36) hasta aparición de una película sólida en la superficie: por enfriamiento se formarán cristales de ClO_3K , que se enjuagarán con agua y se secarán con papel de filtro antes de guardarlos.

4. Obtención de los percloratos. Al preparar oxígeno mediante el clorato potásico, si se calienta moderadamente, esta sal no pierde todo su oxígeno, sino que se transforma parcialmente en una sal más oxigenada:



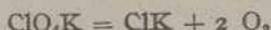
v sólo arreciando el caldeo o agregando manganesa el

El cloro producido en un matraz de unos 250 cm^3 por reacción de 74 gr de pirolusita con 50 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado, hágase burbujear en un poco de agua para lavarlo, y condúzcase a un ancho tubo sumergido por su extremo en una solución de 90 gr de potasa cáustica en el agua (fig. 35) calentada a unos 50 ó 60° : en lugar de formarse ClOK se forma ClO_3K . Cuando ya no se desprenda más cloro, pásese



Fig. 36.
Concentración al fuego directo.

ClO_4K , llamado perclorato potásico, pierde también su oxígeno:



Calentando en un tubo de ensayo una cantidad determinada de ClO_3K y conduciendo el gas desprendido a una campana graduada invertida sobre la cuba de agua, por la cantidad de oxígeno recogido puede apreciarse el avance de la descomposición del ClO_3K y detenerla cuando se ha obtenido el oxígeno que según la reacción A corresponde a la completa transformación del clorato en perclorato; el residuo se disuelve en agua para separar el cloruro del perclorato de modo análogo al empleado anteriormente para separar el cloruro del clorato.

El ácido perclórico ClO_4H se puede obtener tratando un perclorato con ácido sulfúrico:



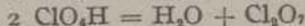
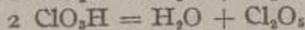
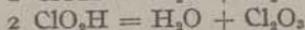
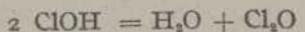
(es más estable que el ácido clórico).

5. **Regla de nomenclatura.** Formando el cloro varios oxácidos, ClOH , ClO_2H , ClO_3H , ClO_4H , se los distingue dando los nombres de *ácido clórico* al ClO_3H , *ácido cloroso* al ClO_2H , *ácido perclórico* al ClO_4H y *ácido hipocloroso* al ClOH .

La regla de aplicar la terminación *ico* a los ácidos más oxigenados y la terminación *oso* a los menos oxigenados, es general.

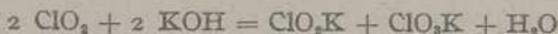
Observación. El ácido cloroso y los cloritos son de escasísima importancia.

6. **Anhidridos de cloro.** Restando H_2O de las fórmulas de los ácidos de cloro:



tendremos las fórmulas de los correspondientes anhidridos; de ellos se conoce el hipocloroso Cl_2O y el per-

clórico Cl_2O_7 ; pero el compuesto ClO_2 que ya conocemos reacciona con la potasa cáustica así:



y por lo tanto se puede considerar como un anhídrido mixto, cloroso-clórico.

7. El bromo y el yodo dan compuestos oxigenados análogos a los de cloro. El flúor no da compuestos oxigenados.

§ 18. El azufre

1. El azufre es sólido, amarillo de limón, cristalino (formado por menudos cristales, como un terrón de azúcar), mal conductor del calor y de la electricidad, de densidad 2 con respecto al agua.

a) Frótese un canutillo de azufre y aproxímese a unos pedacitos de papel; ensáyese con el péndulo eléctrico o con el electroscopio.

Por frotamiento el azufre se electriza negativamente.

b) En un tubo de ensayo déjese largo tiempo el azufre con agua; evaporando después un poco de esta agua al baño maría se observará que no deja residuo. Calientese en el mismo tubo de ensayo hasta ebullición del agua, y después por evaporación se podrá comprobar lo mismo. El azufre en el agua hirviente se mantiene sólido.

El azufre es insoluble en el agua fría y en el agua hirviente. La temperatura de fusión del azufre es superior a 100° .

c) Repitiendo el experimento de b con aguarrás en vez de agua se observará que por evaporación el aguarrás deja residuo (hay que proceder con mucho cuidado por la inflamabilidad del aguarrás y de sus vapores). El azufre en

el aguarrás hirviendo se presenta líquido (temperatura de ebullición del aguarrás = 150°).

El azufre es soluble en el aguarrás. El azufre funde a menos de 150°. (El azufre funde a 120°.)

El azufre también es soluble en el sulfuro de carbono, en el benceno, en el cloruro de azufre.

d) Calentando azufre en un tubo de ensayo se obtendrá un líquido ambarino; arrojando el caldeo, el color se oscurece y el líquido se espesa, hasta el punto de no verterse si se invierte el tubo. Calentando más el líquido casi negro vuelve a presentarse flúido y pronto se pone a hervir. En la parte superior fría del tubo se condensa azufre en polvillo amarillo (flor de azufre). Dejando enfriar, se pasa por todas estas fases en sentido inverso.

El azufre que a los 120° se ha convertido en un líquido claro, si se calienta más, se espesa, y alrededor de los 200° se presenta como negruzco y plástico; a más de 250° es un líquido negro, y a unos 450° hierve. Sus vapores se condensan en forma de polvo amarillo (sublimación).

e) Si el azufre fundido a temperatura próxima a su punto de ebullición se enfría rápidamente vertiéndolo en agua fría, resulta una masa plástica y algo elástica; al cabo de algunas horas este azufre se vuelve cristalino y quebradizo.

Estos cambios que una substancia puede experimentar, sin descomponerse ni combinarse con otras substancias y que no se reducen a cambios de estado, reciben el nombre de **cambios alotrópicos** (*modificaciones alotrópicas, fenómenos alotrópicos*). **El azufre se presenta en diversas formas alotrópicas.**

f) Fundiendo azufre en un espacioso crisol o cápsula de porcelana, dejándolo enfriar lentamente hasta la aparición de una costra sólida superficial, rompiendo ésta y vertiendo el azufre que todavía se mantiene líquido, aparecerá una masa de cristales de azufre de forma diferente.

de la de los cristales del azufre común. Los cristales obtenidos no son de color amarillo, pero lo adquieren al cabo de algún tiempo por subdividirse en cristales de azufre común. Estas dos formas cristalinas se pueden considerar también como estados alotrópicos del azufre. Por encima de 98° sólo es estable la forma cristalina prismática (monoclínica) incolora (fig. 37); por debajo de 98° sólo es estable la forma octaédrica (rómica) amarilla (fig. 38).



Fig. 37.
Azufre prismático.

La densidad de los cristales de azufre monoclínicos es algo menor que la de los cristales de azufre rómbicos.

El azufre puede presentarse **crystalizado** en distintas formas (distintos sistemas: § 37); pero a una temperatura determinada, no todas las formas cristalinas son estables.

g) Póngase un trozo de azufre en una cuchara de plata, y al cabo de veinticuatro horas, al separarse el azufre, se encontrará manchada la cuchara, por formación de sulfuro de plata, no sólo en los puntos de contacto del azufre, sino en la región circundante.

El azufre emite vapores aun a la temperatura ordinaria.

2. El azufre es un elemento. Todas sus transformaciones son alotrópicas o combinaciones con otra sustancia: nunca son descomposiciones.

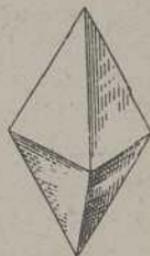


Fig. 38.
Azufre octaédrico.

El símbolo del azufre es S y su peso de combinación 32.

3. Combustibilidad del azufre. El azufre arde en el aire con llama azul pálida (§ 7,^s); en el oxígeno, con llama deslumbrante (§ 8,^{2e}). El producto de la combustión es gaseoso, de olor característico (tufo de pajuela), y al disolverse en el agua le comunica reacción ácida (§ 16,^{5a}). Su composición corresponde a la fórmula SO_2 .

Dirigiendo una corriente de cloro sobre azufre hirviendo destila un líquido amarillo oscuro que despide humos y desagradable olor. Es el **cloruro de azufre**, disolvente del azufre.

4. Azufre y metales. El azufre se combina directamente con la mayor parte de los metales para dar **sulfuros**.

a) Prepárese **sulfuro de hierro**, como en el § 2,^{1b}.

b) En un tubo de ensayo en que hierva el azufre, introdúzcase una lámina o alambre de cobre; este metal, al contacto de los vapores de azufre, se pondrá candente y aparecerá después revestido de una capa de **sulfuro de cobre**.

c) No se caliente nunca azufre en crisol, cápsula o lámina de metal, pues los destruiría por formarse sulfuro.

5. Los sulfuros naturales presentan un aspecto muy diferente de los obtenidos artificialmente.

a) La **pirita de hierro**, de color de oro, cristalizada a veces en cubos, a veces en dodecaedros regulares, pero siempre en el sistema regular (§ 37), dura (da chispas con el eslabón), combustible, es un sulfuro de hierro de fórmula FeS_2 : su combustión en el oxígeno o en el aire da SO_2 gaseoso y óxido de hierro como residuo (cenizas de piritas). España tiene enormes yacimientos de piritas en la provincia de Huelva (§ 49).

b) La **calcopirita** se diferencia de la pirita por su menor dureza (no da chispas con el eslabón), por su color dorado más verdoso a veces con irisaciones y por su sistema de cristalización (tetragonal, § 37); es también combustible, y su composición corresponde a la fórmula $Cu Fe S_2$ (sulfuro de cobre y hierro) (§ 40).

c) La **galena**, de color de plata, cristalizada ora en cubos, ora en octaedros del sistema regular, es muy frágil y muy densa. Su composición corresponde a la fórmula SPb (sulfuro de plomo). Muchas veces contiene plata

(galenas argentíferas). Arde fácilmente y da SO_2 . Abunda en España (§§ 45 y 46).

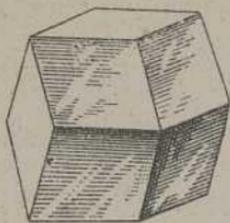


Fig. 39.
Cristal de blenda.

d) La **blenda**, de color amarillo, pardo y hasta negro, de brillo nunca metálico, sino resinoso, cristalizada en octaedros o rombododecaedros del sistema regular (fig. 39). Su composición corresponde a la fórmula S Zn (sulfuro de zinc: § 39).

e) El **cinabrio**, rojo, en cristales del sistema hexagonal, de composición correspondiente a la fórmula SHg (sulfuro de mercurio). En Es-

paña (en Almadén) se encuentra el mayor yacimiento de cinabrio (§ 44).

6. **Extracción del azufre.** El azufre existe nativo, ora sublimado (en regiones volcánicas), ora formando estratos, mezclado con caliza y yeso.

Sepárase de las impurezas térreas por fusión y se purifica por destilación y sublimación, o nueva fusión.

El azufre fundido se vierte en moldes de madera ligeramente cónicos (azufre en canutillos).

En Europa, los más importantes yacimientos de azufre están en el Sud de Sicilia; España los tiene en Hellín (Albacete), Lorca (Murcia), Libros (Teruel) y Conil (Cádiz). En los yacimientos profundos de Luisiana (Estados Unidos) el material no se excava, sino que se funde el azufre en el interior de la tierra mediante agua recalentada conducida por una tubería especial, y el azufre fundido se extrae mediante bombas.

§ 19. Ácido sulfhídrico

1. **Obtención del gas sulfhídrico.** Haciendo reaccionar el ácido sulfúrico sobre el sulfuro de hierro, se desprende un gas muy maloliente (a huevos podridos) de

composición correspondiente a la fórmula SH_2 , que se puede recoger en la cuba de agua, aunque es algo soluble en ella. Como aparato puede emplearse el mismo que para la extracción del hidrógeno (fig. 18).

a) **Reacción:** $\text{SFe} + \text{SO}_3\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Fe} + \text{SH}_2$.

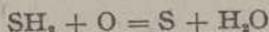
Compárese con las de preparación del ácido fluorhídrico (§ 15, ^{1ª}).

b) **El gas obtenido es combustible** y puede encenderse con las mismas precauciones que el hidrógeno.

Los productos de la combustión son anhídrido sulfuroso (como el azufre, § 18, ^{2ª}: huélase y ensáyese la acción sobre el papel de tornasol) y agua (¿cómo demostrarlo? § 1, ^{1ª}):



Si el aire no afluye a la llama en suficiente cantidad, los productos de la combustión son agua y azufre:



lo mismo sucede si la llama se enfría por contacto con una superficie fría: ésta se cubre de una capa de azufre de igual modo que se ahumaría en contacto de una llama común.

c) **La densidad del SH_2** con respecto al hidrógeno es 17, precisamente igual a la mitad del peso molecular ($\text{S} = 32$; $\text{H}_2 = 2$; $\text{SH}_2 = 34$).

d) Siendo el SH_2 tan maloliente y muy **venenoso**, conviene trabajar con él al aire libre.

2. Agua sulfhídrica. El gas sulfhídrico es soluble en agua. La solución acuosa huele como el gas.

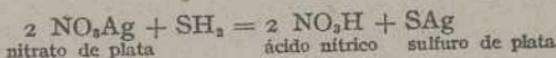
Expuesta al aire, el agua sulfhídrica se vuelve turbia (lechosa) y cada vez huele menos a SH_2 , en virtud de esta reacción: $\text{SH}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$.

Por esto conviene guardar el agua sulfhídrica en frascos completamente llenos y bien cerrados.

Observación. Las aguas sulfhídricas naturales (La Puda, Olot, Bañolas) se llaman **aguas sulfurosas**.

3. Carácter ácido del sulfhídrico. El sulfhídrico SH_2 es un ácido (enrojece el papel de tornasol) comparable a los hidrácidos (§ 15).

a) El hidrógeno del SH_2 es substituído por los metales para formar sulfuros; siendo gran número de éstos insolubles en el agua y en los ácidos, se ven formar y precipitar cuando burbujea el gas SH_2 a través de una solución acuosa de nitrato de plata, de sulfato de cobre, de acetato de plomo, de cloruro de antimonio, de acetato de zinc; por ejemplo:

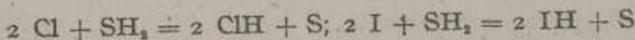


(el sulfuro de plata es negro e insoluble).

Puede reconocerse la existencia de SH_2 , mediante una tirilla de papel de filtro impregnada de una solución de alguna de las sales citadas. Los sulfuros artificiales, aunque tengan la misma composición, son de aspecto muy diferente de los sulfuros naturales (§ 18,⁵).

Se forma también el sulfuro por simple contacto del metal con SH_2 (ennegrecimiento de las cucharas de plata).

4. Los halógenos y el sulfhídrico. Los halógenos se combinan con el hidrógeno del sulfhídrico y dejan el azufre en libertad:



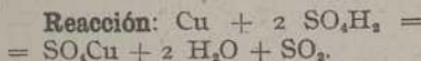
a) Juntando por sus bocas dos probetas llenas una de cloro y otra de sulfhídrico, y volviéndolas repetidas veces para favorecer la mezcla de los dos gases, se advertirá la precipitación del azufre finamente dividido.

b) Agregando a una porción de agua sulfhídrica un poco de engrudo de almidón, y vertiendo gota a gota tintura de yodo diluída, no aparecerá la coloración azul que el yodo da con el almidón (§ 15,^{3c}) hasta que el yodo haya destruído todo el SH_2 del agua. Conociendo la riqueza en yodo de la tintura empleada y midiendo exactamente el volumen de tintura que se consume para lograr la aparición del color azul en una cantidad conocida de agua sulfhídrica, puede calcularse la riqueza en SH_2 del agua ensayada. (Análisis volumétrico. Sulfhidrometría.)

§ 20. Anhídrido sulfuroso

1. El gas producido por combustión del azufre (§ 18,³) tiene una composición que corresponde a la fórmula SO_2 y se llama **anhídrido sulfuroso** porque al disolverse en el agua le comunica reacción ácida (por formación del ácido sulfuroso SO_3H_2).

Más puro que por combustión del azufre, se puede preparar el SO_2 por reacción del ácido sulfúrico concentrado sobre los metales y en caliente. Puede emplearse el aparato de la figura 40. El tubo de vidrio *A*, llamado de seguridad, forma un cierre hidráulico que evita los efectos de las depresiones.



El gas SO_2 es poco soluble en el agua, y su densidad con respecto al hidrógeno, como para todos los gases compuestos, es igual a la mitad del peso molecular.

2. **El gas sulfuroso no es combustible.** En el gas sulfuroso se apagan los cuerpos encendidos. Por esto se aplica la combustión del azufre a extinguir los incendios de las chimeneas.

3. **Acido sulfuroso y sulfitos.** Haciendo burbujear gas sulfuroso en el agua, o agitando con agua el gas sulfuroso contenido en un frasco o en una probeta, el agua adquiere **reacción ácida** (enrojece el tornasol: § 16,⁵). Atribúyese a la formación de un ácido sulfu-

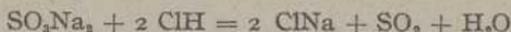


Fig. 40.
Obtención del gas sulfuroso.

roso, del cual el gas sulfuroso sería el anhídrido: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3\text{H}_2$.

El ácido sulfuroso no se conoce libre; pero sus sales, los sulfitos, se conocen y utilizan.

a) No hay sulfitos naturales: todos son artificiales; son solubles en el agua y tratados con un ácido desprenden SO_2 :



(en vez de formarse SO_3H_2 se forma $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

b) Los sulfitos ácidos, llamados también bisulfitos, contienen hidrógeno además del metal; pueden considerarse como resultado de la substitución parcial (la mitad) del hidrógeno del ácido por un metal. *Ejemplos:* bisulfito sódico SO_3HNa ; bisulfito potásico SO_3HK .

Sales ácidas. Cuando el peso de combinación de un ácido contiene más de un peso de combinación de hidrógeno (por ejemplo, SO_3H_2 , SO_4H_2 , CO_3H_2 , con dos pesos de combinación de hidrógeno; PO_4H_3 con tres pesos de combinación de hidrógeno), el hidrógeno puede ser no sólo total, sino parcialmente substituído por un metal y dar así origen no sólo a sales neutras sino a sales ácidas:

sales neutras:	SO_3K_2 ,	SO_3Na_2 ,	CO_3Li_2 ,	PO_4Na_3
sales ácidas:	SO_4HK ,	SO_4HNa ,	CO_3HLi ,	PO_4HNa_2 $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$.

4. El anhídrido sulfuroso decolora muchas sustancias colorantes naturales. Expóngase una rosa u otra flor de color subido a la corriente de gas sulfuroso. Viértase tintura de violetas o de tornasol en un frasco lleno de SO_2 : primero la tintura se teñirá de rojo (reacción ácida) y después se decolorará.

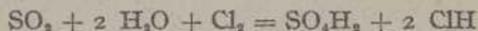
Por esto se emplea el gas sulfuroso (azufre quemado) en el blanqueo de la lana, de la seda, de objetos de paja

o de mimbre, etc. Pero debe tenerse en cuenta que las sustancias incoloras (reducidas, es decir, desoxigenadas) en que quedan convertidas las colorantes, tienen tendencia a volver a oxigenarse (y a colorarse) por la acción del oxígeno del aire, y por esto hay que eliminarlas, disolviéndolas, por ejemplo, en ácido sulfúrico muy diluído, si se desea que el efecto del blanqueo sea persistente.

5. El gas sulfuroso destruye los vegetales y los microorganismos. Por esto se emplea como enérgico desinfectante.

En vinería se emplea el SO_2 para detener o regular la marcha de las fermentaciones. Aplícase ora quemando azufre en los toneles (mechas azufradas, papeles azufrados), ora mediante el *metabisulfito potásico*, sal que en contacto de los ácidos del vino desprende SO_2 (carácter de los sulfitos).

6. El anhídrido sulfuroso en solución acuosa se oxida por la acción de los halógenos, para convertirse en ácido sulfúrico; a su vez el halógeno se convierte en el correspondiente hidrácido:



Con el yodo la reacción sería $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 = \text{SO}_4\text{H}_2 + 2 \text{HI}$, y por lo tanto las soluciones de SO_2 decoloran las de yodo. Esta propiedad es análoga a la del SH_2 y se utiliza también en el análisis volumétrico de las soluciones de SO_2 .

7. Aunque el carácter dominante del anhídrido sulfuroso (y el del ácido sulfuroso) sea **reductor** (tendencia a combinarse con el oxígeno para convertirse en ácido sulfúrico; y a este carácter pueden referirse el poder decolorante y el desinfectante del SO_2), en algunos casos actúa como oxidante. Así, dirigiendo al interior de un globo de vidrio una corriente de SH_2 y una corriente de SO_2 , se forman gotas de agua y se

deposita azufre (el SO_2 pierde su oxígeno, es decir, es reducido; el SH_2 pierde su hidrógeno, es decir, es oxidado):



§ 21. Cuantivalencia

1. Comparación de las diversas combinaciones del hidrógeno y los elementos estudiados.

Un peso de combinación (molécula) de ácido clorhídrico, 36,5, contiene un peso de combinación de cloro (un átomo) 35,5 unido a un peso de combinación de hidrógeno (un átomo), 1, de acuerdo con la fórmula ClH . De igual manera un peso de combinación de bromo, unido a un peso de combinación de hidrógeno, forma un peso de combinación de ácido bromhídrico BrH ; y lo mismo sucede con IH y con FH .

En cambio, para formar una molécula de agua, un átomo de oxígeno se une a dos átomos de hidrógeno, y para formar la de ácido sulfhídrico SH_2 , un átomo de azufre se une con dos de hidrógeno.

En resumen: Cl, Br, I, F se unen con el H átomo a átomo (peso de combinación a peso de combinación); y O y S exigen para combinarse con H dos átomos de este elemento por cada átomo propio.

Los elementos que se combinan con el hidrógeno átomo a átomo se llaman **monovalentes**. Son monovalentes cloro, bromo, yodo, flúor. Los elementos cuyo átomo exige dos de hidrógeno para combinarse se llaman **divalentes**: son divalentes el oxígeno, el azufre. Asimismo existen elementos **trivalentes**, **tetravalentes**, etc.

2. Interpretanse estos hechos admitiendo que la atracción química de los elementos o **afinidad química** se presenta **indivisa** en el peso de combinación o en el átomo de algunos elementos, y en cambio en otros se

presenta **desdoblada**, dividida en tres. Estas subdivisiones de la afinidad o atracción química reciben el nombre de **valencias**, y su número para determinado elemento el de **cuantivalencia** del elemento.

Mayor cuantivalencia no implica mayor fuerza de combinación o afinidad. Así, un manco puede ser más forzudo que un hombre dotado de ambas manos.

En las combinaciones químicas nunca existen valencias libres.

Cuando dos elementos se juntan entre sí átomo a átomo poseen la misma cuantivalencia.

3. Las agrupaciones atómicas en que quedan valencias por satisfacer o libres no corresponden a sustancias reales, pero muchas de ellas son interesantes porque se mantienen inalteradas en las transformaciones químicas, y por lo tanto simplifican el estudio de los cambios experimentados por las sustancias. En este sentido se las considera y se las nombra.

Las agrupaciones atómicas con valencias libres (moléculas incompletas) reciben el nombre de **radicales**.

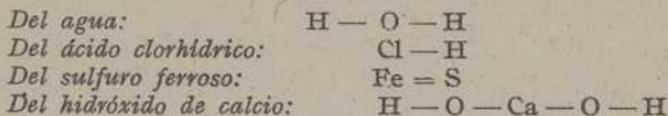
Ejemplo. Cuando el SO_4H_2 se convierte en SO_4Zn (§ 10, ^{1c}), el grupo atómico SO_4 no experimenta alteración; no hay ninguna sustancia cuya fórmula sea SO_4 , pero podemos considerar ese grupo como divalente (puesto que se une a 2 H) y susceptible de unirse con el hidrógeno para dar un ácido y con los metales para dar sales: SO_4 es un radical.

4. Para representar la manera de estar enlazadas en una molécula (o peso de combinación) de un compuesto las valencias de los átomos (o pesos de combinación) de los componentes se emplean guiones: un guión representa una valencia o el enlace de una valencia de un átomo con una valencia de otro.

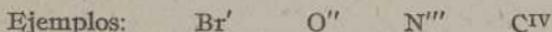
Las **fórmulas** en que se representa la manera de

enlazarse o saturarse las valencias se llaman **desarrolladas**.

Fórmulas desarrolladas:



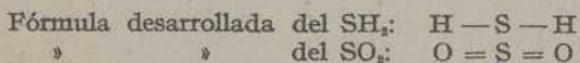
Para indicar la cuantivalencia de un elemento se expresa en vírgulas o en pequeñas cifras romanas al lado del símbolo, en el sitio en que se escriben en álgebra los exponentes:



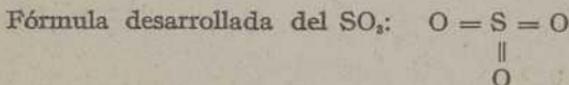
Algunas veces conviene substituir las vírgulas por puntos:



5. Cuantivalencias variables. Para explicar la coexistencia de los compuestos de fórmulas SH₂ y SO₂ (§§ 19 y 20) se admite que la cuantivalencia del azufre es variable: divalente al combinarse con el hidrógeno, pasa a ser tetravalente al combinarse con el oxígeno:

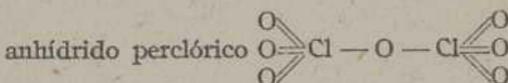
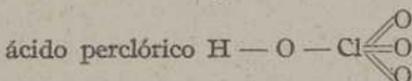
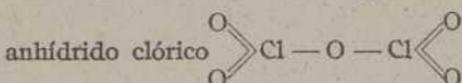
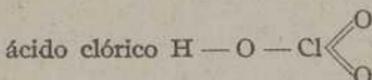
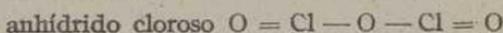
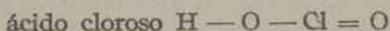
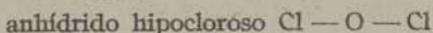
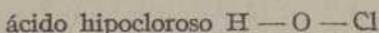


Existiendo además el compuesto SO₃ (§ 22,⁴), se admite que también puede actuar el azufre como hexavalente:



De igual manera se admite que el cloro, además de monovalente (en los cloruros, en los hipocloritos) puede ser trivalente (en los cloritos), o pentavalente (en los cloratos), o heptavalente (en los percloratos).

Fórmulas desarrolladas de los anhídridos y ácidos del cloro (§ 17):



El bromo y el yodo se comportan a este respecto como el cloro. El flúor es siempre monovalente.

Pocos son los **elementos de cuantivalencia constante**. Uno de ellos es el H; y lo son, con ciertas reservas, el O y el C.

§ 22. Ácido sulfúrico

• 1. El **ácido sulfúrico** es un líquido incoloro, muy denso (peso específico 1,84), de aspecto aceitoso. Es muy corrosivo, y por lo tanto de manejo peligroso. Su composición corresponde a la fórmula SO_4H_2 .

a) Tómense en un vaso unos 100 gramos de agua y añádanse poco a poco y agitando con una varilla de vidrio unos 20 gramos de ácido sulfúrico: aplicando la mano al vaso se percibirá el desarrollo de calor.

El ácido sulfúrico es muy ávido de agua. Absorbe el vapor de agua de la atmósfera y por esto se emplea para desecar ambientes.

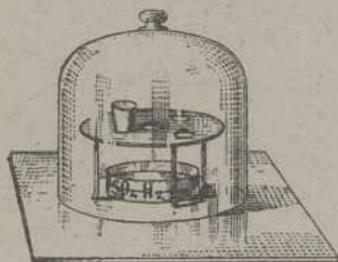


Fig. 41. Desecador.

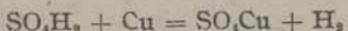
La figura 41 representa una de las formas de desecador empleado en los laboratorios para mantener en un ambiente desecado por el ácido sulfúrico las sustancias o los objetos colocados en la mesita.

b) Prepárese con azúcar y agua un denso jarabe y póngase en un vaso alto y delgado; agréguese ácido sulfúrico concentrado: el líquido se esponjará, dilatará y carbonizará, y rebosará del vaso (no olvidarse de poner el vaso en un plato).

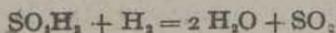
• **El ácido sulfúrico concentrado carboniza el azúcar** (y muchos otros compuestos del carbono: almidón, madera, fibras textiles vegetales, etc.).

• **2. Acción de los metales sobre el ácido sulfúrico.** El ácido sulfúrico diluido reacciona con el zinc (o el hierro o el magnesio) para dar hidrógeno (§ 10). El ácido sulfúrico concentrado reacciona con los metales (generalmente con el cobre o el mercurio o la plata), para dar ácido anhídrido sulfuroso (§ 20).

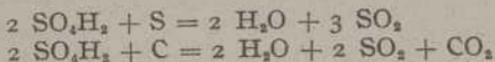
Esta segunda reacción se puede considerar como una reducción del ácido sulfúrico; ocurriría así: en una primera fase el metal desalojaría al hidrógeno del ácido:



y en la segunda fase este hidrógeno se combinaría con el oxígeno del ácido:

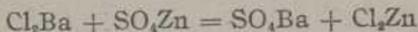


Semejante acción reductora también la ejercen el azufre y el carbón sobre el ácido sulfúrico concentrado, en caliente:



3. El producto de la substitución del hidrógeno del ácido sulfúrico por un metal es un sulfato. Los sulfatos pueden ser neutros (p. ej. SO_4Na_2) o ácidos (bisulfatos, p. ej. SO_4HNa), y por lo tanto el ácido sulfúrico es un ácido biácido (su peso de combinación o molécula contiene dos pesos de combinación o átomos de hidrógeno, de acuerdo con la fórmula SO_4H_2).

a) Todos los sulfatos son solubles en agua, excepto el de bario SO_4Ba , el de estroncio SO_4Sr y el de plomo SO_4Pb ; el sulfato de calcio SO_4Ca es poco soluble. — Tratando con unas gotas de ácido sulfúrico o de una solución de un sulfato soluble un líquido que contenga disuelta una sal de bario, o de plomo, o de estroncio, se formará un precipitado blanco, pulverulento, de sulfato de bario, o de plomo, o de estroncio:



(Como solución del sulfato de zinc se puede tomar el líquido restante de la preparación del hidrógeno.)

De aquí que el ácido sulfúrico y los sulfatos solubles se puedan considerar como reactivos de las sales de bario, de estroncio, de plomo; y a su vez estas sales se puedan considerar como reactivos de los sulfatos solubles.

* b) **Sulfatos más importantes.** El sulfato sódico se encuentra cristalizado en prismas monoclinicos, incoloros; pero la composición de estos cristales no corresponde a la fórmula SO_4Na_2 , sino a la $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. — Esta agua que entra en determinado número de moléculas en la constitución de los cristales de muchas sales, recibe el nombre de **agua de cristalización**; la sal que la contiene se llama **sal hidratada**, y en caso de no contenerla se llama **sal anhidra**: así, la fórmula SO_4Na_2 corresponde al sulfato sódico **anhidro** (§ 35).

El sulfato de calcio forma diversos minerales, ora (raramente) anhidro, y recibe el nombre de *anhidrita*; ora hidratado $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en cristales monoclinicos (fig. 42) relativamente blandos (grado 2 de la escala de dureza), formando el *yeso*. Cuando los cristales son pequeños y entrecruzados toma el aspecto del mármol y se llama *alabastro*. El calor (a unos 150°) lo deshidrata, y queda el *yeso calcinado* (§ 36).

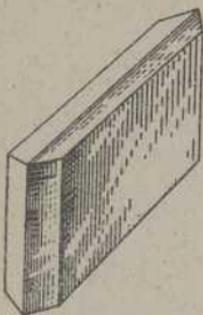


Fig. 42. Cristal de yeso.

El sulfato de hierro (ferroso: § 49), llamado también *caparrosa* o *vitriolo verde*, forma cristales monoclinicos verdes, de fórmula $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Caliéntese en un tubo de ensayo: pierde el agua de cristalización y se vuelve blanco. Caliéntese más: se vuelve pardo y destila gotas aceitosas de ácido sulfúrico: por esto el SO_4H_2 se llama *aceite de vitriolo*. El polvo pardo que queda en el tubo es de óxido férrico Fe_2O_3 .

El sulfato de bario forma un mineral blanco de mucha densidad, llamado *espatopesoado* o *baritina* SO_4Ba (§ 36).

El sulfato de cobre forma cristales azules (vitriolo azul), triclinicos (fig. 43) $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que por el calor también pierden el agua de cristalización; el sulfato anhidro es blanco (§ 40).

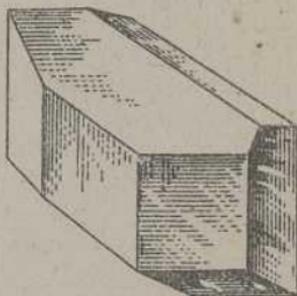
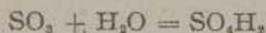


Fig. 43. Cristal de sulfato de cobre.

Existen también sulfatos dobles, por ejemplo, el sulfato aluminico potásico, llamado *alumbre común*, de fórmula $(\text{SO}_4)_2\text{AlK} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ incoloro y muy soluble (§ 48).

4. **Anhídrido sulfúrico.** El ácido sulfúrico tiene los caracteres de los ácidos oxigenados; además de poseer el sabor agrio (ensáyese en el agua ligerísimamente acidulada con SO_4H_2) y enrojecer las tinturas azules vegetales, le corresponde un **anhídrido** (§ 16)

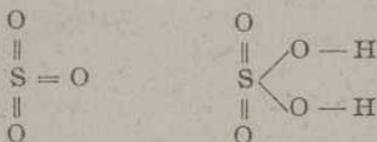
que al reaccionar con el agua da origen al ácido. La fórmula de este anhídrido es SO_2 :



a) El azufre, al arder en el aire, da SO_2 , acompañado de una mínima porción de SO_3 ; esta porción es algo mayor cuando el S arde en el oxígeno puro. La sobreoxidación del SO_2 para convertirlo en SO_3 se logra conduciendo la mezcla $\text{SO}_2 + \text{O}$ ó $\text{SO}_2 + \text{aire}$ a través de un tubo caliente que contiene esponja de platino (platino finamente dividido en forma de masa esponjosa) o amianto platinado u otras sustancias muy porosas especiales, que dan lugar a que se verifique la reacción $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$ sin tomar parte en ella (acciones catalíticas, § 54).

b) El **anhídrido sulfúrico** SO_3 es una sustancia cristalina, blanca, sedosa, avidísima de agua (para formar ácido sulfúrico); a temperatura ligeramente superior a la ordinaria (17°) funde para dar un líquido aceitoso y bastan indicios de SO_3H_2 para transformarlo en una masa sólida blanca. El ácido sulfúrico fumante del comercio es SO_3H_2 que lleva en disolución SO_3 . Carboniza las sustancias orgánicas con mucha más energía que el SO_3H_2 concentrado.

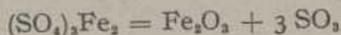
c) **Constitución del SO_3 .** Se admite que en el SO_3 el azufre es hexavalente; la fórmula desarrollada del anhídrido sulfúrico y la del ácido sulfúrico serán:



5. Preparación industrial del ácido sulfúrico. Todos los métodos de fabricación del ácido sulfúrico pueden referirse a la reacción entre SO_2 y H_2O ; las diferencias se limitan a la forma de preparar SO_2 .

a) **Destilación seca del sulfato ferroso o vitriolo verde.** (Se entiende por destilación seca la producción de sustancias volátiles por la acción del calor sobre una sustancia sólida: fig. 2.) El sulfato ferroso se tuesta (es decir, se

calienta en contacto del aire), con lo que se oxida para convertirse en sulfato férrico $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}_2$ y éste se somete a la acción del calor en el aparato de destilación:



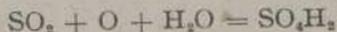
Conduciendo al agua los vapores desprendidos se forma SO_3H_2 . El sólido que queda en las retortas es Fe_2O_3 o colcótar, de color rojo, y se emplea para pulimentar metales.

Así se obtiene ácido sulfúrico concentradísimo, no sólo exento de agua, sino hasta con exceso de SO_2 (*ácido sulfúrico fumante*).

La caparrosa, primera materia empleada en este procedimiento, se puede obtener dejando efloreecer al aire las piritas (§ 18,⁵).

b) **Método catalítico.** Haciendo pasar por tubos llenos de substancia catalítica una mezcla de SO_2 y O se logra la transformación casi completa de $\text{SO}_2 + \text{O}$ en SO_3 si se cumplen exactamente determinados requisitos referentes a la **proporción** $\text{SO}_2 : \text{O}$, a la **pureza**, de estos gases y a la **temperatura** más favorable al rendimiento máximo. Este procedimiento industrial, relativamente moderno, es en la actualidad el más importante y ventajoso, pues con él se obtiene SO_3 puro que se puede convertir en SO_3H_2 de la concentración deseada sin más que unirlo con la correspondiente cantidad de agua. — La primera materia, SO_2 , proviene de la combustión del S o de las piritas.

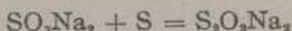
c) **Cámaras de plomo.** A unas grandes cámaras revestidas de chapas de plomo (metal poco atacado por el ácido sulfúrico diluído) se envía el SO_2 proveniente de los hornos de combustión del azufre o de las piritas (§ 18⁵), ácido nítrico (substancia muy oxidante) en muy pequeña cantidad y agua en vapor o pulverizada; así se verifica esta reacción:



El consumo de ácido nítrico es menor del que la explicación dada hace presumir: la favorable discrepancia se debe a que los productos de la reducción (desoxigenación) del ácido nítrico toman O del aire, que también se admite en las cámaras, y así se hacen de nuevo aptos para tomar parte en la formación del ácido sulfúrico. En cierto modo, la acción del ácido nítrico es también catalítica.

El ácido sulfúrico de las cámaras es diluido, y tampoco conviene que resulte concentrado, pues atacaría al plomo. La necesidad de concentrarlo ulteriormente constituye una de las desventajas del método de las cámaras.

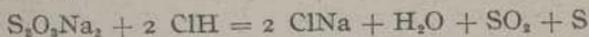
6. **Tiosulfato sódico.** Hirviendo la solución de sulfito sódico con azufre se forma una nueva sal



cuya fórmula es la del sulfato SO_4Na_2 en que un átomo de oxígeno ha sido substituído por un átomo de azufre. Recibe esta sal el nombre de tiosulfato sódico (vulgarmente hiposulfito; *teion*, en griego, significa azufre, y así tiosulfato = sulfosulfato).

El tiosulfato sódico se presenta en cristales incoloros de composición correspondiente a la fórmula $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Calentándolo, funde en el agua de cristalización (a 48°); si se sigue calentando se deshidrata y por fin se descompone.

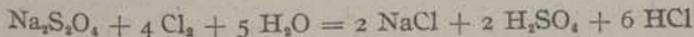
a) Cuando se trata de producir **ácido tiosulfúrico** por reacción del tiosulfato con un ácido más enérgico, como el clorhídrico o el sulfúrico, en vez de formarse aquel ácido, se desprende anhídrido sulfuroso y se precipita azufre (ensáyese calentando una solución de tiosulfato y agregando HCl):



Compárese esta reacción con la de los ácidos sobre los sulfitos (§ 20.^a).

El ácido tiosulfúrico no se conoce.

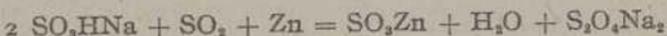
b) El tiosulfato sódico (hiposulfito) se emplea en fotografía como **fijador**, porque disuelve las sales solubles de plata; en la industria se emplea como **anticloro**, porque con el cloro (procedente del blanqueo) retenido por las fibras textiles da substancias más fácilmente eliminables por un cuidadoso lavado (§ 17.^{2a}):



7. **Hidrosulfitos.** Disolviendo polvo de zinc en ácido sulfuroso (solución acuosa de SO_2) se obtiene además de

sulfito ácido de zinc, un nuevo ácido de fórmula $S_2O_4H_2$, (o más sencillamente SO_2H), que es el verdadero ácido hiposulfuroso, pero se llama comúnmente **ácido hidrosulfuroso**. No se le conoce más que en disolución.

Hállase en el comercio su sal sódica, hidrosulfito sódico $S_2O_4Na_2$, que se prepara tratando con zinc una solución acuosa de sulfito sódico ácido y SO_2 :



y tiene enérgicas propiedades reductoras; absorbe completamente, sobre todo estando húmedo, el oxígeno del aire y de las mezclas gaseosas, y por esto se usa en el análisis de gases; la industria lo emplea también como reductor enérgico (especialmente en tintorería).

8. **Selenio y telurio** son dos elementos sólidos que dan compuestos análogos a los del azufre (correlación de fórmulas y propiedades).

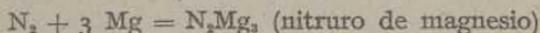
§ 23. Nitrógeno y amoníaco

1. **Obtención del nitrógeno.** El nitrógeno que queda del aire por absorción del oxígeno no es puro, pues contiene gas carbónico (que se puede absorber con cal) y **argo**, gas del que no se conoce combinación alguna, y por lo tanto difícil de eliminar. En mínimas cantidades contiene también *helio, cripto, neo, xeno*, gases simples que como el argo no entran en combinación (*gases nobles* del aire).

Puede prepararse nitrógeno puro calentando una mezcla de nitrito sódico y cloruro amónico.

2. **Propiedades del nitrógeno.** Es un gas incoloro, algo menos denso que el aire (14 veces más denso que el hidrógeno; peso de combinación del nitrógeno $N = 14$), menos soluble en agua que el oxígeno: así el aire disuelto en el agua tiene mayor proporción de oxígeno que el aire atmosférico.

No arde, y tampoco arden en él los combustibles comunes (§ 7,³), excepto algunos metales que se combinan con él para dar nitruros (§ 8,⁴), p. ej.:



a) **Por contener argo**, bastante más denso, el nitrógeno obtenido del aire por eliminación del O, del CO₂, etc., resulta de densidad mayor que el nitrógeno obtenido por otros métodos: este dato fué el que hizo sospechar a RAYLEIGH y RAMSAY, en 1895, la existencia de otro elemento y les condujo al descubrimiento del argo.

b) **Con el oxígeno sólo se combina** por la acción de las descargas eléctricas, o por la de ciertos microorganismos (bacterias nitrificantes). A fines del siglo XVIII, CAVENDISH observó que el nitrógeno atmosférico dejaba un residuo que no se podía combinar con el oxígeno ni mediante descargas eléctricas: ese residuo estaba constituido por el argo, y sin embargo este gas no se descubrió hasta fines del siglo XIX.

Pero los compuestos de N y O obtenidos por vía indirecta son numerosos (§ 25).

c) **Con el hidrógeno se combina también**, aunque en pequeña proporción, mediante las descargas eléctricas o por el paso de la mezcla gaseosa N + H, en determinadas condiciones de temperatura y presión, a través de sustancias porosas catalíticas. El producto de la reacción es el gas amoníaco, NH₃.

d) **Con los halógenos** (cloro, yodo) se combina el nitrógeno sólo por vía indirecta (a través de otras combinaciones) dando compuestos muy endotérmicos (§ 31) de gran inestabilidad (muy explosivos). Son el **cloruro de nitrógeno** Cl₃N, líquido oleaginoso eminentemente explosivo, de manejo peligrosísimo, y varios **yoduros** de nitrógeno NI₃, N₂I, etc.

o 3. **Amoníaco.** El gas NH₃ producto de la combinación del nitrógeno con el hidrógeno, es incoloro, de fuerte olor, menos denso que el aire (densidad 8,5 con respecto al hidrógeno; el peso molecular del NH₃ es 14 + 3 = 17 = 2 × 8,5). Es muy soluble en el agua

(como el ácido clorhídrico, § 14.²) y se encuentra en el comercio, con el mismo nombre de amoníaco, su solución acuosa.

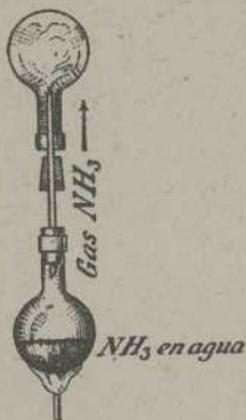
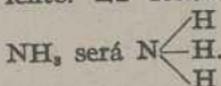


Fig. 44. Obtención del amoníaco gaseoso.

a) **Constitución.** Se admite que en el amoníaco el nitrógeno es trivalente. La fórmula desarrollada del



b) **Solubilidad.** Calentando el amoníaco líquido del comercio (solución acuosa de NH_3) se desprende el gas NH_3 , y siendo éste solubilísimo en el agua fría, se puede hacer el mismo experimento que con el ácido clorhídrico (§ 14.² y figs. 44 y 45).

c) **Combustibilidad.** El gas amoníaco arde en el oxígeno; pero en el aire sólo arde si previamente se le calienta o se mantiene su llama en contacto de otra o rodeada por ella. El producto de la combustión es agua y nitrógeno.

d) **Acción de los halógenos.** Haciendo burbujear cloro en NH_3 , se forma ClH (que con el exceso de NH_3 , da ClNH_2) y se desprende nitrógeno. Pero si el cloro está en exceso se forma Cl_2N , violentísimo explosivo.

Agitando suavemente en un mortero un poco de yodo con amoníaco se forma diyodamida NHI_2 , sólida, negra, que sólo se puede manejar estando húmeda. La pasta negra obtenida se reparte sobre pedazos de papel, y cuando al día siguiente se encuentra seca, a la menor trepidación o al roce de las barbas de una pluma se descompone con explosión tan violenta que el papel queda empotrado en la mesa. La explosión va acompañada de desprendimiento de vapores (violeta) de yodo.

e) **Alcalinidad.** Ensáyese con tornasol enrojecido por un ácido una solución acuosa de amoníaco: el tornasol

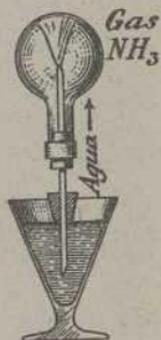


Fig. 45. Solubilidad del amoníaco.

recobrará el color azul. A la tintura amarillenta de violetas la volverá verde. Si a unas gotas de ácido clorhídrico teñido de rojo con tornasol (o con violetas) se les añade amoníaco, el color pasará a azul (o a verde) y añadiendo más ácido otra vez a rojo, y añadiendo más amoníaco otra vez a azul (o verde), etc. Las substancias que presentan semejante antagonismo con los ácidos se llaman **álcalis** o **bases** (§ 34): tales son la cal, la sosa cáustica, la potasa cáustica. El amoníaco es un *álcali volátil*.

Añadiendo el amoníaco con cuidado al líquido ácido, o añadiendo el ácido con cuidado al líquido alcalino, se puede conseguir detenerse en el momento en que el líquido ni azulee ni enrojezca al tornasol: se dice entonces que el líquido presenta **reacción neutra** (ni ácida ni básica o alcalina), que el ácido ha sido **neutralizado** por la base, o que la base ha sido **neutralizada** por el ácido.

4. Sales amónicas. En una cápsula de porcelana evapórese a sequedad al baño maría (§ 12,²) una pequeña cantidad de ácido clorhídrico puro: no deja residuo sólido. Hágase lo mismo con una pequeña cantidad de amoníaco puro; sucederá lo mismo. Evapórese a sequedad una mezcla de ácido clorhídrico y amoníaco, y quedará un residuo sólido de aspecto y sabor salinos, formado por la combinación del ClH con NH_3 ; es el cloruro amónico ClNH_4 .

a) Al cloruro amónico, producto de la unión del ClH con el NH_3 , se le había asignado la **fórmula** de constitución ClH NH_3 y se llamaba clorhidrato de amoníaco. Pero la fórmula ClNH_4 , o si se quiere Cl (NH_4), expresa mejor la semejanza de esta sal con el cloruro sódico ClNa o el cloruro potásico ClK; el grupo atómico o radical NH_4 monovalente se comporta como un metal (Na, K) monovalente y recibe el nombre de **amonio** (§ 54).

b) El **nitrógeno** en el amonio es **pentavalente** —N \equiv H₄.

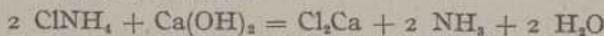
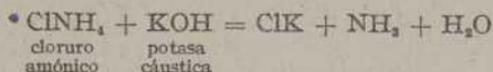
c) Substituyendo el ácido clorhídrico por otro ácido (sulfúrico, sulfhídrico, nítrico, etc.) en la neutralización del amoníaco, se obtendrán otras sales amónicas, como sulfato amónico $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, sulfuro amónico $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, nitrato amónico NO_3NH_4 , etc.

d) Acercando el tapón del frasco del amoníaco al tapón del frasco del clorhídrico, aparecerá un denso humo blanco, debido al cloruro amónico en polvo finísimo producido por la reacción en el aire del gas ClH , desprendido de la solución acuosa de clorhídrico, con el gas NH_3 , desprendido de la solución acuosa de amoníaco.

5. **Obtención del amoníaco.** La obtención del amoníaco directamente de los elementos es el más moderno de los métodos industriales. También lo producen los nitruros al reaccionar con el agua (§ 8, ^{4a}), por ejemplo:



Pero el procedimiento más común es el basado en la descomposición de las sales amónicas por los álcalis fijos (potasa cáustica, cal):



Tómese en un tubo de ensayo una solución de cloruro amónico, agréguese un poco de potasa cáustica y caliéntese: húélase el gas que se desprende; aproxímese a la boca del tubo una varilla mojada en ácido clorhídrico.

Las sales amónicas se obtienen principalmente de los productos de la destilación seca de los combustibles minerales (aguas amoniacaes de las fábricas de gas del alumbrado).

Compárese la obtención del amoníaco de las sales amónicas con la del ácido clorhídrico de los cloruros: éstos se tratan con el ácido sulfúrico, más fijo, para desprender el ácido ClH más volátil; aquéllos se tratan con un álcali fijo (potasa, sosa, cal) para desprender el álcali volátil.

§ 24. Densidades de gases

1. Densidad y peso molecular.

a) En todos los elementos gaseosos estudiados se ha podido ver que el valor de la densidad con respecto al

hidrógeno coincidía con el del peso de combinación con respecto al hidrógeno; en los cuerpos compuestos gaseosos el valor de aquella densidad resultaba ser la mitad del peso molecular. Por lo tanto se tiene, en general:

Para los **elementos**:

Densidad gaseosa = Peso atómico.

Para los **compuestos**:

Densidad gaseosa = $\frac{1}{2}$ Peso molecular.

b) Admitiendo que los elementos tienen un peso molecular igual al duplo de su peso de combinación, tendremos que la molécula del hidrógeno será $H_2 = 2 \times 1 = 2$; la de cloro será $Cl_2 = 2 \times 35,5 = 71$, etc. Así se podrán reducir las dos igualdades anteriores a una sola:

Para todo **gas o vapor simple o compuesto**:

Densidad = $\frac{1}{2}$ Peso molecular.

Esta ley permite deducir del peso molecular la densidad y recíprocamente.

c) Entendiéndose por densidad el peso de la unidad de volumen y siendo las densidades directamente proporcionales a los pesos moleculares, tendremos que

Volúmenes gaseosos iguales contienen iguales números de moléculas (AVOGADRO, 1811).

d) Siendo el hidrógeno 14,5 veces menos denso que el aire, las densidades de los gases con respecto al hidrógeno serán 14,5 veces más grandes que las densidades de los mismos gases con respecto al aire. Y puesto que el peso molecular es igual al duplo de la densidad con respecto al hidrógeno, se tendrá:

Densidad con respecto al H = 14,5 × Densidad con respecto al aire.

Peso molecular = 2 × Densidad con respecto al H.

Peso molecular = 2 × 14,5 × Densidad con respecto al aire.

Peso molecular = 29 × Densidad respecto al aire.

2. Molécula-gramo. La cantidad de una sustancia que pesa un número de gramos igual al número correspondiente al peso molecular, recibe el nombre de **molécula-gramo** o sencillamente **mol**.

Así un mol de agua pesa 18 gramos. Un mol de ácido clorhídrico pesa 36,5 gramos. Un mol de amoníaco pesa 17 gramos.

3. Volumen gaseoso de una molécula-gramo. De acuerdo con la ley de Avogadro, pesos de los distintos gases proporcionales a los respectivos pesos moleculares ocupan volúmenes iguales. Es particularmente interesante conocer el volumen que ocuparía la molécula-gramo de los distintos gases. Este volumen es aproximadamente 22,4 litros (a 0° y 760 mm).

Un mol de un gas cualquiera ocupa 22,4 litros en condiciones normales.

a) Para conocer este valor ha bastado determinarlo para un solo gas, por ejemplo para el hidrógeno: puesto que el mol de hidrógeno pesa 2 gramos (H_2), y experimentalmente se ha hallado que un litro de hidrógeno pesa 0,09 gramos; luego 2 gramos de hidrógeno ocuparán $\frac{2}{0,09} = 22,4$ litros aprox.

b) El peso molecular de un gas o vapor viene expresado por el mismo número que el peso en gramos de 22,4 litros a 0° y 760 mm.

Advertencias. 1. Los valores 14,5 de la densidad del hidrógeno con respecto al aire y 0,09 del peso del litro de hidrógeno no son exactos. Aplicando los mismos razonamientos a valores más exactos se tiene para los gases:

$$(Pm = 28,88 \times Da).$$

Peso molecular = 28,88 \times **Densidad** con respecto al aire.
Volumen ocupado por un mol = 22412 cm^3 .

2. Por métodos indirectos, se ha podido determinar el número de moléculas contenidas en el mol: es 6×10^{23} (número de LOSCHMIDT).

4. No se admiten excepciones a la ley de Avogadro, entre otras razones porque diversas otras consideraciones, algunas de ellas de orden estrictamente físico (teoría cinética de los gases), obligan también a admitirla.

a) Entre las sustancias que no cumplen la igualdad $P_m = 28,88 D_a$ figura el cloruro amónico ClNH_4 (§ 23.^a), y se explica por qué a la temperatura de vaporización se descompone $\text{ClNH}_4 = \text{ClH} + \text{NH}_3$, y por lo tanto su vapor resulta formado por doble número de moléculas del que le corresponde. Esta descomposición se ha comprobado experimentalmente.

b) Algunos elementos en estado de gas o vapor al crecer la temperatura experimentan una disminución de densidad, con respecto al aire o al hidrógeno a la nueva temperatura, hasta el punto de bajar la densidad a la mitad a una alta temperatura determinada. Admítase para explicarlo que las moléculas, al calentarse, se van desdoblando, y a temperatura suficientemente elevada se encuentran del todo desdobladas. Así, la densidad del vapor de yodo corresponde al peso molecular I_2 a 900° y sólo I a 1500° . El azufre es S_8 a baja temperatura y S_2 a 900° , etc.

5. Las leyes de Gay-Lussac. GAY-LUSSAC descubrió en 1808 las siguientes leyes referentes a los volúmenes de los gases que se combinan químicamente:

1.^a La razón de los volúmenes en que los gases se combinan es constante (naturalmente: como la de los pesos, § 3.^a) y sencilla.

Así, cloro e hidrógeno se combinan en volúmenes iguales (1 : 1); oxígeno e hidrógeno en proporción de 1 : 2, etc.

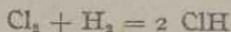
2.^a El volumen gaseoso del compuesto formado está en proporción sencilla con la suma de volúmenes de los componentes.

Así, el volumen de ClH , formado por la unión de Cl y H , es igual a la suma de volúmenes de Cl y H (1 : 1); el volu-

men de vapor de agua, formado por la unión de O y H, está en la proporción de 2 : 3 con respecto a la suma de volúmenes de O y H (2 vol. de H + 1 vol. de O = 3 volúmenes dan 2 volúmenes de vapor de agua).

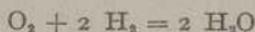
Estas leyes se pueden considerar como **consecuencia de la ley de Avogadro**, puesto que *volúmenes iguales corresponden a cantidades equimoleculares*.

Ejemplos: a) **Combinación del hidrógeno con el cloro:**



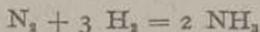
Si **una** molécula de cloro se combina con **una** molécula de hidrógeno para dar **dos** moléculas de ácido clorhídrico, **un** volumen de cloro se combinará con **un** volumen de hidrógeno para dar **dos** volúmenes de ácido clorhídrico.

b) **Combinación del oxígeno con el hidrógeno:**



Si **una** molécula de oxígeno se combina con **dos** moléculas de hidrógeno (total **tres** moléculas) para dar **dos** moléculas de agua, **un** volumen de oxígeno se combinará con **dos** volúmenes de hidrógeno (total **tres** volúmenes) para dar **dos** volúmenes de vapor de agua.

c) **Combinación del nitrógeno con el hidrógeno:**



Si **una** molécula de nitrógeno se combina con **tres** moléculas de hidrógeno (total **cuatro** moléculas) para dar **dos** moléculas de amoníaco, **un** volumen de nitrógeno se combinará con **tres** volúmenes de hidrógeno (total **cuatro** volúmenes) para dar **dos** volúmenes de amoníaco.

§ 25. Ácido nítrico

1. El nitrógeno tiene poca afinidad para el oxígeno (§ 23,^ab). Pero las combinaciones de oxígeno y nitrógeno que se pueden preparar por vía indirecta son

hasta cinco, y corresponden a las fórmulas N_2O , N_2O_2 , N_2O_3 , N_2O_4 y N_2O_5 (ejemplo clásico de la ley de las proporciones múltiples, § 5).

a) Calentando a unos 200° el nitrato amónico NO_3NH_4 , se desprende un gas llamado **óxido nítrico** de fórmula N_2O , incoloro, inodoro y de sabor dulzaino, **comburente como el oxígeno**, pero no combustible. Por tratarse de una sustancia endotérmica, las combustiones en el seno de N_2O desarrollan más calor que en el oxígeno (al calor de combustión se suma el de descomposición del N_2O). Respirado en pequeñas dosis produce cierta embriaguez. En cirugía se emplea algo como anestésico.

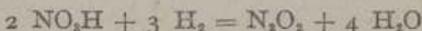
Reacción de preparación: $NO_3NH_4 = N_2O + 2 H_2O$.

¿Cuál es la densidad del N_2O con respecto al aire? (§ 24).

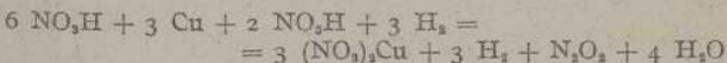
b) **Atacando el cobre** (o la plata, o el mercurio) con **ácido nítrico** NO_3H , no se desprende hidrógeno (compárese con la reacción del ácido sulfúrico sobre el cobre, § 20,¹), sino un gas de fórmula N_2O , llamado **óxido nítrico**. La reacción puede interpretarse así: El hidrógeno desprendido por la formación del nitrato de cobre según esta ecuación hipotética A:



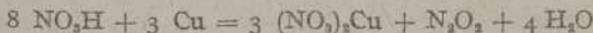
se combina con el oxígeno del ácido nítrico (reduce al ácido nítrico) hasta convertir este ácido en N_2O_2 , según esta reacción hipotética B:



pero para tener los 3 H_2 necesarios para la reacción B, se necesita verificar 3 veces la reacción A; multiplicando, pues, por 3 todos los términos de A y sumando ordenadamente 3 A con B, tendremos:



y suprimiendo el 3 H_2 común a ambos miembros y sumando las 6 + 2 moléculas de ácido nítrico:



El **óxido nítrico** es incoloro, pero en contacto del aire se combina súbitamente con el oxígeno para convertirse

en N_2O_4 gas de color rojo. Por esto si el ataque del cobre por el ácido nítrico se hace en una vasija abierta, se ven formarse desde luego vapores rojos; para obtener NO se verificará aquel ataque en vasija cerrada (p. ej., un matraz como el empleado para obtener el cloro, fig. 27), y se recogerá en una campana sobre el agua (fig. 19) Dejando poner luego en contacto con el aire el gas recogido en la campana, se percibirá el rápido cambio de color. (Para iniciar la reacción entre NO_2H y Cu conviene calentar un poco.) — Agitando con agua la campana llena de N_2O_4 rojo, desaparece el color por la reacción de este gas con el agua (el N_2O_4 no reacciona con el agua). Esta facilidad con que el N_2O_4 toma oxígeno del aire se ha tomado como base para explicar las reacciones de las cámaras de plomo en la fabricación del ácido sulfúrico (§ 22).

En el seno del óxido nítrico **siguen ardiendo** y desprenden más calor que en el oxígeno (el óxido nítrico es un compuesto endotérmico) los cuerpos que arden vivamente (fósforo, madera), pero **se apagan** los otros (carbón, azufre); se interpreta este hecho porque los últimos combustibles no llegan a dar el impulso inicial suficiente para separar el N del O del óxido nítrico comburente.

La **densidad** del óxido nítrico conduce a la fórmula sencilla NO y no a la fórmula doble N_2O_2 (pero ésta ha permitido hacer resaltar los grados de oxidación del nitrógeno en la serie de sus combinaciones con el oxígeno).

Las variaciones de **densidad** del N_2O_4 muestran que a partir de 0° las moléculas se van desdoblando de modo que a 150° la fórmula es NO_2 (§ 24, ^{4c}).—Es un compuesto endotérmico y **en su seno arden** los combustibles comunes.

c) El N_2O_3 es un compuesto sólo estable a baja temperatura (menos de 0°); de no mantenerlo en ella se descompone el NO_2 y NO. Llámase **anhídrido nitroso**, porque sumando su fórmula con la del agua $N_2O_3 + H_2O = 2 NO_2H$ resulta la de un compuesto hipotético NO_2H , llamado **ácido nitroso**, cuyas sales son los **nitritos**.

d) La deshidratación del ácido nítrico mediante el anhídrido fosfórico da origen al **anhídrido nítrico** N_2O_5 , sólido, cristalino, incoloro, que funde a 30° . Con agua regenera el NO_2H con desarrollo de calor.

El N_2O_4 (ó NO_2) cuando reacciona con el agua fría da a la vez ácido nitroso y ácido nítrico $N_2O_4 + H_2O = NO_2H$

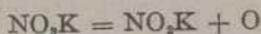
+ NO_2H (y $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2 = \text{NO}_2\text{H} + \text{NO}$), por lo que el N_2O_4 (o el NO_2) se puede considerar como **anhídrido mixto nitroso-nítrico**.

2. Nitritos. Son las sales del ácido nitroso NO_2H (hipotético). Las principales son el nitrito potásico NO_2K , el nitrito sódico NO_2Na , el nitrito cálcico $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$, todas ellas muy solubles en el agua.

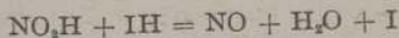
a) **No existen nitritos ácidos**, y esto se explica porque el ácido nitroso contiene un solo átomo de hidrógeno reemplazable por los metales (es monoácido) y por lo tanto no puede ser *parcialmente* substituído.

b) La **fórmula desarrollada** del ácido nitroso, partiendo de la trivalencia del nitrógeno, sería $\text{O} = \text{N} - \text{O} - \text{H}$.

c) **Los nitritos se forman calcinando los nitratos:**



d) **Son principalmente oxidantes**, pero algunas sustancias oxidantes (permanganato potásico) los oxidan a su vez para convertirlos en nitratos. Entre las reacciones debidas a la acción oxidante de los nitritos figura la liberación del yodo de los yoduros con el concurso del ácido sulfúrico; reconociendo con engrudo de almidón el yodo liberado quedarán indirectamente reconocidos los nitritos, aun en mínimas cantidades. — Se puede considerar la liberación del yodo como resultado de la reacción entre el ácido nitroso y el ácido yodhídrico producidos por la acción del ácido sulfúrico sobre el nitrito y el yoduro (el ácido nitroso *oxida* al ácido yodhídrico; el ácido yodhídrico *reduce* al ácido nitroso):

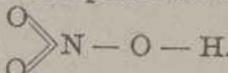


Hágase el experimento en un tubo de ensayo con una solución acuosa de nitrito, a la que se agregará unas gotas de solución de yoduro potásico, unas gotas de ácido sulfúrico y un poco de engrudo de almidón; si la precipitación de yodo es abundante, no se reconozca con almidón, sino disolviéndolo en éter o cloroformo (se añaden unas gotas de uno de estos líquidos y se agita).

3. Propiedades del ácido nítrico. El ácido nítrico es un líquido más denso que el agua; hállase siempre más o menos diluído y cuando está concentrado da humos al aire. Por su aspecto y por su movilidad es como agua, y por esto y por la facilidad con que ataca a los metales se le llamó ya en la edad media **agua fuerte**.

En esas nomenclaturas químicas primitivas los gases recibían el nombre de *aires* (aire mefítico, aire vital), y los líquidos, según su consistencia, el de *aceites* (aceite de vitriolo = ácido sulfúrico), *aguas* (agua fuerte, aguar-diente), o *espiritus* (espíritu de vino; espíritu de sal = ácido clorhídrico). Así también algunos cuerpos sólidos se llamaron, y siguen llamándose, como veremos, *tierras* y otros *sales, cales, vitriolos, cristales, piedras*, etc.

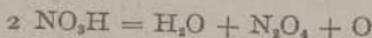
La **composición** del ácido nítrico corresponde a la fórmula NO_3H , la cual, desarrollada partiendo de la pen-

tavalencia del nitrógeno, sería  $\text{N} - \text{O} - \text{H}$.

El NO_3H es un **ácido** (ensáyese con tornasol la reacción del ácido diluído en agua) que tiene un solo átomo de hidrógeno substituíble por los metales: en efecto no existen nitratos ácidos.

El ácido nítrico concentrado es un enérgico **oxidante** (no debe esperarse desprendimiento de H en la reacción del NO_3H con los metales).

a) Sus vapores calentados, y aun el líquido, concentrado, a la temperatura ordinaria y bajo la influencia de la luz, se deshidratan, pero en lugar de formarse el anhídrido nítrico N_2O_5 , se forma $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}$:



El N_2O_4 , disolviéndose en el líquido restante lo tiñe de amarillo y de otros colores.

b) Se llama **ácido nítrico fumante** un ácido nítrico concentrado que lleva disuelta gran cantidad de NO , (o

de N_2O_4): esparce densos vapores, es de color de topacio y su acción oxidante es más energética que la del ácido nítrico común.

c) El ácido nítrico **tíñe la seda**, la lana, la piel, de **amarillo**, y por acción prolongada las quema. (Mucho cuidado con el manejo del ácido nítrico.)

d) Un ascua de carbón sigue ardiendo en el seno del ácido nítrico concentrado. — Unas gotas de aguarrás vertidas en una mezcla de ácido nítrico y un poco de ácido sulfúrico se inflaman y arden. (Póngase cuidado en la realización de estos dos experimentos: protegerse contra las peligrosas salpicaduras.)

e) Mezclado con ácido clorhídrico, el ácido nítrico ataca y disuelve al platino y al oro (rey de los metales) y los convierte en *cloruros*. La mezcla de esos dos ácidos recibe el nombre de **agua regia**.

4. Nitratos. La substitución del hidrógeno del ácido nítrico por los metales da origen a los nitratos, p. ej., NO_3K , NO_3Na , $(NO_3)_2Ca$, $(NO_3)_2Cu$, NO_3Ag .

Todos los nitratos **son solubles** en el agua. Son **enérgicos oxidantes**. Tienen semejanza de fórmula y de constitución con los **cloratos**.

Puede repetirse con nitrato potásico el **experimento** de la figura 22 (pág. 39). También los nitratos deflagran sobre las ascuas (§ 17, ^{1a}). La **pólvora** de caza es una mezcla de 5 partes de nitrato potásico (oxidante o comburente) con 2 partes de azufre y 3 partes de carbón (combustibles): es una **mezcla explosiva sólida** (§ 9, ^{2a}).

Los **nitratos más importantes** son:

a) El **nitro prismático** o **salitre** (nitrato potásico) NO_3K ; existe en las tierras salitrosas, que en tiempo seco se cubren de eflorescencias de esta sal. Cristaliza en prismas hexagonales rómbicos, tiene un sabor salado muy fresco y se usa para conservar carnes y pescados, para fabricar pólvora de caza y como abono.

b) El **nitro de Chile** o **nitro cúbico** (nitrato sódico) NO_3Na , abundantísimo en las tierras salitrosas de Chile que se denominan caliche; se extrae de ellas por disolu-

ción, concentración de las soluciones y cristalización por enfriamiento. (Las aguas madres o aguas viejas de que se han separado los cristales, llevan disueltas otras sustancias útiles, § 15.^{3c}.)

El nitrato sódico cristaliza en romboedros, parecidos a cubos, es muy higroscópico (absorbe, licuándose, el vapor acuoso de la atmósfera), y esto impide su empleo en pirotecnia (la pólvora se hallaría espontáneamente mojada). Es empleadísimo como abono.

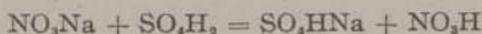
c) El **nitrato de calcio** $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ forma las eflorescencias de los establos, donde lo producen por oxidación del nitrógeno de las sustancias orgánicas en putrefacción ciertos microorganismos (bacterias nitrificantes). Es un excelente abono. Fabricase por vía eléctrica, a partir del nitrógeno del aire (§ 23.^{2b}).

d) El **nitrato de cobre**, producido por la acción del NO_2H sobre el metal, se puede obtener por evaporación hasta sequedad al baño maría del líquido azul filtrado, redisolución en agua, nueva concentración por evaporación, y cristalización por enfriamiento. Si los cristales se forman a menos de 20° resultan de la composición $(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y si a más de 20° , les corresponde la fórmula $(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Son de un bello color azul y muy delicuescentes al aire.

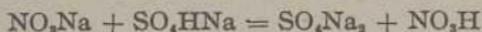
e) La **pedra infernal** (nitrato de plata) NO_3Ag se obtiene como el nitrato de cobre. Sus cristales, incoloros, son isomorfos (tienen igual forma, § 37) con NO_3K . Hállase también en el comercio en cilindros (barritas) obtenidos por fusión y solidificación. Oxida las materias orgánicas (tejidos, piel) abandonando plata finamente dividida, negra: de aquí su empleo en medicina (y su nombre).

Reconocimiento de los nitratos. Mínimas porciones de nitratos se reconocen en un líquido agregando un grano de **brucina** y ácido sulfúrico concentrado: dan una coloración roja más o menos intensa.

5. Preparación del ácido nítrico. Análogamente al ácido clorhídrico (y al sulfhídrico, etc.) se obtiene ácido nítrico atacando en caliente un nitrato con ácido sulfúrico:



y a más elevada temperatura:



pero entonces el NO_3H se descompone en parte.

El ácido nítrico que destila se condensa en un refrigerante.

En el laboratorio se puede emplear el aparato de destilación representado en la figura 46, poniendo en la retorta el nitro y el ácido sulfúrico. En la industria se emplean grandes marmitas de fundición de hierro.

La materia prima (nitratos) procede o de los grandes yacimientos chilenos, o de las tierras salitrosas, o de la producción bacterica de nitratos en las **nitrerías** artificiales, mon-

tones de tierra con cenizas (sales potásicas) y materias orgánicas en descomposición (estiércol, orina): fórmase $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ que por reacción con las sales potásicas (p. ej. ClK) da nitrato potásico: $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 2 \text{ClK} = \text{Cl}_2\text{Ca} + 2 \text{NO}_3\text{K}$.

Pero también se obtiene industrialmente ácido nítrico (y nitratos) por **combinación directa del nitrógeno y oxígeno del aire** mediante grandes y extensos arcos eléctricos: se forma NO , que con agua da $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NO}_3\text{H} + \text{NO}$, y éste con más oxígeno regenera el NO_2 .

También se emplea industrialmente para producir NO_3H la **oxidación del amoníaco** con intervención de sustancias catalíticas (§§ 23 y 54).

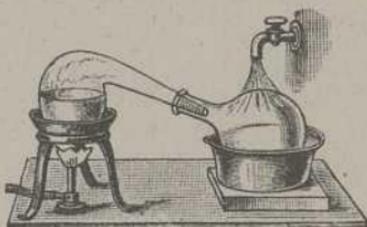


Fig. 46.
Obtención del ácido nítrico.

§ 26. Fósforo

1. **Fósforo amarillo.** El fósforo se halla en el comercio en forma de barras cilíndricas o prismáticas que deben guardarse cuidadosamente dentro del agua. Es de aspecto de cera y blando como ella y huele a ajos (también huele así el agua que lo baña). Funde

con facilidad (a 40°). **Es muy venenoso.** Emite espontáneamente vapores luminosos (fosforescentes).

Inflámase en el aire a 60°. Arde espontáneamente en el cloro. Combínase espontáneamente con el yodo con gran desarrollo de calor (inflamación). **Disuélvenlo** poco el alcohol y el éter, bastante las grasas y los aceites, y muchísimo el sulfuro de carbono.

De la **densidad de los vapores** se deduce la magnitud molecular P_4 .

Advertencia. El manejo del fósforo es peligroso por la toxicidad y por la inflamabilidad. Procúrese no tocarlo con las manos, sino con pinzas. Córtese dentro del agua. Séquese con papel secante o papel de filtro, evitando el roce.

Experimentos. 1. Con una cucharilla de hierro, introdúzcase un pedacito de fósforo en una probeta llena de **cloro**: inflamación y formación de cloruros de fósforo. — 2. Sobre un ladrillo póngase un pedacito de fósforo en contacto con unos cristales de **yodo**: inflamación, formación de yoduro de fósforo, desprendimiento de vapores violeta de yodo y de humo blanco de anhídrido fosfórico, residuo de fósforo rojo. — 3. Disuélvase un poco de fósforo en un par de cm^3 de **sulfuro de carbono**. Imprégnense con el líquido unas tiras de papel de filtro (sin mojarse los dedos, ni el pañuelo). El sulfuro de carbono se evapora y deja sobre el papel el fósforo en finísimo polvillo blanco: humos y al fin inflamación espontánea.

2. Temperatura de inflamación. A cada substancia combustible corresponde una temperatura de inflamación determinada. Esta para el fósforo es tan baja, que basta el contacto de una varilla de vidrio o de metal previamente frotada (calentada por fricción) para encenderlo.

El **gas del alumbrado** necesita para inflamarse la temperatura de franca incandescencia. — Las **substancias que se inflaman espontáneamente** tienen temperatura de inflamación inferior a la temperatura ordinaria.

Para que un combustible, una vez encendido, siga

ardiendo es necesario que el calor desarrollado por la combustión sea capaz de mantenerlo a temperatura superior a la de inflamación. Así el amoníaco (§ 23) sólo arde si se le mantiene en contacto con una llama o se le calienta previamente. Así se apaga por enfriamiento (soplando) la llama de una bujía.

3. Transformación alotrópica del fósforo (§ 18,¹).

En un tubo de ensayo cerrado con un tapón de algodón en rama (para evitar la renovación del aire sin impedir la salida del aire interior cuando se dilate) caliéntese un trocito de fósforo amarillo, seco: en seguida el fósforo fundirá, se inflamará y arderá con llama pálida; mas ésta, por falta de oxígeno, se extinguirá y la masa fundida presentará color rojo. Dejando enfriar, el color rojo persiste y la substancia presenta propiedades distintas de las del fósforo primitivo.

El fósforo amarillo ordinario, calentado a unos 270°, se convierte en **fósforo rojo**, que sólo se inflama a 260°, es insoluble en sulfuro de carbono, no fosforece y no es venenoso.

El yodo facilita esta transformación. Tal es el origen del residuo rojo de la reacción del fósforo con el yodo.

4. **El fósforo se combina con el hidrógeno sólo indirectamente.** Existen diversos fosfuros de hidrógeno, y el más conocido es la **fosfina** o fosfamina, de fórmula PH_3 , análoga a la del amoníaco (fósforo trivalente); es un gas de olor alíaceo y venenosísimo, que de ordinario se inflama espontáneamente en contacto del aire por la acción de otro fosfuro de hidrógeno formado al mismo tiempo que el PH_3 .

Fuegos fatuos. Se admite que en la descomposición cadavérica el fósforo de los sistemas óseo y nervioso da origen a fosfina, la cual, al desprenderse e inflamarse por su contacto con el aire, forma las flotantes llamas indecisas que aparecen en los cementerios rurales y se conocen con el nombre de fuegos fatuos.

5. Cuando el fósforo arde en el cloro se produce el compuesto Cl_3P si está en exceso el fósforo, y el Cl_5P si está en exceso el cloro (fósforo trivalente en el primero, pentavalente en el segundo). Cuando el fósforo se combina con el bromo da el compuesto Br_3P o el Br_5P . Cuando el fósforo se combina con el yodo da I_3P . Con el flúor da F_5P .

a) El **cloruro fosforoso** Cl_3P (triclورو) es un líquido que hierve casi a la misma temperatura que el alcohol y tiene una densidad de vapor correspondiente a la magnitud molecular Cl_3P . En contacto del agua se descompone así: $\text{Cl}_3\text{P} + 3 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{ClH} + \text{PO}_3\text{H}_3$ (ácido fosforoso). Por esto da humos al aire (reacción con el vapor acuoso con formación de ClH).

b) El **cloruro fosfórico** Cl_5P (pentaclورو) es un sólido muy volátil, sublimable como el alcanfor. La densidad de su vapor muestra su progresiva descomposición en $\text{Cl}_3\text{P} + \text{Cl}_2$ al elevarse la temperatura (§ 24, 4^o). Con el agua se verifica $\text{Cl}_5\text{P} + 4 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{ClH} + \text{PO}_4\text{H}_3$ (por ácido fosfórico esto es fumante), pero con poca agua reacciona así: $\text{Cl}_5\text{P} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ClH} + \text{POCl}_2$.

c) El **oxiclورو de fósforo** POCl_3 es un líquido fumante que reacciona así con el agua $\text{POCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{ClH} + \text{PO}_4\text{H}_3$.

La reacción con el agua es general para todas las combinaciones halogenadas del fósforo.

6. El fósforo se combina con el azufre para dar diversos sulfuros sólidos, cristalinos, amarillentos, que con el agua se comportan como los cloruros de fósforo (dan SH_2 en vez de ClH), y ligeramente calentados se inflaman para dar P_2O_5 y SO_2 .

7. Grandes cantidades de fósforo se consumen en la fabricación de cerillas fosfóricas. La pasta de que está formada la cabeza, destinada a inflamarse

por el roce, contenía antes fósforo amarillo, mas para evitar los riesgos de su toxicidad, se proscribió este uso en todas las naciones civilizadas en un Convenio internacional (de Berna), al que se adhirió España en 1914.

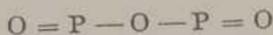
En la actualidad se emplea para el mismo objeto una mezcla inflamable y poco venenosa de sulfuros de fósforo.

§ 27. Ácidos del fósforo

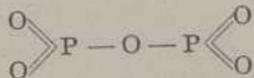
1. La combustión del fósforo en el aire o en el oxígeno da siempre el mismo producto: el polvo blanco, avidisimo de agua (deshidratante enérgico), de fórmula P_2O_5 ; lo mismo si se parte de fósforo amarillo que de fósforo rojo.

a) Cuando el fósforo arde en **insuficiente cantidad de oxígeno** da origen a otro compuesto P_2O_3 , menos oxigenado y menos importante. En contacto del aire el P_2O_3 se enciende espontáneamente y se convierte en P_2O_5 .

b) La fórmula desarrollada del P_2O_3 , partiendo de la trivalencia del fósforo sería:



y la del P_2O_5 , partiendo de la pentavalencia del fósforo:



c) Ambos compuestos oxigenados de fósforo son **anhídridos**. Recuérdese la reacción ácida del agua en el experimento del § 7, ^{3c} (§ 16, ^{5a}).

Nótese la **correlación de fórmulas** entre N_2O_3 , N_2O_5 , y P_2O_3 , P_2O_5 .

El P_2O_3 es el **anhídrido fosforoso**: el P_2O_5 es el **anhídrido fosfórico**.

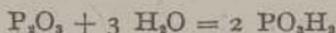
2. Hipofosfitos. Además de los ácidos fosforoso y fosfórico derivados de los anhídridos P_2O_3 y P_2O_5 , se conoce el ácido hipofosforoso PO_2H_3 y sus sales o hipofosfitos.

La fórmula desarrollada del PO_2H_3 partiendo de la pentavalencia del fósforo sería $O = P \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown O - H \\ \diagdown H \end{matrix}$ y ella

revela que hay un H que ocupa una situación distinta de los otros dos H, pues está unido al P mediante un O (esto es, formando el hidroxilo monovalente —OH). La práctica comprueba esta situación privilegiada de uno de los H, pues los otros dos no son sustituibles por los metales (únicamente es sustituible el hidrógeno hidroxílico). Así se tiene que el ácido hipofosforoso, a pesar de sus tres H, es sólo monoácido y no da sales ácidas.

Los hipofosfitos neutros tienen estas fórmulas: PO_2H_2Na (el de sodio), PO_2H_2K (el de potasio) $(PO_2H_2)_2Ca$ (el de calcio), etc. Todos ellos son solubles, y expuestos al aire se convierten, por oxidación, en fosfatos (son reductores). También el ácido hipofosforoso es un energético reductor.

3. Acido fosforoso. Teóricamente se forma ácido fosforoso por reacción de su anhídrido con el agua:



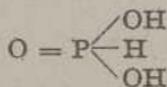
pero es difícil realizar esta reacción prácticamente.

Produce por la acción del agua sobre el Cl_3P (§ 26, 5ª).

Es energético reductor, por tender a convertirse en ácido fosfórico.

También son reductores los fosfitos, pero no llegan a convertirse en fosfatos por la simple acción del aire como los hipofosfitos.

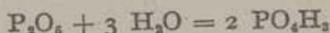
La fórmula desarrollada del ácido fosforoso sería



y por lo tanto contendría dos H oxihídricos. En efecto,

conócense fosfitos neutros bimetálicos y fosfitos ácidos monometálicos, pero no se conocen fosfitos trimetálicos. Por ejemplo: fosfito neutro de sodio PO_2HNa_2 , fosfito ácido de sodio $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$.

4. **Acido fosfórico.** La reacción del anhídrido fosfórico con el agua da origen al ácido fosfórico



Prodúcelo también la reacción con el agua del pentacloruro, del oxiclورو de fósforo (§ 26, ^{5bc}).

Este ácido es sólido, pero en el comercio se encuentra aguado formando un líquido más denso que el agua y perfectamente miscible con ella.

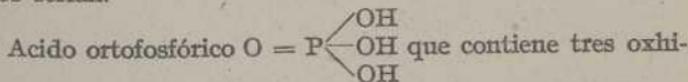
Calentando este ácido a unos 200° pierde agua y se convierte en otro ácido fosfórico, de fórmula $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, que puede considerarse como resultado de la unión de P_2O_5 con 2 H_2O . Llámase **ácido pirofosfórico**.

Calentado a su vez el ácido pirofosfórico al rojo pierde más agua para convertirse en PO_3H , **ácido metafosfórico**, resultado de la unión de P_2O_5 con un solo H_2O .

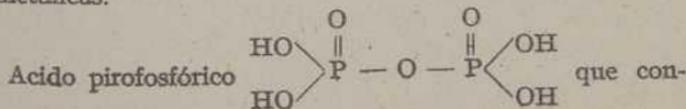
El PO_4H_3 recibe el nombre de ácido fosfórico normal o **ácido ortofosfórico**.

a) Comparando estos ácidos fosfóricos con el ácido nítrico, habría que admitir que el NO_3H es el ácido metanítrico; el ácido pironítrico y el ortonítrico (NO_4H_3) son desconocidos.

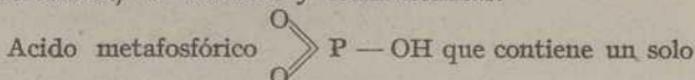
b) Las fórmulas desarrolladas de los tres ácidos fosfóricos serían:



drilos; da sales (ortofosfatos) monometálicas, dimetálicas y trimetálicas.



tiene cuatro oxhidrilos; pero da sólo dos clases de sales (pirofosfatos): bimetálicas y tetrametálicas.



oxhidrilo; no se conocen metafosfatos ácidos.

c) Los **fosfatos más importantes** son los ortofosfatos.

5. Fosfatos (ortofosfatos). Los más interesantes son:

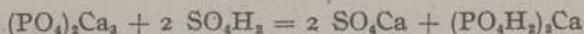
a) **Los de sodio:** $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$, PO_4HNa_2 , PO_4Na_3 . El fosfato sódico ordinario es el bimetálico, que se presenta cristalizado con esta composición: $\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Son solubles en el agua.

b) **El de plata** PO_4Ag_3 insoluble y amarillo. Para formar, agréguese solución de nitrato de plata a la de un fosfato soluble.

c) **Los de calcio.** El **fosfato tricálcico** o fosfato terciario $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ es insoluble en el agua; entra en la constitución de los *huesos* y forma el mineral llamado *apatito* o *fosforita*. Es también el principal componente de las *escorias Thomas* obtenidas en la purificación del hierro (§ 49).

El **fosfato secundario** $\text{PO}_4\text{HCa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ es el menos importante.

El **fosfato primario** $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}$ es soluble en el agua y se forma por la acción del ácido sulfúrico sobre el fosfato terciario insoluble:



La mezcla obtenida de sulfato y fosfato de calcio recibe el nombre de **superfosfato** (abonos fosfatados).

d) Existen también **fosfatos dobles** (de dos metales). Entre ellos son interesantes: α) El **de sodio y amonio** $\text{PO}_4\text{HNaNH}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, llamado sal de fósforo, que se puede preparar calentando hasta ebullición 2 partes de agua, 6 p. de fosfato sódico y 1 p. de cloruro amónico, y dejando cristalizar por enfriamiento; los cristales se redisuelven y recristalizan. Usase en los ensayos al soplete (§ 55). β) El **de amonio y magnesio** PO_4MgNH_4 insoluble, que precipita cuando se mezcla la solución de un fosfato con la solución de una sal de magnesio y una sal de amonio (recono-

cimiento de los fosfatos o del magnesio). γ) Fosfatos dobles muy interesantes para el reconocimiento de diversos metales se forman por fusión de la substancia incógnita con la sal de fósforo (§ 55).

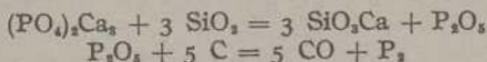
6. Extracción del fósforo. La orina contiene fosfatos. Evaporando la orina hasta sequedad y calcinando el residuo descubrió el fósforo, en 1670, BRAND, comerciante hamburgués arruinado, que dedicándose a la Alquimia para rehacer su fortuna, buscaba el oro en la orina.

Alquimia. En distintas épocas ha sido bastardeado el objetivo de la Química, como lo ha sido el de otras ciencias, p. ej., la Astronomía. Es notable la aberración de los químicos en la edad media (alquimistas), que tenían por principal objeto la obtención de la *piedra filosofal*, reactivo que aun usado en pequeñísima cantidad había de convertir en oro grandes masas de otras substancias con que se mezclare. La Alquimia era a la Química lo que la Astrología a la Astronomía.

El fósforo se obtiene industrialmente de los fosfatos de los huesos y de los fosfatos naturales.

a) Antiguamente se trataba el fosfato tricálcico con ácido sulfúrico para solubilizarlo, según la reacción ya expuesta, y calcinando la mezcla resultante con carbón, desprendíase el fósforo en estado de vapor y se recogía en un condensador lleno de agua.

b) Sométese a la elevada temperatura del horno eléctrico la mezcla de fosfato tricálcico, arena silícica (cuarzo, sílice, SiO_2) y carbón; la sílice se apodera del calcio para formar silicato cálcico, con lo que el fosfato queda convertido en anhídrido fosfórico; mas éste es reducido a fósforo por el carbón que se apodera de su oxígeno:



El vapor de fósforo se condensa en el agua y el fósforo fundido se moldea en barras prismáticas o cilíndricas.

§ 28. Arsénico, antimonio, boro

1. **Arsénico.** Es sólido, gris, de apariencia metálica. Inflámase a 180° , arde espontáneamente en el cloro; combínase con el azufre. Calentado en una atmósfera sin oxígeno a 450° se sublima, sin fundirse, y los vapores se condensan también en forma sólida en las regiones frías del aparato (espejo de arsénico).

Sublimación. Un líquido hierve a aquella temperatura a que la presión de su vapor \uparrow es igual a la presión \downarrow que sufre. Así el agua hervirá a 100° si está sometida a la presión \downarrow de 76 cm de mercurio, por ser ésta la presión \uparrow de su vapor a 100° ; pero a mayor presión hervirá a más de 100° y a menor presión hervirá a menos de 100° . La presión \uparrow del vapor de agua a 0° es 4,6 mm de mercurio, y por consiguiente, sometida el agua a esta presión \downarrow hervirá a 0° y sometida a una presión inferior hervirá a menos de 0° . Pero a menos de 0° el agua está sólida (hielo): así se explica que sometido a una presión inferior a 4,6 mm de mercurio el hielo pase directamente del estado sólido al de vapor (sublimación). Así se comporta el arsénico, por ser la presión de su vapor \uparrow superior a 76 cm a la temperatura de fusión; mas si se le somete a presión \downarrow en tubo cerrado, al calentarlo funde.

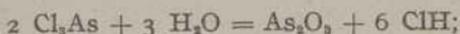
El arsénico y sus compuestos son muy venenosos.

La densidad de los vapores de As corresponde a la fórmula As_3 , pero a elevada temperatura corresponde a As_2 (§ 24,^{4c}). Estos vapores huelen a ajos, como los de fósforo.

a) **Combinándose con el hidrógeno,** el arsénico da un gas de fórmula AsH_3 (correlación con NH_3 , PH_3) llamado arsina o arsenamina, que es uno de los más terribles venenos respiratorios que se conocen, pues bastan unas burbujas para matar a un hombre. No se trate, pues, de prepararlo más que diluísimo.

Prodúcese siempre que se agrega un compuesto de As a un aparato productor de hidrógeno: el hidrógeno naciente reduce los compuestos arsenicales y se combina con su arsénico para dar AsH_3 , que sale del aparato mezclado con el exceso de hidrógeno: entonces la llama de hidrógeno se vuelve lívida, y cortándola con un cacho de porcelana barnizada (fragmento de cápsula o crisol de porcelana, o plato de loza) lo mancha de negro (espejo de arsénico). Así se descubren hasta mínimas cantidades de arsénico; pero no hay que olvidar que el zinc o el ácido sulfúrico empleados en la producción del hidrógeno pueden contener arsénico, y que también da manchas en la porcelana el antimonio.

b) Cuando el arsénico arde en el cloro da un líquido fumante Cl_3As (tricloruro de arsénico), soluble en poca agua, pero que con mucha agua reacciona así:



esta reacción no es completa, pues asimismo ClH y As_2O_3 reaccionan para dar Cl_3As y H_2O . La proporción en que se verifica depende del predominio de una u otras sustancias: con exceso de agua se destruirá el tricloruro \rightarrow ; con exceso de HCl se destruirá el trióxido \leftarrow .

Con el flúor, con el bromo y con el yodo reacciona el arsénico para dar F_3As , Br_3As y I_3As .

c) El arsénico y el azufre se combinan en distintas proporciones. El bisulfuro de arsénico S_2As_2 forma un mineral de color rojo llamado *rejalgar*; el S_3As_2 (trisulfuro) es otro mineral de color dorado llamado *oropimente*. Empléanse estos sulfuros como depilatorios de las pieles, y a veces con este fin se aplican al cutis preparados que los contienen: no se olvide su toxicidad.

De ellos y del sulfoarseniuro de hierro $SAsFe$ (*pirita de hierro*) se extrae el arsénico, ya por sublimación directa ($SAsFe = SFe + As$), ya tostando los sulfuros para convertirlos en óxido As_2O_3 y reduciendo éste con carbón: $As_2O_3 + 3 C = 3 CO + As_2$. También existe libre el As en algunos minerales (*arsénico nativo*).

2. Compuestos oxigenados del arsénico. a) Por combustión del arsénico en el aire se produce una substancia sólida As_2O_3 llamada trióxido de arsénico

o **anhídrido arsenioso**, que se conoce en diversas formas (vítrea, porcelánica) y comúnmente en polvo blanco, como harina. Se sublima con facilidad; disuélvese poco en el agua, no tiene sabor y **es muy venenoso**: es seguramente el veneno de que más se ha usado (para matar ratas, topos, etc.) y abusado.

α) Cuando se tuestan los sulfuros de arsénico minerales se forma SO_2 y As_2O_3 en vapor; pero al pasar la mezcla gaseosa por cámaras o largos tubos, el As_2O_3 se **condensa en harina venenosa**.

β) También existen **minerales** cuya composición corresponde a la fórmula As_2O_3 .

γ) Los vapores de As_2O_3 son **reducidos** por el carbón candente. En el fondo estrecho *o* de un tubo estirado en punta (fig. 47) póngase un poco de As_2O_3 y en el punto *c*, donde el tubo se ensancha, un pedazo de carbón; caliéntese fuertemente, y en *a* se



Fig. 47. Reducción del anhídrido arsenioso.

verá aparecer el *espejo de arsénico*.

δ) El **ácido arsenioso** correspondiente al anhídrido As_2O_3 existe en la solución acuosa de As_2O_3 . Los **arsenitos** derivan a veces del ácido ortoarsenioso AsO_2H_2 , a veces del metaarsenioso AsO_2H . Los solubles (de potasio, de sodio) precipitan con las sales de cobre el arsenito de cobre AsO_2HCu , verde (*verde de Scheele*), empleado como color verde.

Ensáyese con una solución de As_2O_3 preparada hirviendo largo tiempo 1 gramo con 50 cm^3 de agua, dejando enfriar y filtrando (compruébese de paso con papel de tornasol que el líquido es ácido); agréguese un poco de solución diluida de sulfato de cobre y una gota de solución diluida de sosa cáustica: se formará el precipitado verde de arsenito de cobre; pero con exceso de sosa se forma un arsenito doble de cobre y sodio AsO_2NaCu que se disuelve con color azul, y si la solución se hierve se precipita óxido cuproso Cu_2O rojo.

Los bellísimos **colores verdes** a base de arsénico

empleados antes en papeles pintados, tejidos, pastillas de acuarela, etc., han tenido que ser desechados por lo altamente tóxicos; en particular el verde de los papeles pintados, reducido por la fermentación del engrudo, daba el temible AsH_3 .

b) Conócese un **anhídrido arsénico** As_2O_5 sólido, derivado de un **ácido ortoarsénico** AsO_4H_3 que se puede obtener tratando el As_2O_3 con ácido nítrico concentrado; la analogía con los ácidos de fósforo es completa, pues también el AsO_4H_3 puede ser deshidratado progresivamente por el calor para dar **ácido piroarsénico** $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4$, **ácido metaarsénico** AsO_3H y por fin As_2O_5 .

Los ortoarseniatos solubles precipitan en solución neutra con nitrato de plata (precipitado rojizo) y con mezcla magnésiana (precipitado blanco). (Mezcla magnésiana = solución de Cl_2Mg y ClNH_4 ; § 27, ^{5d}).

Todos los compuestos del arsénico en solución ácida precipitan en amarillo (S_3As_2 o bien S_5As_2) si se les hace atravesar por una corriente de ácido sulfhídrico (§ 19).

3. Antimonio. Es de aspecto metálico, más azulado que la plata; frágil hasta poder pulverizarse fácilmente en un mortero. Aleado con el plomo y el estaño disminuye la plasticidad de estos metales: los caracteres de imprenta están formados de una liga o aleación de plomo y antimonio.

a) Con el hidrógeno se combina en las mismas condiciones que el arsénico para dar SbH_3 , (**estibamina**), gas tan temible como el AsH_3 . Las manchas de antimonio se producen como las de arsénico y se pueden distinguir de ellas por ser las de As solubles y las de Sb insolubles en los hipocloritos alcalinos (§ 17, ^{2a}).

b) Con el cloro da Cl_3Sb y Cl_5Sb . Este es un líquido fumante que se produce cuando el antimonio arde en exceso de cloro (§ 13, ^{2d}); el Cl_3Sb , llamado *manteca de antimonio* por su aspecto, se obtiene de igual modo si el exceso es de Sb. Un exceso de agua descompone estos cloruros. Conócense F_3Sb , Br_3Sb , I_3Sb .

c) El **sulfuro de antimonio** S_2Sb_2 (*estibina* o *antimonita*) es el más importante de los minerales de antimonio; forma largos prismas estriados de color gris, a menudo irisados y con brillo metálico; blandos como el yeso y fusibles a la llama de una bujía. De él se **extrae el antimonio** de manera análoga a como se obtiene el As de sus sulfuros.

El S_2Sb_2 se puede obtener precipitando con corriente de SH_2 una solución de Cl_3Sb : entonces se presenta como un polvo amorfo de color naranja; no obstante, calentándolo se vuelve gris y cristalino como la *estibina*; y también la *estibina*, si una vez fundida se enfría rápidamente, da una masa roja, translúcida, amorfa, que pulverizada es anaranjada.

Las soluciones de Cl_3Sb , tratadas con SH_2 , dan S_2Sb_2 rojo.

4. Compuestos oxigenados de antimonio. a) El antimonio arde en el aire (a elevada temperatura) dando **trióxido** Sb_2O_3 , sólido, blanco, insoluble. Por vía indirecta se puede obtener el compuesto SbO_3H_3 , del que el Sb_2O_3 sería el anhídrido; pero el SbO_3H_3 no tiene carácter marcadamente ácido, siendo más bien comparable a los hidróxidos metálicos (§ 34).

El compuesto $Sb(OH)_3$ pierde fácilmente agua para convertirse en *ácido metaantimonioso* SbO_2H que funcionando como ácido da con los metales alcalinos (§ 33) *metaantimonitos* muy poco estables.

Mejor se puede considerar el SbO_2H como **hidróxido de antimonilo** ($SbO - OH$, análogo a $K - OH$ y a $NH_4 - OH$, §§ 34 y 54), pues este grupo SbO , *antimonilo*, se comporta como un metal monovalente, y así da sales como el nitrato NO_3SbO , el sulfato $SO_4(SbO)_2$, etc.

b) Por oxidación del antimonio mediante el ácido nítrico concentrado resulta un **ácido ortoantimónico** SbO_4H_3 susceptible de los mismos grados de deshidratación que el ácido fosfórico y el ácido arsénico. Conócense orto, piro y metaantimoniatos.

5. Boro. El boro puede presentarse en dos formas que se habían considerado como estados alotrópicos:

a) **pulverulento, pardo, amorfo**: calentado arde en el aire con mucho brillo, combinándose con el oxígeno y con el nitrógeno.

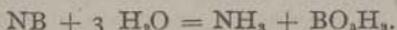
b) **cristalizado**, de color ora granate oscuro, ora amarillo, y cuando no contiene impurezas incoloro, con brillo sólo comparable al del diamante; no arde en el aire. Mas parece ser que el boro cristalizado es un boruro de aluminio B_2Al que a veces forma cristales mixtos con el carburo de aluminio Al_4C_3 .

α) El **hidruro** de boro BH_3 es poco interesante.

β) El **tricloruro** Cl_3B se produce calentando el boro amorfo en corriente de cloro; es un líquido muy volátil al que el agua descompone instantáneamente: $Cl_3B + 3 H_2O = 3 ClH + BO_2H_3$ (ácido bórico). Conócense el Br_3B y el F_3B .

γ) Quemando boro en vapores de azufre se tiene el sulfuro S_2B_2 en cristales blancos que reaccionan violentamente con el agua (como el tricloruro): $S_2B_2 + 6 H_2O = 3 SH_2 + 2 BO_2H_3$.

δ) El **nitruro** NB es un polvo blanco insoluble; calentado en corriente de vapor de agua se descompone:



También se conoce un **fosfuro** BP .

6. Compuestos oxigenados del boro. El ácido bórico BO_2H_3 abunda en los vapores que se desprenden de las grietas del suelo en Toscana; condensados los vapores en el agua, por evaporación de ésta queda el ácido bórico cristalizado en escamas nacaradas; es soluble en el agua y es arrastrado por el vapor de agua hirviendo, por lo cual no pueden concentrarse por ebullición las soluciones. Lo mismo sucede con el alcohol en las soluciones alcohólicas de ácido bórico.

Calentando el ácido bórico se deshidrata progresivamente pasando por **ácido metabórico** BO_2H , **ácido**

tetrabórico $B_4O_7H_2$ y queda por fin convertido en **anhidrido bórico** B_2O_3 .

a) El más importante de los boratos es el **bórax**, tetraborato sódico, $B_4O_7Na_2 \cdot 10 H_2O$, que se obtiene industrialmente por reacción entre el ácido bórico y la sosa CO_2Na_2 . Calentando el bórax (en una cápsula de porcelana) funde primero en su agua de cristalización (fusión acuosa), después, por evaporarse el agua, queda anhidro, sólido y esponjoso, y arrojando el calor funde otra vez en forma de líquido transparente (fusión ígnea).

b) El **anhidrido bórico** B_2O_3 es sólido, incoloro y absorbe la humedad del aire para convertirse en ácido bórico $B_2O_3 + 3 H_2O = 2 BO_3H_3$. En todas sus combinaciones el boro es trivalente, a diferencia de N, P, As, Sb, que funcionan principalmente como trivalentes y pentavalentes.

c) El **ácido bórico tiñe de verde la llama del alcohol**. Calentando en una cápsula alcohol (preferentemente metílico) con un poco de ácido bórico o con

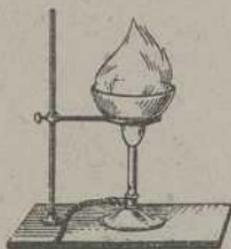


Fig. 48.
Reconocimiento del boro.

un poco de bórax y ácido sulfúrico, y encendiendo los vapores de alcohol (figura 48), el color verde de la llama delatará la presencia del boro.

d) El bórax fundido en fusión ígnea con los compuestos de diversos metales forma **boratos dobles** de colores característicos; por esto se emplea en análisis por la vía seca (como la sal de fósforo; §§ 27 y 55). Por esto también se emplea el bórax en la fusión y soldadura de los metales, para disolver las películas de óxido infusible que impedirían el íntimo contacto de las superficies metálicas.

§ 29. Carbono

1. El carbono presenta muchas variedades alotrópicas que se pueden agrupar en tres: **diamante**, **grafito** y **carbón amorfo**. En todas ellas es sólido, infusible,

insoluble en los disolventes ordinarios y combustible a mayor o menor temperatura; el producto de la combustión completa es siempre anhídrido carbónico CO_2 .

a) El **diamante** es un raro mineral constituido por carbono muy puro, cristalizado en octaedros o tetraedros regulares (a veces también rombododecaedros) con caras algo curvas. Es la más dura de las sustancias (pero muy frágil), y por esto se emplea para pulimentar las otras piedras preciosas, para cortar el vidrio y para perforar las rocas más duras. A este objeto se destinan los diamantes que por tener color muy subido y hasta negro (*carbonados*) tienen menos estima en joyería.

Los empleados como piedras preciosas se han *tallado*, desgastándolos y puliéndolos con polvo de diamante (por no existir otra sustancia más dura), dotándolos de gran número de facetas, y dándoles la forma ya de *brillantes*, ya de *rosas* (en igualdad de superficie aparente, el brillante tiene más peso que el rosa). El brillo (que en estado bruto o natural no es perceptible) se debe al gran poder refringente y dispersivo. El peso específico es 3,5. Es mal conductor del calor y de la electricidad. Para quemarlo es preciso calentarlo a muy elevada temperatura.

El país de los diamantes era la India; luego fué el Brasil, y actualmente la principal producción se debe al Sud del Africa.

b) El **grafito** es uno de los minerales más blandos, untuoso al tacto, gris negruzco, opaco y de brillo metálico; se encuentra en la mina en cristales hexagonales o en masas amorfas. Su peso específico es 2,2; es buen conductor del calor y de la electricidad. Sólo arde, como el diamante, a elevadísima temperatura.

Aplicaciones. Fabricación de lápices con mezclas de grafito y arcilla, que se calcinan una vez moldeadas y secadas. — Resistencias eléctricas de grafito. — Lubrificantes sólidos (*plombagina*). — Electrodo de grafito. — Crisoles y materiales refractarios formados ora de sólo grafito, ora de grafito y arcilla. — Colorante negro.

Hállase grafito en numerosos países; pero se produce artificialmente en gran cantidad.

c) La descomposición de las sustancias orgánicas (compuestos de carbono) por el calor deja un residuo negro de **carbón amorfo** más o menos puro y del cual se conocen tantas variedades como sustancias se pueden carbonizar y procedimientos de carbonización se pueden emplear.

1. **Carbón de azúcar.** Calientese fuertemente un poco de azúcar en un tubo de ensayo. Es el más puro de los carbonos amorfos.

2. **Carbón de madera.** Se prepara por la combustión incompleta de la madera, apilada y cubierta de tierra para impedir la abundancia de aire (fig. 49). Este carbón muestra



Fig. 49.
Carbonera en sección vertical.

la estructura de los troncos primitivos, y algunas de sus propiedades dependen de las de la madera que ha servido para su preparación; por esto se distingue y aprecia desigualmente el carbón de pino, el de encina, el de haya, el de brezo, etc. Con objeto de aprovechar los productos volátiles que en la carbonización de la madera se queman o se desprenden en forma de humo, se verifica en algunos casos

la carbonización en calderas especiales que permiten recoger aquellos productos (**destilación seca de la madera**: ensáyese en la forma representada en la figura 50; en el tubo enfriado por el agua del vaso se recoge un líquido alquitranoso de reacción ácida). El carbón de madera es

siempre impuro; cuando arde deja sus impurezas, infusibles a la temperatura de combustión, en forma de polvo gris más o menos claro (cenizas); no contiene azufre. Es notable el poder absorbente del carbón para los gases y vapores.

3. **Carbón animal.** Obtiene-se por carbonización o destilación seca de despojos animales (huesos, sangre, carne, etc.). El de huesos se llama negro animal y tiene una notable potencia absorbente para las sustancias colorantes y sales metálicas. En una vasija esmaltada mézclese carbón animal a una porción de vino tinto; caliéntese ligeramente y fíltrese (fig. 51); el vino filtrado es incoloro.

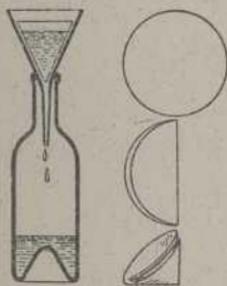


Fig. 51. Filtración.

4. **Carbón de cok.** Es el residuo de la destilación seca de la hulla (carbón mineral, carbón de piedra). Dejan también, por destilación seca, residuos semejantes los otros carbonos minerales (antracita, lignito, turba) y el petróleo (**cok de petróleo**). La destilación seca de la hulla constituye la base de la fabricación del gas del alumbrado (fig. 50). El cok deja abundantes cenizas y entre sus impurezas está el azufre.

5. **Hollín, negro de humo.** Cuando se queman sustancias muy ricas en carbono (petróleo, madera, alcanfor, resinas, alquitrán) con insuficiente acceso de aire, la llama despidе unos copos negros que se adhieren a los objetos próximos. El negro de humo constituye el principal componente de las tintas china y de imprenta.

6. **Carbón de retorta.** La bóveda de las retortas en que se somete la hulla a la destilación seca en las fábricas



Fig. 50. Destilación seca.

de gas, se cubre paulatinamente de una capa de carbón, procedente de la descomposición que sufren los productos volátiles de aquella destilación al ponerse en contacto con las paredes candentes. Esos productos, principalmente formados por *hidrocarburos* (compuestos de carbono e hidrógeno, § 58), se descomponen en carbón, depositado en la bóveda, e hidrógeno que se escapa mezclado con los hidrocarburos no descompuestos. El carbón de retorta es muy compacto, se deja aserrar y limar, y con él se construyeron los primeros carbones de arco voltaico y de pilas eléctricas. (Hoy día estos carbones se preparan artificialmente.)

2. Transformaciones alotrópicas. a) **Del carbón amorfo en grafito.** Calentando prolongadamente a elevada temperatura el carbón amorfo, se convierte en grafito.

El **filamento de las lámparas eléctricas** de incandescencia llamadas de carbón está formado por una fibra vegetal carbonizada (carbón amorfo); rómpase con cuidado una lámpara usada y se observará que el filamento se ha vuelto gris y brillante como el grafito.

En esto se funda la obtención del **grafito artificial** haciendo pasar una intensísima corriente eléctrica por una masa de carbón amorfo.

b) **Del diamante en grafito.** Mantenido mucho tiempo a elevada temperatura, también el diamante se convierte en grafito.

c) **Del carbón amorfo en diamante** (MOISSAN, 1893). El hierro fundido disuelve el carbón. Fundiendo hierro en el horno eléctrico y disolviendo en él carbón de azúcar, logró MOISSAN por brusco enfriamiento de la masa de hierro obtener cristalizado el carbón en forma de diamantes pequeñísimos.

El hierro al solidificarse aumenta de volumen (como el agua); solidificándose por brusco enfriamiento la porción exterior, queda sometida más tarde la porción interna, al solidificarse a su vez, a una presión enorme; en estas condi-

ciones cristaliza el carbono. Si no se enfriara rápidamente, el diamante se convertiría en grafito.

Para separar los diamantes del hierro, se utiliza el ácido clorhídrico, que disuelve al hierro.

3. Combinaciones del carbono con el hidrógeno.

Haciendo saltar el arco voltaico entre dos carbones en una atmósfera de hidrógeno se produce **acetileno** C_2H_2 , único compuesto de carbono e hidrógeno que se forma por síntesis directa, de los elementos.

Pero el hidrógeno y el carbono dan otras **innumerables combinaciones** ora naturales (petróleo, gases combustibles naturales), ora obtenidos artificialmente por vía indirecta. Se estudian en la Química orgánica.

4. Combinaciones del carbono con los halógenos.

El cloro forma con el carbono un líquido, Cl_4C (**tetracloruro de carbono**), que se obtiene por vía indirecta.

a) **Prepárase** haciendo burbujear cloro seco en sulfuro de carbono que contenga disuelto un poco de yodo para facilitar la reacción: $CS_2 + 6 Cl = Cl_4C + Cl_2S_2$; calentando destila primero Cl_4C más volátil que el Cl_2S_2 .

b) Es un líquido más denso y más volátil que el agua, excelente **disolvente de las grasas**; sobre otros disolventes de estas sustancias presenta la ventaja de no ser inflamable.

c) Otros compuestos halogenados del carbono se estudian en la Química orgánica.

5. Sulfuro de carbono. El azufre se combina con el carbón para dar un líquido, S_2C (**sulfuro de carbono**), más denso que el agua, muy volátil (punto de ebullición 46°) y muy inflamable (a 232°). Cuando puro es incoloro y de olor etéreo. Con el tiempo se vuelve amarillento y de olor repugnante.

Es un disolvente del yodo (§ 15,³), del azufre (§ 18,¹), del fósforo (§ 26,¹) y de las grasas. Emplease como disolvente y como insecticida.

Prepárase dejando caer azufre sobre el carbón candente contenido en una caldera o retorta de hierro.

§ 30. Productos de la combustión del carbón

1. El producto de la **combustión completa del carbono** es un gas, CO_2 , llamado **gas carbónico** o **anhídrido carbónico**, bastante soluble en el agua. El agua que lleva disuelto este gas recibe el nombre de *carbónica* o *picante* (gaseosas, sifones).

El gas carbónico no arde ni alimenta la combustión. Las llamas se apagan en un ambiente de CO_2 ; en el mismo ambiente los animales perecen por asfixia.

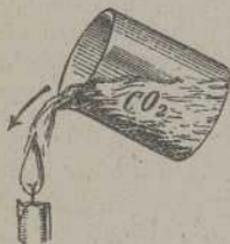


Fig. 52. La llama se apaga.

En el frasco en que ha ardido un ascua de carbón se apaga la llama de una vela. — Llénese un vaso de CO_2 en la forma representada en la figura 5 (pág. 20); en el vaso se apagarán las llamas y un ratoncito se asfixiará. — Viértase CO_2 sobre una llama, como si se vertiera agua (fig. 52); la llama se apagará.

Por su densidad, bastante mayor que la del aire, el CO_2 puede transvasarse como el agua.

2. El gas carbónico **se disuelve en el agua** en la proporción de volúmenes 1 : 1 a la temperatura ordinaria.

a) Esta proporción es **independiente de la presión**, y, por lo tanto, si la presión se rebaja a la mitad, el agua

desprende la mitad del CO_2 que tiene disuelto, ya que en virtud de la ley de Mariotte el volumen del gas se duplica.

b) Tómese una probeta llena de agua hasta la mitad y acábase de llenar de CO_2 (fig. 53); ciérrse con la palma de la mano y agítese. La probeta quedará adherida a la mano como una ventosa.

Disolución de los gases. La solubilidad de los gases aumenta con la presión y disminuye con la temperatura. La proporción volumétrica en que un gas se disuelve es independiente de la presión (ley de HENRY). — **Calentando el agua se van desprendiendo los gases que lleva disueltos, y cuando está en ebullición los expulsa todos.** — El desprendimiento del gas disuelto en un líquido cuando disminuye la presión, se acelera aumentando la superficie libre del líquido. Así, cuando en el interior de un sifón no existe bastante presión para determinar la salida del agua carbónica, agitamos la botella para facilitar el desprendimiento del gas disuelto en el agua; determinase la efervescencia del agua carbónica o del vino espumoso dejando caer en ellos una miga de pan o un terroncito de azúcar. También aumentando la superficie de contacto se acelera la disolución de los gases en los líquidos; p. ej., se facilita la preparación del agua carbónica agitando de vez en cuando el aparato.



Fig. 53. Probeta con agua y gas carbónico.

3. Liquidación del anhídrido carbónico. El gas carbónico es uno de los gases que se liquidan con más facilidad: su temperatura crítica es de 32° (sólo es posible liquidar y mantener líquido el CO_2 a menos de 32°) y su presión crítica 70 atmósferas (a la temperatura de 32° para liquidar el CO_2 es preciso someterlo a 70 atm). A la temperatura de 10° se liquida con sólo someterlo a la presión de 45 atmósferas.

a) Los sparklets para la preparación doméstica de agua carbónica contienen CO_2 líquido: por consiguiente, a la temperatura de 10° la presión en el interior de un sparklet es al menos de 45 atm. Cuando por haberse horadado el taponcito, el interior de un sparklet se pone en

comunicación con un ambiente a menor presión, el CO_2 se vaporiza rápidamente robando calor a los cuerpos que le rodean y especialmente a las paredes del mismo sparklet (enfriamiento perceptible al tacto). Esta absorción de calor en la gasificación del gas carbónico se aplica en la **fabricación de hielo** con máquinas de gas carbónico. (Análogo es el fundamento de la fabricación de hielo con máquinas de gas sulfuroso o de amoníaco.)

b) Cuando el CO_2 líquido se pone en comunicación con la atmósfera, **se solidifica instantáneamente**. La vaporización rápida de una porción determina el enfriamiento y solidificación de la porción restante.

A la presión atmosférica es imposible fundir el CO_2 sólido. Al calentarlo pasa directamente de sólido a gas, porque la tensión de CO_2 a la temperatura de fusión es superior a una atmósfera, o sea el punto de ebullición (a 1 atm) del CO_2 es inferior a su punto de fusión. El CO_2 es una substancia sublimable (§ 28,¹). El CO_2 sólido y compacto se expende con el nombre de *hielo seco*.

Liquidación de los gases. Entre los restantes gases, tienen puntos críticos próximos a la temperatura ordinaria y son, por lo tanto, fácilmente liquidables, el cloro, el amoníaco, el gas sulfuroso. En cambio, poseen puntos críticos muy bajos y son, por lo tanto, difícilmente liquidables, el oxígeno, el nitrógeno (el aire), el óxido de carbono. Antes del descubrimiento de la existencia para cada gas de una temperatura crítica (ANDREWS, 1869), los primeros se llamaban gases coercibles y los últimos gases permanentes. **Los coercibles son más solubles que los permanentes.**

Hoy día, por sucesivas compresiones y expansiones, y aplicando el principio de la contracorriente (el gas distendido, frío, al retroceder enfría al gas comprimido, y así el gas comprimido va llegando cada vez más frío al aparato de expansión), se liquidan económicamente grandes cantidades de aire (aire líquido), de las cuales por destilación se separan O y N, como por destilación se separan agua y alcohol de un vino. (Obtención industrial del oxígeno.)

4. Acido carbónico. La solución acuosa de gas carbónico presenta caracteres ácidos (sabor, acción sobre el papel de tornasol). Admítase que en ella

existe el ácido carbónico CO_2H_2 y que esta substancia, en cuanto se trata de concentrar la solución, se descompone en anhídrido CO_2 y agua: $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (analogía con SO_3 , § 20).

a) El gas carbónico, lo mismo que su solución acuosa, reacciona con la cal (experimento con el agua de cal, § 36) para producir una substancia blanca, insoluble, de composición correspondiente a la fórmula CO_2Ca (carbonato cálcico), que se puede considerar derivada de la substitución del hidrógeno del ácido carbónico por el calcio.

La misma composición tienen el mármol, la calcita (cristalizada en romboedros, que si son muy transparentes permiten observar la doble refracción; fig. 54), la creta, la caliza y otros abundantes minerales y piedras;

también abunda el carbonato de magnesio CO_2Mg (magnesita), especialmente unido al carbonato cálcico formando la dolomita.

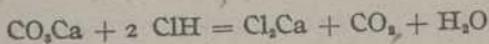


Fig. 54. Cristal de calcita muy pura (espató de Islandia).

b) Únicamente son solubles los carbonatos de K, Na, NH_4 .

c) Existen también bicarbonatos (carbonatos ácidos, p. ej., bicarbonato sódico CO_2HNa); el bicarbonato de calcio $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{Ca}$ es soluble y generalmente lo llevan disuelto todas las aguas. Por ebullición del agua el bicarbonato se descompone $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{Ca} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\text{Ca}$ y el agua se enturbia.

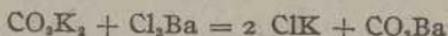
d) Todos los carbonatos, solubles e insolubles, tratados con ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico, acético, etc., dan efervescencia por desprenderse gas carbónico:



Es reacción análoga a la de descomposición de los sulfitos (§ 20,^a).

e) Las soluciones de carbonatos de sodio, potasio, amonio, precipitan en blanco con las sales solubles de cal-

cio, bario, magnesio, etc., por formarse el correspondiente carbonato insoluble:



5. Manantiales naturales de gas carbónico. El CO_2 se desprende directamente del suelo en muchos

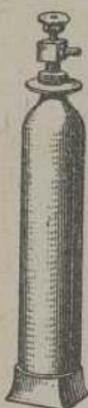


Fig. 55.
Tubo de acero
para gases com-
primidos.

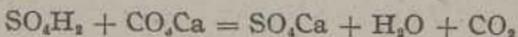
lugares, ya en seco, ya disuelto en agua. Algunos de estos manantiales se explotan industrialmente recogiendo el gas, liquidándolo por compresión y exportándolo encerrado en cilindros de acero (figura 55) o simplemente envuelto, en forma sólida (hielo seco, pág. 122).

Es famosa la **gruta del perro**, cerca de Nápoles, en la cual existe un verdadero lago de CO_2 gaseoso, de medio metro de profundidad, en el que quedan enteramente sumergidos los perros por la exigua elevación de su cabeza sobre el suelo, y presentan rápidamente síntomas de asfixia.

En Cataluña existen manantiales de CO_2 , explotados industrialmente, en Vilarroja y en San Daniel, cerca de Gerona.

6. Artificialmente se obtiene gas carbónico:

1.º Por reacción del **carbonato de cal natural** y el **ácido sulfúrico**:



Se aplica en los laboratorios el aparato representado en la figura 56. El ácido sulfúrico se emplea diluido en agua.

2.º Por la **combustión del carbón**.

3.º Por **fermentación de ciertas sustancias orgánicas**, p. ej., de la glucosa, que se convierte en alcohol y gas carbónico. Esta es la fermentación que convierte el mosto en vino (§ 64.^a).

Todos los años en las regiones vinícolas se pierden

durante la fermentación enormes cantidades de CO_2 , que se disipan en la atmósfera. El gas carbónico se acumula en los lagares por su densidad mayor que la del aire, llenándolos a rebotar y dando a veces origen a accidentes desgraciados.

7. Oxido de carbono. Cuando la cantidad de carbón ardiente está en exceso con respecto a la cantidad de oxígeno en cuyo seno se verifica la combustión, el producto de esa acción química es un gas, CO , de densidad muy aproximadamente igual a la del aire (14 veces más denso que el hidrógeno). Es muy difícilmente liquidable (punto crítico muy bajo) y muy poco soluble en el agua. **Es extremadamente tóxico:** al penetrar, aun en cantidad muy pequeña, en los pulmones, actúa como activísimo veneno.

Por ser **inodoro e incoloro** y tener la misma densidad que el aire, no es fácil darse cuenta de la existencia del CO en el ambiente de una habitación, y sin embargo basta una pequeña cantidad para causar la muerte.

Así se explican los envenenamientos por el tufo de los braseros mal encendidos, y por el CO desprendido en las estufas; el hierro candente es permeable para el óxido de carbono.

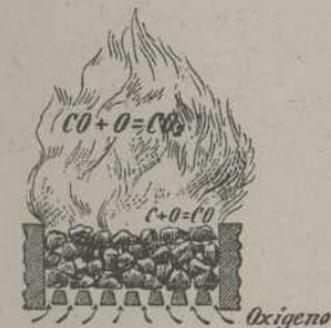


Fig. 57. Combustión del carbón.



Fig. 56. Preparación del CO_2 .

El óxido de carbono es un gas **combustible** y por esto no se produce cuando al aire libre está bien encendido el carbón.

Las llamas que da el carbón al arder deben su origen a que la combustión del carbón se verifica en dos grados: 1.^{er} grado (sin llama) $C + O = CO$; 2.^o grado (con llama) $CO + O = CO_2$ (fig. 57).

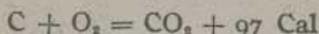
§ 31. Calor de combustión

1. Un kilogramo de carbono (carbón puro) desprende en su combustión completa 8100 Calorías, y por consiguiente la combustión completa de 1 gramo de carbón desprende 8,1 grandes Calorías.

Este valor corresponde al carbón amorfo puro; es algo menor para el grafito y todavía un poco menor para el diamante.

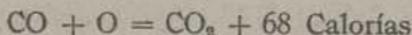
2. Siendo 12 el peso de combinación del carbono, conviene conocer el calor desarrollado por la combustión de 12 gramos de carbón: el calor desprendido en la combustión completa de 12 gramos de carbón es $12 \times 8,1 = 97$ Calorías.

a) La ecuación conocida $C + O_2 = CO_2$ expresa sólo las transformaciones materiales que acompañan a la combustión del carbón, pero no dice nada del concomitante desprendimiento de energía térmica. Mas si convenimos en aplicar aquella ecuación a los átomos-gramos y moléculas-gramos (moles § 24^a), podremos completarla de esta manera:

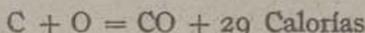


b) Esta convención de considerar moles de las diversas sustancias cuando se trata de los cambios térmicos que acompañan a la reacción química, se supone extendida a todas las ecuaciones químicas.

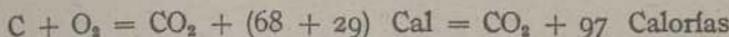
3. El mol de óxido de carbono desprende al arder 68 Calorías.



El átomo-gramo de carbono cuando arde para convertirse en óxido de carbono desprende 29 Calorías.



Sumando las dos últimas ecuaciones tendremos la ya conocida:



El calor desprendido por una cantidad determinada de carbón al arder convirtiéndose en CO, sumada a la cantidad que el óxido de carbono producido desprenderá al convertirse en CO₂, es igual a la cantidad de calor que desprendería de una vez el carbón primitivo al arder completamente para dar CO₂.

Esta ley es absolutamente general: se aplica a toda reacción química susceptible de ocurrir de una vez o por grados.

4. El calor de formación de una substancia es una constante característica.

a) El calor de formación del **anhídrido carbónico** es 97 Calorías; el del **óxido de carbono** es 29 Calorías.

b) El calor de formación del **agua** es 68,4 Calorías; el del **anhídrido sulfuroso** SO₂ es 71 Calorías.

c) Hay substancias de **calor de formación negativo** (*substancias endotérmicas* § 11,⁴ y 25,¹) p. ej., el N₂O, el NO, el Cl₂N, etc.

d) En vez de expresar los datos termoquímicos en Calorías, se expresan muy a menudo en **kilojulios (Kj)**. Para pasar de una unidad a otra recuérdese que 1 Kj = = 0,24 Cal o que 1 Cal = 4,18 Kj (1 Kj = 1 Kw-segundo).

5. Puesto que la combustión incompleta del carbón desprende sólo 29 Calorías, deberá evitarse cuidadosa-

mente que en los hogares de las calderas de vapor arda el carbón en insuficiente oxígeno. Todo mol de CO que escapa por la chimenea representa una pérdida de 68 Calorías.

En cambio, en los gasógenos, en que se trata de producir gases combustibles (para motores de gas, alumbrado, etc.), conviene que no se forme CO_2 sino CO.

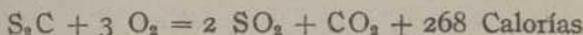
Gas de aire. Haciendo pasar por una columna de carbón incandescente contenida en un gasógeno una corriente de aire, el oxígeno, al atravesar las primeras capas de carbón, da gas carbónico $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, que es reducido cuando atraviesa las siguientes capas de carbón candente $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$: el gas formado en el gasógeno consiste en una mezcla de óxido de carbono y nitrógeno del aire; además contiene como impurezas CO_2 , vapor de agua e hidrocarburos provenientes de la destilación seca del carbón. Composición semejante tiene también el gas de los altos hornos.

Gas de agua. Dirigiendo un chorro de vapor de agua a la masa candente de carbón contenida en un gasógeno, ocurre esta reacción: $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + \text{H}_2$ con absorción de 39,4 Cal. Por esta absorción el carbón del gasógeno se enfría, y debe interrumpirse la llegada de vapor de agua e insuflar durante algún tiempo aire para volver a producir la incandescencia. Como en esta segunda fase los gases no son combustibles (y no se recogen), la producción de gas de agua en un gasógeno es intermitente, pero no estando diluida en nitrógeno la mezcla $\text{H}_2 + \text{CO}$, la potencia calorífica del gas de agua es mayor que la del gas de aire.

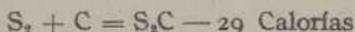
Gas mixto. Enviando al carbón candente del gasógeno aire cargado de vapor de agua, se obtiene un gas combustible, de composición mixta entre el gas de aire y el gas de agua, que se denomina *gas mixto* o *gas pobre*.

Gas de aceite. Inyectando aceite en recipientes mantenidos a elevada temperatura, se produce gas combustible, alquitrán y cok. El gas BLAU es un gas de aceite purificado que se transporta liquidado.

6. **Combustión del sulfuro de carbono** (§ 29.^o). La combustión completa de un mol de S_2C desprende 268 Calorías:



Pero siendo 97 Calorías el calor de formación de CO_2 y el de $2 SO_2 = 2 \times 71 = 142$ Calorías, el calor de formación de $2 SO_2 + CO_2$ será $97 + 142 = 239$ Calorías, y la diferencia negativa $239 - 268 = -29$ Calorías representará el calor de formación del S_2C :



Por consiguiente, el sulfuro de carbono es una **substancia endotérmica**: su calor de formación es -29 Calorías.

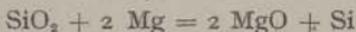
7. **Los distintos estados alotrópicos** de un elemento tienen también **distinto calor de formación**.

Por esto **no son iguales** los calores de combustión del carbón amorfo, del grafito y del diamante.

§ 32. Silicio

1. El **silicio** es un elemento tetravalente como el carbono, que en estado libre presenta escaso interés.

a) Puede obtenerse de su compuesto más abundante e importante, la **silice** o anhídrido silícico (cuarzo, cristal de roca) SiO_2 : calcinando la mezcla de su polvo con polvo de magnesio

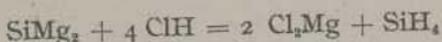


y disolviendo el óxido de magnesio en ácido clorhídrico, queda el silicio en forma de un polvo pardo, ligero, inflamable al aire.

La operación se puede hacer en un tubo de ensayo calentando una mezcla de 5 partes de SiO_2 y 4 partes de Mg y apartando el tubo del fuego una vez iniciada la candencia, que continúa por sí sola (reacción exotérmica); una vez frío trátase con ClH .

Se obtiene cristalino el Si fundiendo la variedad amorfa con zinc y disolviendo luego el Zn con ClH ; también resulta cristalino en el horno eléctrico por reducción del SiO_2 con carbón. El silicio cristalino es octaédrico, negro, brillante y muy duro.

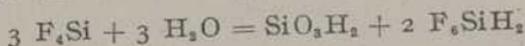
b) La combinación del silicio con el hidrógeno SiH_4 , se forma indirectamente: si en el tubo de ensayo en que se calienta la mezcla de cuarzo y magnesio con objeto de obtener el silicio se ha puesto un exceso de magnesio, se forma siliciuro de magnesio SiMg_2 , que con el ácido clorhídrico reacciona así:



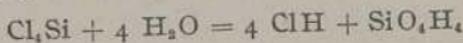
Rompiendo el tubo de ensayo dentro de una copa con ácido clorhídrico, se desprenden burbujas del gas SiH_4 , que al contacto del aire se inflaman espontáneamente (como PH_3).

Advertencia. Por ser el vidrio un compuesto de silicio (un silicato) se puede proceder así: caliéntase fuertemente en un tubo de ensayo un poco de magnesio en polvo: el magnesio arde y forma unas manchas negras de SiMg_2 en las paredes del tubo; sepárase, sacudiendo, el exceso de Mg, y una vez frío el tubo se agrega ClH , que disuelve aquellas manchas con desprendimiento de SiH_4 . La inflamabilidad del SiH_4 se debe a otro siliciuro de hidrógeno Si_2H_6 , que se produce al mismo tiempo (analogía con PH_3 ; § 26, ⁴).

c) El silicio se combina con el flúor para formar un gas de fórmula F_4Si , que da con el aire abundantes humos blancos. Prodúcese esta substancia siempre que el ácido fluorhídrico (§ 15) ataca a los compuestos de silicio (sílice, silicatos, vidrio, cristal). El gas F_4Si con el agua da ácido metasilícico SiO_2H_2 , gelatinoso y ácido fluosilícico F_2SiH_4 , que queda disuelto en el agua:



Con el cloro, el silicio forma tetracloruro Cl_4Si , líquido fumante que con el agua se transforma en ácido ortosilícico SiO_2H_2 , y ácido clorhídrico:



Con el bromo y con el yodo da Br_4Si y I_4Si , que se comportan químicamente como Cl_4Si .

Con vapores de azufre también se combina directamente el silicio (amorfo) para dar el **sulfuro** S_2Si , que con el agua da ácido silícico y SH_2 . El silicio (amorfo) se combina con el nitrógeno para dar un **nitruro** que es descompuesto por el agua.

d) Sometiendo al horno eléctrico una mezcla de arena cuarzosa (sílice SiO_2) y cok (§ 29,^{1c}), se forma el **carburo** o carburo de silicio CSi , masa negra o verdosa de densidad superior a 3, durísima, poco frágil, infusible en los hogares ordinarios, inatacable por los agentes químicos (excepto los hidratos alcalinos, § 33), de coeficiente de dilatación exiguo y de elevada conductibilidad calorífica.



Aplicaciones. Construcción de muelas para pulir y desgastar cuerpos duros. Fabricación de crisoles y ladrillos refractarios.

2. Cuando el silicio (amorfo) arde en el aire, da **anhidrido silícico** en polvo blanco, cuya composición corresponde a la fórmula SiO_2 , difícilmente fusible, insoluble, inatacable por los ácidos (menos FH). Tales son también la composición y las propiedades comunes a todas las numerosas variedades de sílice anhidra natural.

a) **Cristal de roca** o cuarzo transparente, incoloro, cristalizado en hermosos prismas hexagonales apuntados por pirámides (fig. 58); en sus caras se perciben casi siempre estrías transversales.



Fig. 58. Cristal de cuarzo.

b) El cuarzo cristalizado se presenta con frecuencia teñido de violeta (por el manganeso, § 55) y entonces recibe el nombre de *amartista*; o de amarillo por algún óxido de hierro y se denomina *falso topacio*; también existen el *cuarzo rosado* y el *cuarzo ahumado*. El color del cuarzo ahumado desaparece cuando los cristales se calientan hasta la incandescencia; por esto se admite que los cristales naturales de cuarzo se formaron por precipitación del cuarzo disuelto en agua y no por solidificación del cuarzo fundido.

c) En otras variedades, el cuarzo aparece formado por minúsculos cristales, a veces sólo perceptibles al microscopio. A este grupo corresponden la *calcedonia*, el *ágata*, el *sillex* (pedernal, piedra de chispa, piedra de molino) y el *jaspe*, que se distingue de todas las restantes variedades por ser completamente opaco: puede presentar distintos colores (rojo, verde, amarillo, negro) y está constituido por una asociación íntima de sílice y arcilla (§ 48). El jaspe negro constituye la llamada *piedra de toque*. Pero en la mayor parte de estos minerales el cuarzo se halla más o menos hidratado.

Uso de la piedra de toque. Utilízase para reconocer el grado de pureza del oro; frótase la piedra con la pieza de oro y sobre la huella dorada se pasa el tapón de la botella del ácido nítrico: si la huella no es de oro desaparece; si es de oro más o menos puro conserva más o menos su intensidad primitiva.

d) El *kieselgur* o tierra de infusorios está también formado por sílice proveniente de caparazones de foraminíferos y diatomáceas.

Aplicaciones del cuarzo:

a) La dureza del cuarzo ha sido utilizada desde las edades más remotas: en la edad de piedra construíanse de sillex hachas y cuchillos. Utilizóse durante mucho tiempo como encendedor para sacar chispas del hierro (eslabón y pedernal). El ágata entra en la construcción de balanzas de precisión (planos de ágata en los que se apoyan las cuchillas de acero) y con ella se fabrican morteros para pulverizar finamente los minerales más duros (fig. 59). También se emplea para bruñir metales.



Fig. 59. Mortero de ágata.

b) A temperatura elevadísima (soplete oxhídrico u oxiacetilénico) el cuarzo funde: así se pueden fabricar con él cápsulas, crisoles, tubos, etc., transparentes como los de vidrio, pero que resisten sin romperse a los más bruscos cambios de temperatura, por ser pequeñísimo el coeficiente de dilatación.

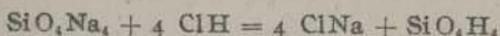
c) **Por su transparencia** y por su birrefracción el cristal de roca se utiliza en óptica. La amatista y otras variedades coloreadas se emplean en joyería.

d) El cuarzo (natural o fundido) es muy **transparente para los rayos ultravioletas**, que poseen un gran poder esterilizante. De aquí que se emplee el cuarzo en las lámparas eléctricas de arco de mercurio, especialmente destinadas a la producción de rayos ultravioletas. — Por esto también se construyen de cuarzo los prismas y lentes de los aparatos de óptica destinados al estudio de la región ultravioleta del espectro.

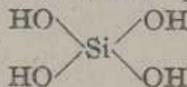
3. Ácidos silícicos.

La sílice SiO_2 se combina con el hidróxido sódico o con el carbonato sódico (sosa) a la temperatura del rojo (en crisol de hierro, a la estufa), para dar **silicato sódico** SiO_2Na_2 , de aspecto semejante al vidrio, pero que se disuelve en el agua hasta formar un líquido gomoso; de ahí el nombre de *vidrio soluble*. Esta solución se encuentra en el comercio.

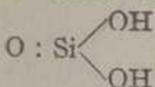
Tratando la solución de silicato sódico con ácido clorhídrico se forma ácido silícico SiO_2H_4 , blanco, gelatinoso, insoluble:



Además del **ácido ortosilícico** SiO_2H_4 , que se puede considerar constituido así



el **ácido metasilícico** SiO_3H_2 (fórmula desarrollada:



análoga a la del ácido carbónico, § 30,^a),

que se obtiene desecando al aire SiO_2H_4 . La calcinación del ácido metasilícico conduce a la formación del anhídrido SiO_2 .

Si se trata con exceso de ácido clorhídrico una solución diluida de silicato de sodio, el ácido silícico no se precipita, pues se mantiene disuelto en forma **coloide** (semejante a la cola: las sustancias coloides no atraviesan el papel pergamino; § 65) junto con la sal común y el

exceso de ácido clorhídrico disueltos en forma *cristaloide* (atravesan el papel pergamino). En esta diferencia de propiedades se funda el procedimiento de separación del $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el ClNa y exceso de ClH mediante el dializador (figura 60).

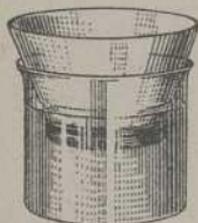
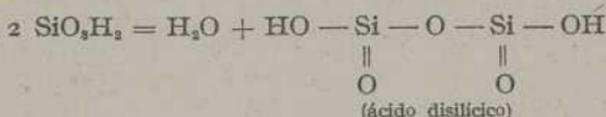


Fig. 60. Dializador.

La deshidratación del ácido metasilícico aumenta gradualmente con la temperatura, y sólo es completa a la de incandescencia. Así pueden obtenerse diversos **ácidos polisilícicos** o anhídridos parciales del ácido silícico, p. ej.,



El ácido ortosilícico está formado por $\text{SiO}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$; el ácido metasilícico por $\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$; el ácido disilícico por $2 \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$, y los ácidos polisilícicos en general por $n \text{SiO}_2, m \text{H}_2\text{O}$, siendo $2n > m$.

Son verdaderos **ácidos polisilícicos naturales** las variedades de sílice más o menos hidratada, *ópalo, ágata, calcedonia*, etc., que por calcinación desprenden 5 a 15 % de agua.

4. Silicatos. Los **silicatos** se pueden considerar como resultado de la substitución del hidrógeno de los ácidos silícicos por los metales. Gran número de silicatos existen en la corteza terrestre; algunos corresponden a los ácidos orto y metasilícicos, pero en su mayor parte corresponden a distintos **ácidos polisilícicos**.

Son muy interesantes los siguientes **silicatos naturales**:

a) Los **feldespatos** se consideran como silicatos dobles (y aun triples) de aluminio y un metal alcalino o alcalino-térreo (K, Na, Ca), o bien como sales de un ácido complejo alúminohexasilícico. En grandes masas se encuentran los feldespatos de potasio y de calcio y sodio. Las rocas feldespáticas son espontáneamente disgregadas por el agua, que

siempre lleva gas carbónico disuelto: se forma carbonato de potasio o sodio soluble y *caolín* o tierra de porcelana insoluble (silicato de aluminio, § 48).

b) Las **micas** se consideran también como silicatos múltiples de aluminio, potasio y otros metales o bien como sales de un ácido complejo alúminotrisilícico; preséntanse en láminas flexibles, inalterables al fuego; transparentes e incoloras en la *moscovita*, pardas y hasta negras, o doradas en la *biotita*.

c) **Hornblendas** y **augitas** son metasilicatos de gran número de metales, principalmente magnesio, hierro y calcio. El *asbesto* y el *amianto* son hornblendas fibrosas, muy empleadas por su flexibilidad y resistencia al fuego y a los reactivos químicos.

d) El **olivino** es un ortosilicato de magnesio y hierro. Las variedades más transparentes se emplean como piedras semifinas.

e) Los **granates** se consideran como ortosilicatos dobles de un metal divalente (Ca, Mg, Fe) y uno trivalente (Al, Cr, Fe) o bien como sales de un ácido complejo alúmino (ferro-, cromo-) trisilícico. Las variedades más transparentes se emplean en joyería.

f) Artificialmente se obtienen las **permutitas**, alúmino-silicatos porosos empleados para desendurecer el agua por substitución del calcio de sus sales por el sodio. Así la permutita (zeolita) sódica queda convertida en cálcica y se regenera por contacto con solución de cloruro sódico.

Los silicatos correspondientes a los ácidos silícicos más hidratados son fácilmente **atacables por el ácido clorhídrico**. Los otros silicatos **se atacan con ácido fluorhídrico**, o por fusión con hidróxidos o carbonatos alcalinos. A elevada temperatura son **descompuestos todos por el ácido bórico**.

Para reconocerlos se utiliza la reacción de formación del SiH_4 y su acción sobre el agua, o el ensayo con la sal de fósforo (§ 55).

Únicamente los silicatos de Na y de K son **solubles en el agua**.

CAPÍTULO V

LOS METALES

§ 33. Potasio y sodio

1. El **potasio** y el **sodio** son metales de brillo argentino, tan blandos que el sodio se corta fácilmente con un cuchillo y el potasio se aplasta entre los dedos. Oxidándose espontáneamente en contacto del aire, y para evitar ese contacto se guardan siempre en frascos de petróleo. Pero aun en este baño pierden su aspecto metálico porque se combinan con el oxígeno que el petróleo tiene disuelto. Son menos densos que el agua y más densos que el petróleo.

2. Con el agua verifican estos metales una acción química enérgica.



Fig. 61. Reacción entre el potasio y el agua.

a) Córtese un pedazo de potasio del tamaño de un guisante y déjese caer en el agua de un vaso grande (figura 61): el potasio flotará, pero en seguida tomará el aspecto de una esfera que envuelta por una llama corre con rapidez por la superficie del líquido, disminuyendo progresivamente de tamaño y desaparece al fin.

Realizado el mismo experimento con el sodio, el glóbulo de sodio no aparece envuelto espontáneamente por

una llama (fig. 62), a no ser que se le encienda aproximándole otra llama.

La llama del potasio es violeta, la del sodio amarilla.

b) La llama es debida al hidrógeno desprendido por la reacción del sodio (o potasio) y el agua. Este hidrógeno puede recogerse (§ 10).

c) Evaporando el agua con que se ha verificado el experimento, dejará un residuo seco de potasa cáustica KOH, o sosa cáustica NaOH, originadas en la reacción:

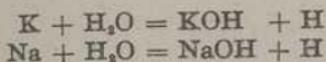


Fig. 62. Reacción entre el sodio y el agua.

Ambas reacciones son exotérmicas (el potasio y el sodio funden), pero en la del potasio se desprende más calor que en la del sodio (se enciende espontáneamente el hidrógeno de la reacción del potasio).

3. Potasa cáustica y sosa cáustica. Son sólidos blancos, fusibles a temperatura algo elevada, indiscomponibles por el calor, solubles en agua; la solución acuosa es límpida, jabonosa y corroe las sustancias orgánicas. La sosa cáustica, al aire, delicuece. Su composición corresponde, respectivamente, a las fórmulas KOH y NaOH.

a) Que la potasa y sosa cáustica contienen hidrógeno' a pesar de haberse desprendido hidrógeno en el acto de su formación mediante K o Na y H₂O, se puede comprobar mezclando potasa o sosa cáustica en polvo con limaduras de hierro y calentando la mezcla en un tubo de ensayo con tapón y tubo de desprendimiento: se desprende hidrógeno.

b) La potasa cáustica y la sosa cáustica (álcalis cáusticos) se obtienen caustificando las soluciones de potasa y sosa comunes (carbonatos de potasio y de sodio) con cal cáustica (hidróxido de calcio):



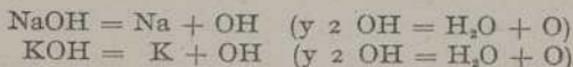
El carbonato de calcio insoluble se deja posar y se separa por filtración.

c) Los álcalis cáusticos son combinaciones de los metales alcalinos (K y Na) con el oxhidrilo OH. Estas combinaciones reciben el nombre de *hidratos* o **hidróxidos**: hidróxido potásico, hidróxido sódico.

Todos los metales dan hidróxidos, pero sólo son solubles en agua los alcalinos y algo solubles los alcalinotérreos (de Ca, Sr, Ba) y el de magnesio.

4. Obtención de los metales alcalinos. Aunque se conocen diversos procedimientos para separar estos metales de sus compuestos, hoy se obtienen casi exclusivamente por **electrólisis** de los hidróxidos o de los cloruros fundidos.

a) **Descubrimiento de los metales alcalinos.** Hasta principios del siglo XIX, únicamente se había sospechado la existencia de estos metales en los *álcalis*. DAVY los obtuvo en 1807 por electrólisis de los hidróxidos:



b) **Etimología.** El nombre de *álcali* es de origen árabe y equivale a *cenizas*; de igual manera *potasa* deriva del germánico *Pottasche* (Pott = puchero; Asche = cenizas). Partiendo, en efecto, de las cenizas de las plantas se obtienen las lejías alcalinas (colada), que por evaporación del agua dejan residuo de álcalis carbonatados (carbonato potásico), y por caustificación con cal dan álcalis cáusticos.

§ 34. Bases

1. Los álcalis, y en general los **hidróxidos metálicos** en disolución, **devuelven el color azul** o **tiñen de otro color** a las tinturas que los ácidos han enrojecido (§ 16).

a) Una tira de papel de tornasol podrá volverse alternativamente roja y azul sumergiéndola en ácido clorhídrico diluido o en solución de potasa o sosa diluidas.

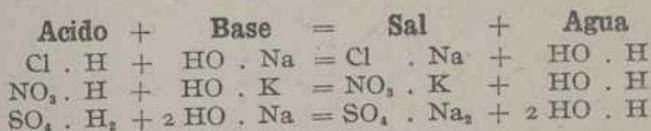
b) La tintura de violetas se vuelve roja con los ácidos; verde con los álcalis.

c) Unas gotas de solución alcohólica de fenolftaleína (1 por 1000) tiñen de rojo vivo las soluciones alcalinas y producen un ligero enturbiamiento opalino en las soluciones ácidas.

2. Reciben el nombre de bases los álcalis cáusticos y demás hidróxidos metálicos. Sus propiedades químicas son en cierto modo antagónicas con las de los ácidos.

Las soluciones básicas o alcalinas tienen sabor urente o de lejía, y no agrio como las soluciones ácidas.

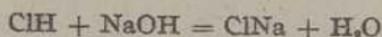
Los ácidos reaccionando con las bases forman una sal y eliminan agua:



Si se ha procurado verter el ácido sobre la base en la cantidad estrictamente necesaria para que no quede exceso de ácido ni exceso de base por reaccionar, el líquido posee **reacción neutra** (no enrojece ni azulera el tornasol) y se dice que ácido y base se han neutralizado mutuamente.

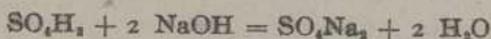
Habiendo vertido el ácido gradualmente, un momento antes de la neutralización había todavía base por descomponer, y por lo tanto el líquido presentaba todavía reacción alcalina. Una vez conseguida la neutralización, si se añaden unas gotas de ácido, éste quedará inalterado y la reacción del líquido será ácida (§ 23, 3^{er}).

3. **Acidez y basicidad.** La ecuación de neutralización de la sosa cáustica por el ácido clorhídrico:



muestra que un mol de ácido clorhídrico es exactamente neutralizado por un mol de hidróxido sódico; siendo 36,5 el peso molecular del ClH (pues Cl = 35,5 y H = 1) y 40 el peso molecular del NaOH (pues Na = 23, O = 16, H = 1), tendremos que cada 36,5 partes de ácido clorhídrico son exactamente neutralizadas por 40 partes de sosa cáustica y en particular 36,5 gramos (1 mol) de ClH es exactamente neutralizado por 40 gramos (1 mol) de NaOH.

Pero entre el **ácido sulfúrico** y el **hidróxido sódico** la reacción ocurre así:



y por lo tanto se necesitan 2 mol de hidróxido sódico para neutralizar 1 mol de ácido sulfúrico, o $\frac{1}{2}$ mol de ácido sulfúrico para neutralizar 1 mol de hidróxido sódico.

Por esto se dice que el **ácido sulfúrico** es un **ácido biácido**; en cambio, el **ácido clorhídrico** es un **ácido monoácido**.

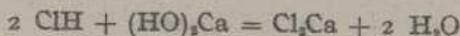
Son **ácidos monoácidos** ClH, BrH, IH, FH, ClOH, ClO₂H, NO₂H, NO₃H, PO₂H₃ (§ 27), etc.

Son **ácidos biácidos** SH₂, SO₂H₂, CO₂H₂, PO₃H₂ (§ 27), etc.

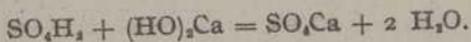
Son **ácidos triácidos** PO₃H₃, BO₃H₃, etc.

Son **ácidos tetraácidos** P₂O₇H₄, SiO₄H₄, etc.

El hidróxido potásico se comporta con respecto a los ácidos de la misma manera que el hidróxido sódico: 1 mol de KOH neutraliza a 1 mol de ClH o a $\frac{1}{2}$ mol de SO₄H₂, etc. Pero el **hidróxido cálcico** Ca (OH)₂ neutraliza al **ácido clorhídrico** de esta manera:



y, por lo tanto, para neutralizar 1 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se necesitarán 2 mol de ácido clorhídrico, o para neutralizar 1 mol de ácido clorhídrico se necesitará $\frac{1}{2}$ mol de hidróxido cálcico; y en cambio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y SO_4H_2 se neutralizarán en cantidades equimolares:



El hidróxido cálcico es una **base bibásica**; los hidróxidos potásico y sódico son **bases monobásicas**.

Bases monobásicas: NaOH , KOH , LiOH , AgOH , etc.

Bases bibásicas: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, etc.

Bases tribásicas: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, etc.

La **acidez de un ácido** se corresponde con el número de átomos de hidrógeno que contiene sustituibles por metales (§ 27). La **basicidad de una base** se corresponde con el número de oxhidrilos que contiene.

4. Equivalentes. Llámense **equivalentes** las cantidades de un ácido y de una base capaces de neutralizarse mutua y exactamente; o las cantidades de diversos ácidos o de diversas bases capaces de producir la misma neutralización.

Así, son equivalentes 1 mol de cualquier ácido monoácido o base monobásica, $\frac{1}{2}$ mol de cualquier ácido biácido o base bibásica, $\frac{1}{3}$ mol de cualquier ácido triácido, etc.

Puede establecerse una tabla de equivalentes tomando una cantidad determinada de un ácido o de una base como punto de partida; así, tomando como equivalente de la sosa cáustica un mol, y llamándolo equivalente gramo, tendremos que los equivalentes-gramos de los ácidos monoácidos y de las bases monobásicas serán iguales a los respectivos moles; los equivalentes-gramos de los ácidos biácidos y bases bibásicas serán iguales a los respectivos semimoles, etc.

Equivalentes-gramos de:

Na . OH . . .	40	gramos	(NaOH = 23 + 16 + 1 = 40)
K . OH . . .	56	»	(KOH = 39 + 16 + 1 = 56)
Cl . H . . .	36,5	»	(ClH = 35,5 + 1 = 36,5)
NO ₃ . H . . .	63	»	(NO ₃ H = 14 + 3 × 16 + 1 = 63)
SO ₄ . H ₂ . . .	49	»	(SO ₄ H ₂ = 98; $\frac{1}{2}$ 98 = 49)
Ca(OH) ₂ . . .	38	»	(Ca(OH) ₂ = 76; $\frac{1}{2}$ 76 = 38)
Al(OH) ₃ . . .	26	»	(Al(OH) ₃ = 78; $\frac{1}{3}$ 78 = 26)

5. Soluciones normales. Llámase solución normal de una substancia la de concentración igual a un equivalente-gramo por litro.

La solución normal de NaOH contiene 40 gr de NaOH por litro.

La de KOH contiene 56 gr de KOH por litro.

La de ClH contiene 36,5 gr de ClH por litro.

La de SO₄H₂ contiene 49 gr de SO₄H₂ por litro.

En general, una solución de concentración conocida se llama **solución valorada** o titulada; por lo tanto, las soluciones normales son soluciones valoradas especiales; úsanse también en análisis químico **soluciones seminormales** (medio equivalente-gramo por litro), **decinormales**, **centinormales**, etc.

6. Acidimetría y alcalimetría. *Las soluciones normales de un ácido y de una base mezcladas en volúmenes iguales se neutralizan exactamente.*

Porque volúmenes iguales de soluciones normales contienen cantidades equivalentes de substancia.

Este hecho se aplica muy a menudo en análisis químicos para **determinar la acidez o la alcalinidad** de un líquido.

Ejemplo. Para determinar la acidez de una solución de ácido sulfúrico se tomarán exactamente 100 cm³ de ella

en un vaso (fig. 63) debajo de una bureta llena de *sosa normal*. Al líquido contenido en el vaso se agregarán algunas gotas de solución alcohólica de fenolftaleína (o de tintura de tornasol) y se dejará caer líquido en el vaso, removiendo continuamente, hasta que aparezca persistentemente la coloración roja (o la azul si se ha empleado tornasol). Del número de centímetros cúbicos de sosa normal consumidos se deducirá la acidez de la solución dada.

Así, habiendo resultado necesarios 25 cm³ de sosa normal para conseguir la neutralización de los 100 cm³ de solución dada, ésta tendrá una concentración igual a $\frac{25}{100} = \frac{1}{4}$ de la normal, y contendrá por lo tanto $\frac{1}{4} \times 49 = 12,25$ gramos de H₂SO₄ por litro.

7. Los conceptos de **equivalentes**, **soluciones normales**, etc., no sólo se aplican a la neutralización de ácidos y bases, sino a toda clase de reacciones y substancias químicas.

Lo mismo sucede con el **análisis volumétrico** (análisis químico en que se hace uso de soluciones normales, o en general de soluciones valoradas).

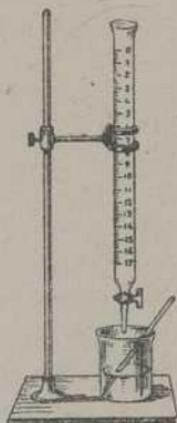
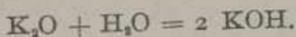


Fig. 63. Disposición para un análisis volumétrico.

§ 35. Compuestos del sodio y del potasio

1. La combustión del potasio y del sodio da origen a los respectivos **óxidos** Na₂O y K₂O, que reaccionan con el agua para dar hidróxidos NaOH y KOH:



Los óxidos son con respecto a los hidróxidos lo que los anhídridos con respecto a los ácidos.

Prepárase industrialmente el **bióxido de sodio**, substan-

cia muy oxidante (empleo de la *oxilita* en la obtención del oxígeno, § 8,¹).

2. El **cloruro sódico** es la sal común (§ 14), casi tan soluble en frío como en caliente. Cristaliza en cubos (obsérvese con una lente). Obtiénese de las aguas saladas por evaporación del líquido en las *salinas*, o por congelación (el hielo se separa sin sal) en los países fríos. No es higroscópico: la deliquescente que a veces presenta es debida a sus impurezas (especialmente Cl_2Mg).

El **cloruro potásico** ClK forma un mineral llamado *silvina*. Es muy soluble, incoloro, y de él se parte para preparar los otros compuestos potásicos. Unido al cloruro de magnesio constituye la *carnalita*, empleada como abono potásico después de haberla purgado del Cl_2Mg .

El **bromuro potásico** BrK y el **yoduro potásico** IK , muy solubles, incoloros, se emplean en medicina y en fotografía.

Los **sulfitos y bisulfitos de sodio y de potasio** (§ 20,²) se preparan por acción del gas SO_2 sobre soluciones de NaOH o KOH .

El **sulfato sódico** $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ se llama sal de Glauber, y es eflorescente por tender a perder agua de cristalización.

Hiposulfito sódico: § 22,³.

Nitratos de sodio y de potasio: § 25.

Cloratos: § 17.

Fosfatos de sodio: § 27.

Borato sódico: § 28.

Silicato sódico: § 32.

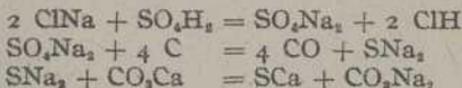
3. **Carbonatos de sodio y de potasio.** Las sales más interesantes de potasio y de sodio son los carbonatos. El **carbonato potásico** CO_3K_2 (*potasa*), soluble en agua, ávido de ella (deliquescente al aire), abunda en las cenizas de los vegetales y comunica a

ellas sus propiedades disolventes de las grasas (lejías, colada).

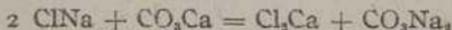
Trátase con agua una porción de ceniza de carbón de madera y fíltrese. Por concentración se obtendrá cristalizada la potasa, aunque muy impura.

El **carbonato sódico** CO_3Na_2 (*sosa, sal sosa, barrilla*) se extraía de las cenizas de ciertas plantas que crecen en terrenos salinos. Hoy día se prepara industrialmente por el procedimiento Leblanc o mejor por el de Solvay.

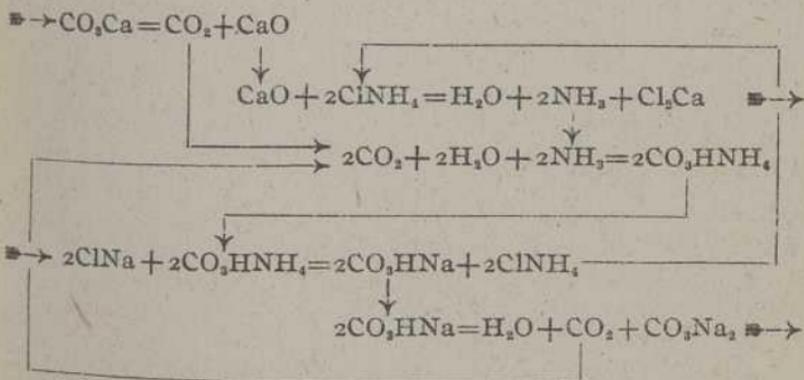
Procedimiento Leblanc. Se convierte el ClNa en SO_4Na_2 mediante ácido sulfúrico; el SO_4Na_2 se reduce, calcinándolo con carbón, a SNa_2 ; se hace reaccionar SNa_2 con carbonato cálcico:



Procedimiento Solvay. Emplease como primeras materias cloruro sódico y carbonato cálcico, y se obtiene carbonato sódico y cloruro cálcico:



mas para que se realice esta reacción interviene el cloruro amónico, y así se producen las reacciones señaladas en el siguiente gráfico:



La primera reacción es la, ya conocida, de los hornos de cal (§ 36,²).

La segunda es la de obtención del amoníaco (§ 23,⁵).

La tercera produce bicarbonato amónico por unión del NH_3 con el ácido carbónico.

La cuarta produce bicarbonato sódico por reacción entre ClNa y bicarbonato amónico.

La quinta corresponde a la descomposición del bicarbonato sódico por el calor.

Las soluciones de CO_3Na_2 tratadas con cal apagada se **caustifican** por convertirse el CO_3Na_2 en NaOH (§ 33,³).

Hiérvase con un exceso de cal apagada una solución de CO_3Na_2 (que tratada con unas gotas de un ácido, da efervescencia por desprendimiento de CO_2 , § 30,^{4d}); fíltrese: el líquido filtrado es jabonoso al tacto y no desprende CO_2 con los ácidos. En cambio, desprende CO_2 con los ácidos el polvo blanco que ha quedado en el filtro (*carbonato cálcico*).

De igual manera se convierte el **carbonato potásico** en hidróxido potásico.

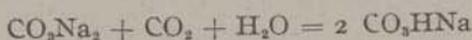
Los **crisales de sosa** que se separan de las soluciones acuosas de CO_3Na_2 corresponden a la fórmula CO_3Na_2 , 10 H_2O .



Fig. 64. Coloración de la llama.

En economía doméstica se utiliza la sosa, por su poder disolvente de las grasas, para desengrasar y lavar.

El **bicarbonato sódico** (bicarbonato de sosa) se obtiene dirigiendo una corriente de CO_2 a través de una solución de CO_3Na_2 :



4. Las **sales de sodio** dan a la llama de un mechero de Bunsen (fig. 64) un color **amarillo**; las de potasio la

vuelven **purpúrea**. Observadas con el espectroscopio las llamas así teñidas dan espectros característicos de los respectivos metales.

5. Son también **metales alcalinos**, monovalentes, y dan compuestos parecidos a los de potasio y sodio, el litio, el rubidio y el cesio.

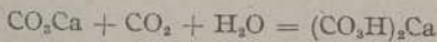
§ 36. Calcio

1. El **carbonato cálcico** CO_3Ca , mineral abundantísimo que forma diversas petrográficas (*pedra caliza, calcita, creta, mármol, etc.*, § 30), es el más importante compuesto de calcio, y constituye la primera materia para preparar todos los otros compuestos del mismo metal.



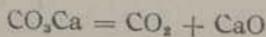
Fig. 65. Caverna con estalactitas.

El carbonato cálcico es insoluble en el agua; pero si ésta lleva en disolución CO_2 , disuelve al CO_3Ca , porque lo convierte en **bicarbonato cálcico** soluble:



En cambio, al perder CO_2 , precipita el carbonato disuelto: así se forman en las cavernas las estalactitas y estalagmitas (fig. 65), en las tuberías de agua y en las calderas de vapor incrustaciones, etc.

2. Sometido a la acción del calor en un horno de cal (fig. 66), el carbonato de calcio se convierte en cal viva u **óxido de calcio** (§ 35,¹):



Disociación. Si en vez de calentar el CO_2Ca al aire libre se practicara la operación en vasija cerrada, los productos CaO y CO_2 de la descomposición tenderían a recombinarse para regenerar el CO_2Ca primitivo. Ocurriría una lucha entre dos acciones: la disgregante del calor, tanto

más vigorosa cuanto más elevada es la temperatura, y la tendencia a unirse las substancias CaO y CO_2 separadas. A cada temperatura corresponderá un tanto por ciento de CO_2Ca descompuesto, tanto por ciento tanto mayor cuanto más elevada sea la temperatura. El fenómeno recibe el nombre de *disociación*.

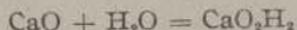


Fig. 66. Horno de cal.

Ejemplo de disociación a la temperatura ordinaria lo da la **eflorescencia** de las sales: el agua de cristalización (§ 22, 3^b) presenta cierta tendencia a separarse de la sal

(*tensión de disociación*) y se desprende en efecto si la tensión del vapor de agua en el ambiente es insuficiente para contrarrestar esta tendencia. Así en una atmósfera muy seca eflora el sulfato de cobre (sus cristales azules se vuelven superficialmente blancos y pulverulentos); el fosfato sódico $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ eflora con gran facilidad.

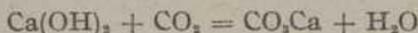
3. La cal viva CaO , en contacto del agua, se hincha primero y se disgrega después, con desarrollo de calor, convirtiéndose en cal apagada o **hidróxido cálcico** $\text{Ca}(\text{OH})_2$, blanco, pulverulento, *poco soluble* en agua y de reacción fuertemente alcalina:



Trátense con agua unos terrones de cal; ensáyese con papel de tornasol la reacción de la papilla obtenida. Al cabo de un cuarto de hora fíltrese y ensáyese con tornasol o fenolftaleína la reacción del agua límpida filtrada (agua de cal).

El hidróxido cálcico expuesto al aire absorbe el gas

carbónico de la atmósfera para formar **carbonato cálcico**:



a) Este es el origen de la costra que se forma sobre la cal apagada y de la película que se forma sobre el agua de cal expuestas al aire (§ 8, 4^b).

b) Sólase mediante un tubo a través del agua de cal (fig. 67): se producirá un enturbiamiento debido al carbonato formado por reacción entre el hidrato disuelto y el CO_2 insuflado. Si se prolonga la operación, el enturbiamiento disminuye porque el exceso de CO_2 convierte el carbonato en bicarbonato; el enturbiamiento reaparece agregando agua de cal, o hirviendo el líquido.

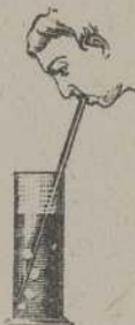
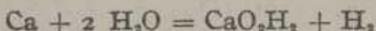


Fig. 67.
Enturbiamiento del
agua de cal.

Aplicación. La argamasa o mortero de los albañiles consiste en una pasta de cal apagada, agua y arena (sílice, § 32); en los muros el CO_2 del aire convierte a la cal en carbonato, cristalino e insoluble.

4. El metal **calcio**, parecido al potasio y al sodio, pero menos oxidable que ellos, descompone también el agua en frío; pero el metal no flota, por ser más denso que el agua; el líquido queda turbio por ser poco soluble el hidróxido formado, y la reacción es mucho más lenta:



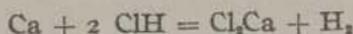
a) El **bario** y el **estroncio** son dos metales divalentes muy parecidos al calcio; sus carbonatos naturales se comportan como el de calcio, y son también análogos a la cal viva, y a la cal apagada sus óxidos e hidróxidos (**barita** y **estronciana**).

El óxido de bario calentado al rojo en contacto del aire se transforma en peróxido o bióxido BaO_2 , substancia muy oxidante (§ 12, 7).

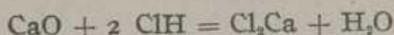
b) **Calcio, bario y estroncio** forman la familia de los metales alcalinotérreos, que se distinguen por la insolubilidad de sus carbonatos y sus sulfatos, y la poca solubilidad de sus hidróxidos. Obtiénense los metales libres por electrólisis de sus cloruros fundidos.

5. Cloruro de calcio. Por reacción del ácido clorhídrico sobre el carbonato de calcio (o el hidróxido, o el óxido, o el mismo metal) se forma cloruro de calcio Cl_2Ca :

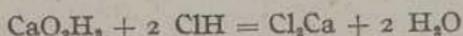
Con el metal:



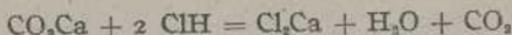
Con el óxido:



Con el hidróxido:



Con el carbonato:



No es objeto de fabricación especial, porque la industria lo obtiene en exceso como producto secundario de otras fabricaciones, p. ej. de la sosa Solvay (§ 35.^a).

a) Por evaporación de las soluciones acuosas de Cl_2Ca se separa esta sal en cristales de composición correspondiente a la fórmula $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, prismáticos hexagonales, incoloros, deliquescentes, solubilísimos. Calentados, pierden agua de cristalización, y a la temperatura de fusión la pierden completamente. El cloruro anhidro Cl_2Ca es una substancia muy empleada como desecante de gases, vitriñas, locales. La disolución de $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ produce frío, pero la de Cl_2Ca produce calor, por preponderar el desarrollo de calor de la hidratación, a la absorción de calor debida al cambio de estado.

Las soluciones concentradas de cloruro cálcico se emplean como líquidos incongelaables en las fábricas de hielo e instalaciones frigoríficas.

b) No se confunda el **cloruro de calcio** (desecante) con el **cloruro de cal** (decolorante y oxidante), compuesto de cloruro de calcio e hipoclorito de calcio ($\text{Cl}_2\text{Ca} + (\text{ClO})_2\text{Ca}$, o bien Cl_2OCa), que se obtiene por reacción del cloro con el hidróxido de calcio (§ 17.^a).

c) El **cloruro de estroncio** $\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ es muy parecido al de calcio; el **cloruro de bario** $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ no es delicuescente.

d) **Fluoruro cálcico** (§ 15).

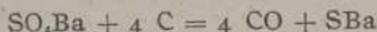
6. Sulfato de calcio. La más importante de las variedades naturales de sulfato de calcio (§ 22) es el **yeso**; pierde su agua de cristalización a una temperatura superior a 100° e inferior a 150° y resulta un *yeso cocido*, que amasado con el agua da una pasta que fragua y se endurece.

Explicase este efecto por ser más soluble en agua el yeso cocido que el hidratado, y por lo tanto el primero da con el agua una solución que cuando está saturada de yeso cocido, está sobresaturada del hidratado, y éste se separa en cristales.

Empléase el yeso en albañilería, en reproducciones de estatuas y medallas, en la fabricación de molduras, etc. El yeso cocido de la mejor calidad, en polvo, recibe el nombre de *escayola*.

Los **sulfatos de estroncio y de bario** son más insolubles que el de calcio. Esta insolubilidad permite reconocer las otras sales de estos metales (§ 43).

Calcinando estos sulfatos con carbón se obtienen los **sulfuros** correspondientes, p. ej.:



7. El nitrato de calcio se emplea como abono (§ 25) nitrogenado. Los **fosfatos de calcio** son los abonos fosfatados más usados (§ 27).

8. Sometiendo al calor del horno eléctrico una mezcla de cal y carbón se forma el **carburo de calcio** empleado en la producción de acetileno (§ 1).

Produce carburo de calcio por acción directa del metal sobre el carbón: en un hoyo practicado en un trozo de carbón de madera póngase un montoncito de virutas de calcio y enciéndanse con una llama de gas; el metal, penetrando en la masa del carbón, forma carburo, que se puede separar con un cuchillo; se le reconoce por dar acetileno al ponerse en contacto con el agua.

9. Vidrio. El silicato de sodio es soluble en agua y fácilmente fusible. El silicato de calcio es insoluble, pero casi infusible. El silicato doble de sodio y calcio

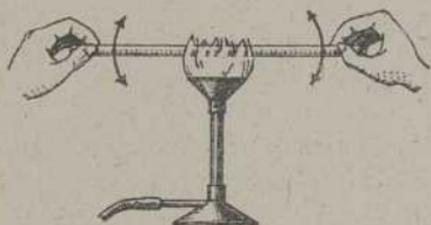


Fig. 68.
Manera de doblar un tubo de vidrio.

(vidrio) es fusible a temperatura fácil de obtener en los hornos, insoluble en agua e inatacable por la mayor parte de substancias; duro, amorfo, transparente. Su paso de sólido a líquido y de

líquido a sólido es gradual, y esto permite moldearlo, soplarlo para construir vasijas y trabajarlo (fig. 68). Estas son las preciosas propiedades del vidrio.

Obtiénese el vidrio por fusión, en grandes crisoles con abertura lateral, de una mezcla de cuarzo SiO_2 , mármol CO_3Ca y sosa CO_3Na_2 (o SO_4Na_2 y carbón). Substituyendo el sodio por el potasio resulta un vidrio menos fusible; substituyendo parte del calcio por el plomo, se obtiene el cristal; añadiendo otros diversos metales se dan al vidrio diferentes coloraciones y propiedades.

10. Los compuestos de calcio dan a la llama color naranja; los de bario dan color verde; los de estroncio dan color rojo; pero son más característicos los correspondientes espectros luminosos.

§ 37. Cristales

1. **Triturando un trozo de vidrio** se rompe con igual facilidad o dificultad en todas las direcciones; sus fragmentos presentan las más variadas formas, sin mostrar tendencia a presentar una determinada, y la sección producida por la rotura es casi siempre absolutamente curva.

Lo contrario sucede **al triturar un terrón de sal**: se rompe con preferencia en tres direcciones normales entre sí, sus fragmentos muestran tendencia a la forma cúbica, y las secciones producidas por la rotura son siempre planas (aunque por estar más o menos finamente escalonadas puedan tener a veces apariencia curva).

Las sustancias sólidas que se comportan como el vidrio reciben el nombre de **amorfas** (*sin forma*), y las que se comportan como la sal se denominan **cristalizadas** (o *cristalinas* si los cristales son muy pequeños y están entrecruzados como en el mármol).

Llámanse **cristales** los cuerpos naturalmente limitados por superficies planas, llamadas *caras* del cristal, y exfoliables en planos paralelos a las caras existentes o posibles. Constituyen el elemento de las sustancias cristalizadas o cristalinas.

La **forma cristalina** es una propiedad característica de las sustancias cristalizadas y puede servir para reconocerlas.

Así, la **sal común** cristaliza en **cubos** y nunca en romboedros; la **calcita** (§ 30) cristaliza en **romboedros** y nunca en cubos; el **cuarzo** (§ 32) cristaliza en **prismas hexagonales** apuntados por pirámides, etc.

2. No todas las sustancias cristalizadas tienen una constancia tan definida de formas como la sal común. Así, en los cristales de cuarzo (fig. 58) pueden haberse desarrollado algunas caras, en detrimento de otras, para

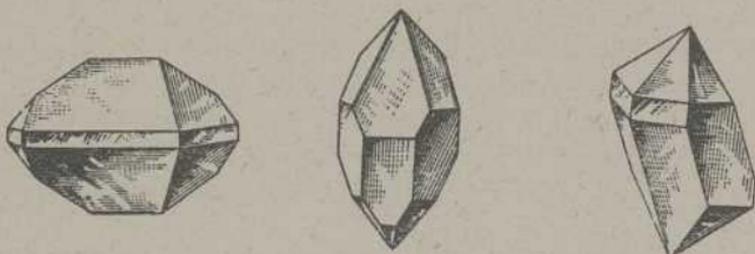


Fig. 69. Cristales de cuarzo.

dar formas como las representadas en la figura 69, que parecen sin relación con la de la figura 58. Pero la relación surge en cuanto se atiende al valor de los ángulos que forman las caras entre sí:

Ley de Steno (1669). *Los ángulos según los cuales se cortan las caras del cristal son constantes para una substancia determinada.*

El estudio de los cristales constituye el objeto de la **Cristalografía**.

3. Las múltiples formas cristalinas se pueden clasificar, atendiendo al grado de simetría, en **sistemas cristalinos**.

Los sistemas cristalinos generalmente admitidos (en el estudio elemental de la Cristalografía) y sus correspondientes formas típicas más sencillas son:

I. **Sistema regular**. Forma típica: **Cubo**.

La simetría del cubo es múltiple; tiene su mitad anterior igual a la mitad posterior (fig. 70), la mitad superior igual a la mitad inferior, la mitad derecha igual a la mitad izquierda, y además todas estas mitades son iguales entre

sí. Si se hace girar el cubo alrededor del eje AB que une los centros de dos caras opuestas, a cada cuarto de vuelta se repetirá con exactitud la posición inicial: la recta AB es eje de **simetría cuaternario**. Son también ejes de igual categoría el normal a las caras laterales y el normal a las caras anterior y posterior.

Si se hace girar el cubo alrededor de la recta CD , que une dos vértices opuestos, a cada tercio de giro se repetirá con exactitud la posición primitiva: CD es eje de **simetría ternario**. Son ejes de igual categoría todos los que unen vértices opuestos; siendo 8 el número de vértices del cubo, los ejes ternarios serán 4.

Si se hace girar el cubo alrededor de la recta EF , que une el punto medio de una arista con el punto medio de la arista opuesta, a cada mitad de vuelta se repetirá con exactitud la posición primitiva: EF es eje de **simetría binario**. Son ejes de igual categoría todos los que unen puntos medios de pares de aristas opuestas. Siendo 12 las aristas del cubo, los ejes binarios serán 6. — El sistema cúbico o regular está caracterizado por tener tres ejes cuaternarios, cuatro ternarios y seis binarios.

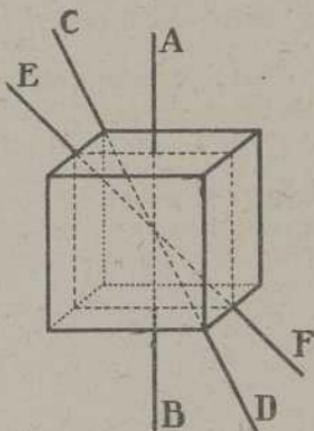


Fig. 70. Ejes del cubo.

II. Sistema cuadrático o tetragonal. Forma típica: Prisma recto de base cuadrada.

La mitad anterior del prisma recto de base cuadrada es igual a la posterior, e igual a la mitad derecha, e igual a la mitad izquierda. Y la mitad superior es igual a la mitad inferior, pero estas dos últimas no son iguales a aquellas cuatro (fig. 71). La recta AB que une los centros de las dos bases es eje de **simetría cuaternario**, pero las rectas que unen los centros de las caras laterales, y de las caras anterior y posterior no son ejes cuaternarios, sino binarios. La simetría ternaria (alrededor de las rectas que unen vértices opuestos)

tices opuestos) ha desaparecido. Y de las rectas que unen puntos medios de aristas opuestas, sólo las dos correspondientes, como CD , a aristas laterales, son ejes binarios; por lo tanto, a este sistema corresponde un eje cuaternario y cuatro ejes binarios de simetría.

III. Sistema rómbico. Forma típica: Prisma recto de base rómbica.

La mitad anterior del prisma recto de base rómbica es igual a la mitad posterior, pero distinta de la mitad derecha, que es a su vez igual a la mitad izquierda, pero distinta de la mitad superior, que a su vez es igual a la mitad

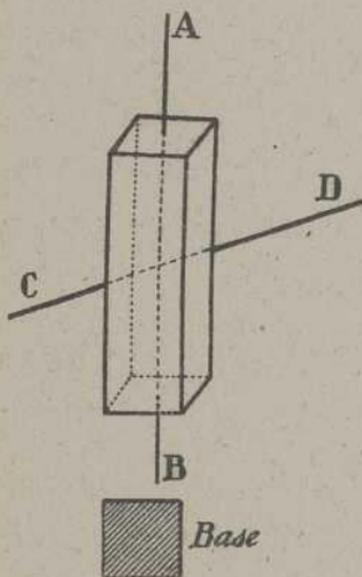


Fig. 71.

Prisma recto de base cuadrada.

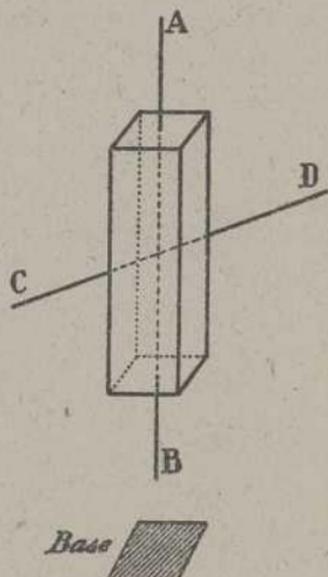


Fig. 72.

Prisma recto de base rómbica.

inferior. La recta AB (fig. 72) que une los puntos medios de las bases es un eje binario. Las dos rectas que como CD , unen los puntos medios de las aristas laterales, son asimismo ejes binarios. Caracterizan a este sistema tres ejes binarios de simetría.

IV. Sistema monoclinico o monosimétrico. Forma típica: Prisma oblicuo de base rómbica.

Sólo la mitad anterior (fig. 73) del prisma oblicuo de base rómbica es igual a la mitad posterior. Sólo resta un eje de simetría binario AB .

Advertencia. En la división de los cristales en dos mitades se ha supuesto siempre que se procedía por secciones verticales u horizontales.

V. Sistema triclinico o asimétrico. Forma típica: Prisma oblicuo de base romboidal.

En el prisma oblicuo de base romboidal (fig. 74) no hay ejes de simetría: toda la simetría queda reducida al paralelismo de las caras opuestas (o sea: hay un centro de simetría).

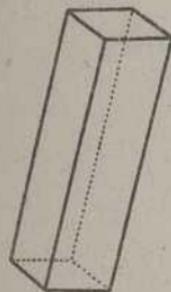


Fig. 74. Prisma oblicuo de base romboidal.

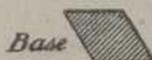
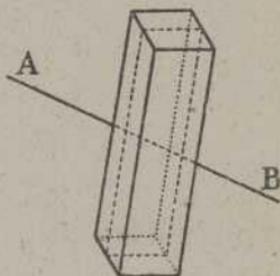


Fig. 73.

Prisma oblicuo de base rómbica.

VI. Sistema hexagonal. Forma típica: Prisma recto de base hexagonal regular.

En el prisma recto de base hexagonal regular (fig. 75) la recta AB es eje de simetría senario (se repite seis veces en un giro la posición primitiva); y las rectas como CD (que une puntos medios de aristas laterales opuestas) y como EF (que une puntos medios de caras laterales opuestas) son ejes de simetría binarios; así se tiene caracterizado el sistema hexagonal por un eje senario y seis ejes binarios de simetría.

A veces se admite otro sistema, llamado trigonal o romboédrico (forma tipo: prisma recto de base triangular equilátera) con un eje ternario y tres binarios.

Pero las formas de este sistema se pueden referir al hexagonal.

La clasificación de las formas cristalinas se puede también fundar en la existencia de **planos de simetría** (plano de simetría = plano que divide el cristal en dos mitades simétricas, o bien cuyas caras tienen orientaciones simétricas). *Ejercicio:* Señalar los planos de simetría de cada una de las formas típicas mencionadas.

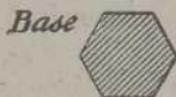
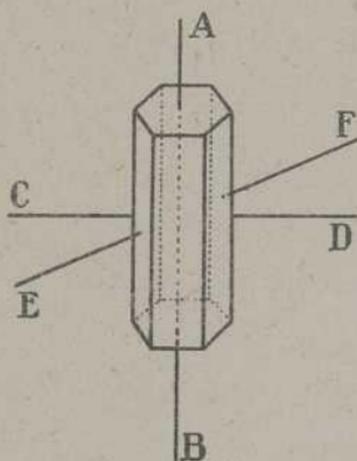


Fig. 75.

Prisma recto de base hexagonal regular.

4. De la sencilla forma típica pueden derivarse las más complicadas de un sistema, considerando que la simetría no es alterada si se procede a la modificación igual y simultánea de todo un grupo de elementos (caras, aristas o vértices).

a) Así, en el primer sistema, truncando suficientemente los ocho vértices del cubo (fig. 76) se pasa al octaedro regular (fig. 77) a través de formas intermedias o compuestas,

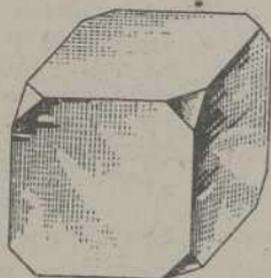


Fig. 76. Cubo con los vértices truncados.

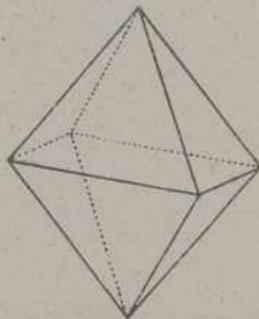


Fig. 77. Octaedro.

como la de la figura 78 (combinación del cubo, caras cuadradas, con el octaedro, caras triangulares) y la de la figura 79

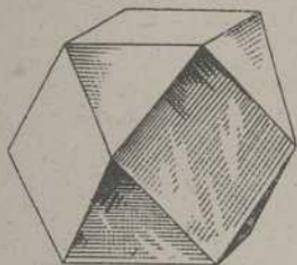


Fig. 78. Combinación del cubo con el octaedro.

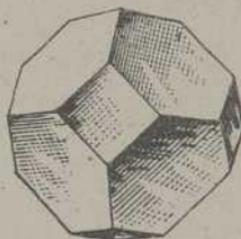


Fig. 79. Combinación del cubo con el octaedro.

(caras del cubo cuadradas, caras del octaedro hexagonales). Por truncamiento de las doce aristas se pasa al *rombodo-*

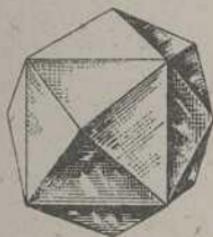


Fig. 80. Cubo piramidado.

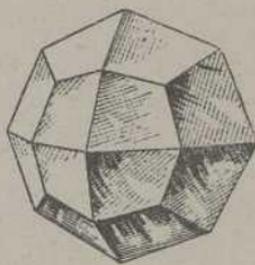


Fig. 81. Trapezoedro.

decaedro (fig. 39, pág. 68). Fácil es relacionar con el cubo el *tetraquishexaedro* o cubo piramidado (fig. 80) y con el octaedro el *trapezoedro* (fig. 81), etc.

Advertencia. Conviene, para mejor comprender estas transformaciones, cortar esas formas en madera blanda, en jabón, en barro u otra materia análoga.

b) Relacionados como el octaedro y el cubo, están, en el sistema tetragonal, el prisma tipo y el *octaedro cuadrático* que tiene triángulos isósceles por caras (fig. 82). Conócense también el *prisma ditetragonal*, el *diocaedro*, las formas compuestas con caras prismáticas y caras piramidales, etc.

c) Al lado del prisma romboidal típico del sistema rómbico puede figurar la pirámide rómbica (fig. 38, pág. 66) y sus formas compuestas. Y análogamente en los otros sistemas.

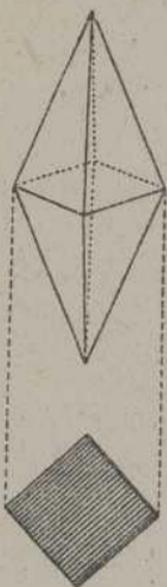


Fig. 82. Octaedro cuadrático.

5. **Hemiedría.** En los cristales que presentan caras excesivamente desarrolladas a expensas de otras, ocurre a veces que estas últimas llegan a desaparecer, quedando entonces un cuerpo de número de caras igual a la mitad de las que presenta el cristal completo. Las formas cristalinas completas se llaman **holoédricas**, y tales son todas las que llevamos citadas; las que sólo presentan la mitad de caras se denominan **hemiedricas**.

a) **Ejemplos de hemiedría.** En el sistema regular: Del octaedro se pasa al tetraedro (hágase con jabón o madera, etc.). Del cubo piramidado se pasa al dodecaedro regular (fig. 83).

En el sistema hexagonal: De la doble pirámide hexagonal se pasa al romboedro (fig. 84). La hemiedría de la doble pirámide dihexagonal conduce al escalenoedro (fig. 85).

b) La hemiedría reiterada conduce a la **tetartodría**. En general las formas incompletas se llaman **meriédricas**.

c) La combinación de formas holoédricas y hemiédricas da a veces origen a cristales que poseyendo las mismas caras y los mismos ángulos no son superponibles, y sí sólo disponibles simétricamente con respecto a un plano, como la mano derecha y la mano izquierda, o como un objeto y su imagen especular: esas formas se llaman **enantiomorfas**. Tales son las repre-

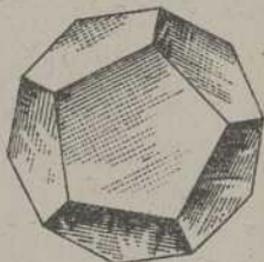


Fig. 83. Dodecaedro regular.

sentadas en la figura 86 correspondientes al sistema hexagonal.

d) Llámense **hemimorfos** los cristales desigualmente conformados en los extremos de un eje. Sólo se presenta la



Fig. 84. Romboedro.

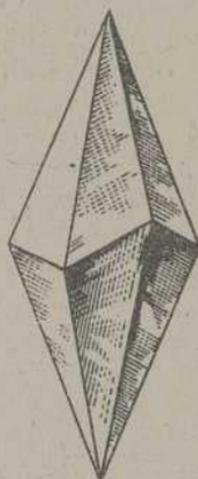


Fig. 85. Escalenoedro.

hemimorfía en los sistemas con un eje singular de simetría (sistema tetragonal: eje cuaternario; sistema rómbico: tres

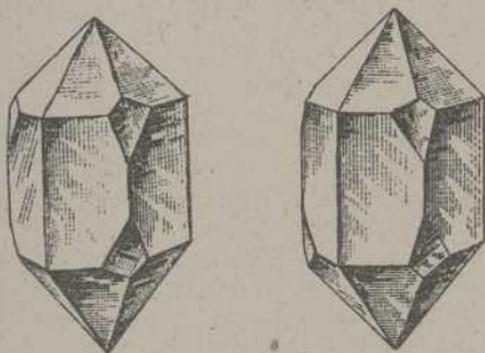


Fig. 86. Cristales enantiomorfos de cuarzo.

ejes binarios no equivalentes; sistema monoclinico: eje único; sistema hexagonal: eje senario).

La figura 87 representa un cristal monoclinico hemimórfico de azúcar.

6. Para señalar con exactitud la posición de las caras de los cristales en el espacio, se refiere a un sistema de tres ejes coordinados llamados **ejes cristalográficos**. Estos ejes podrían elegirse arbitrariamente, pero conviene que en lo posible coincidan con los de simetría, y como centro y origen de coordenadas se elige el centro del cristal.

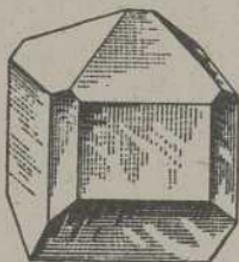


Fig. 87.
Cristal de azúcar.

Se toman como **ejes cristalográficos** en el **sistema regular** los tres ejes cuaternarios, en el **sistema tetragonal** el cuaternario y dos binarios normales entre sí, en el **sistema rómbico** los tres binarios, en el **monoclinico** el eje único de simetría y dos normales a él y no normales entre sí, paralelos a dos aristas; en el **triclínico** tres oblicuos, paralelos a tres aristas.

En el **hexagonal** conviene tomar cuatro ejes: el senario y tres binarios que formen entre sí ángulos de 120° .

La posición de una cara se fija por el valor de los segmentos (parámetros) que determina por sus intersecciones sobre los tres ejes. Llámense caras **piramidales** las que cortan a los tres ejes (3 parámetros finitos), **prismáticas** las paralelas al eje principal (2 parámetros finitos), **pinacoidales** las paralelas a dos ejes, siendo uno de ellos el principal (1 parámetro finito), **domas** las paralelas a un eje no principal (2 parámetros finitos), **bases** las paralelas a dos ejes no principales. En el cristal rómbico de olivino representado en la figura 88 se han señalado las denominaciones de diversas caras (*P_r*, prisma; *P_n*, pinacolde; *p*, pirámide; *d*, doma).

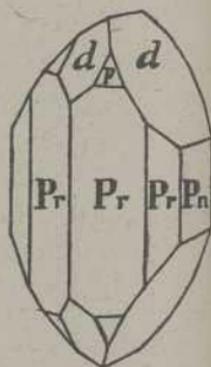


Fig. 88.
Cristal de olivino.

7. Raramente, y sólo en circunstancias especiales, se hallan cristales aislados, natural o artificialmente formados. Lo común es hallarlos **asociados**. Distínguese dos clases principales de asociación:

1.^a La **agrupación paralela**, con todos los elementos del cristal paralelos: es la más frecuente, y como agrupación paralela de pequeños cristales se pueden considerar los grandes cristales.

2.^a La **macla**, formada por dos cristales que habiendo crecido juntos (cristales gemelos) se presentan como si la mitad de un cristal único hubiese dado medio giro con res-

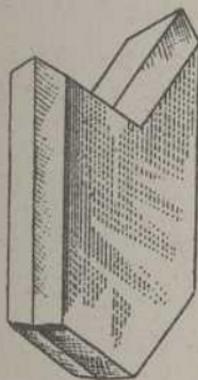


Fig. 89. Macla del yeso.

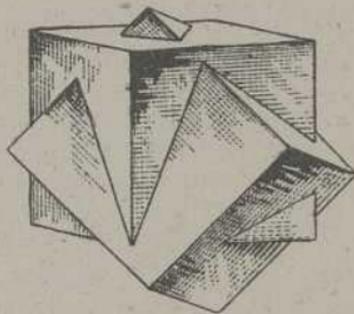


Fig. 90. Macla de la fluorita.

pecto a la otra mirad (fig. 89: macla del yeso); otras veces aparecen dos o más cristales como penetrándose (fig. 90: macla de la fluorita).

8. Se llaman sustancias **polimorfás** las que pueden cristalizar en formas correspondientes a diversos sistemas cristalinos.

Por ejemplo el azufre (§ 18), el carbonato cálcico (§ 30).

Llámanse **isomorfás** las sustancias que cristalizan en formas tan parecidas, que llegan a poder formar cristales mixtos, engrosados alternativamente con una

y otra substancia. Las substancias que se comportan así tienen constitución química análoga.

Ejemplo: CO_3Ca y CO_3Mg (calcita y magnesita).

Llámanse **seudomorfos** los cristales que por haber experimentado una alteración cristalográfica o química, presentan una forma que no corresponde a su constitución.

Ejemplos: los cristales de azufre prismático formados por pequeños octaedros (§ 18). Los del olivino convertido en serpentina (§ 38, 4^a).

9. Propiedades de los cuerpos cristalizados.

a) Una lámina de cuarzo cortada paralelamente al eje principal presenta **distintas propiedades** en las **distintas direcciones**: la resistencia a la tracción, el coeficiente de dilatación, la conductibilidad calorífica, la resistencia a los reactivos químicos, etc., son distintas en la dirección del eje y en la dirección normal al eje. Pero en el sistema regular todas las direcciones son equivalentes.

b) Los cuerpos cristalizados **al fundir** pasan bruscamente de sólidos a líquidos, sin pasar por estados pastosos intermedios (ejemplo: el hielo al convertirse en agua). Los cuerpos amorfos funden gradualmente pasando por todos los estados pastosos comprendidos entre el sólido y el líquido. En virtud de esta continuidad entre los dos estados, de la homogeneidad en todas direcciones y de la carencia de forma determinada, se pueden considerar los cuerpos amorfos como líquidos de fluidez casi nula o de rozamiento interno casi infinito.

c) Propiedades ópticas dependientes de la forma cristalina: **doble refracción** (no la presentan los cristales del sistema regular); **polarización rotatoria** (las dos formas enantiomorfas del cuarzo se distinguen ópticamente por ser una dextrógira y otra levógira con respecto al plano de polarización de la luz).

10. Cristalización. Las substancias se obtienen cristalizadas por disolución, por fusión y por sublimación.

a) Preparando una solución de nitrato potásico o de sulfato de cobre, saturada en caliente, y dejando enfriar, el líquido abandonará la sal que en frío no puede mantener disuelta (§ 17.^o); los cristales serán pequeños si el enfriamiento es rápido y el líquido se mantiene en agitación. De aquí las condiciones tradicionales para obtener grandes cristales: espacio, tiempo y reposo. Pero un lento movimiento del líquido es favorable a la formación de grandes cristales.

Análogamente se obtienen cristales por fusión (por ejemplo cristales de azufre, § 18) y por sublimación (por ejemplo cristales de yodo, § 15).

Advertencia. Cuando la substancia no es más soluble en caliente que en frío, la separación de cristales de su solución no puede ser motivada por enfriamiento, sino por evaporación más o menos lenta del disolvente.

b) En muchos casos no basta haber alcanzado el punto de saturación de la solución o el punto de fusión de la substancia fundida, para que la prosecución del enfriamiento forme cristales, sino que es preciso además inseminar el líquido con algún cristal, por pequeño que sea, de la misma substancia u otra isomorfa.

Fúndase hiposulfito de sosa (§ 22.^o) en un tubo de ensayo o en un frasco (funde muy fácilmente, hasta al baño maría) y cuando esté enteramente fundido déjese enfriar: el líquido quedará sobrefundido (o sobresaturado); pero dejando caer en él un cristalito de hiposulfito, ocurrirá la cristalización con notable rapidez y perceptible desarrollo de calor (calor latente de fusión).

c) Un cristal en el seno de una solución saturada se va nutriendo de ella conforme ella tiende a concentrarse por espontánea evaporación o por enfriamiento. Si en el cristal se ha tallado artificialmente alguna nueva cara, durante el engorde se va corrigiendo la mutilación, hasta quedar con el tiempo del todo cicatrizada.

Teoría de la formación de cristales. Se había tratado de explicar la formación de cristales mediante el siguiente principio: *La figura cristalina es la que a igualdad de masa presenta un mínimo en la energía superficial* (CURIE, 1885).

A partir de los trabajos de LAUE (1912), la difracción de los rayos Roentgen por los cristales ha revelado la realidad de las redes cristalinas (antes sólo hipotéticas) y así actualmente se considera la figura cristalina como derivada de la constitución molecular y atómica (§ 6,º y final del § 56).

§ 38. Magnesio

1. El **magnesio** es un metal ligero (p. esp. 1,75) que funde a 800º y se halla en el comercio en forma de cinta, de alambre y de polvo. Su color es blanco argentino; se conserva bien al aire y arde con llama blanquísima, que emite abundantes rayos violetas y ultravioletas: de aquí su empleo en fotografía. Mezclado el polvo con oxidantes da las pólvoras fotográficas.

El producto de la combustión es un polvo blanco constituido por óxido de magnesio MgO , que es insoluble, pero reacciona lentamente con el agua para dar $Mg(OH)_2$ y comunicarle reacción básica.

A pesar de ser la temperatura de combustión del magnesio muy elevada, el óxido obtenido no presenta síntoma alguno de fusión, pues es una de las sustancias más refractarias que se conocen.

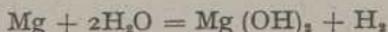
a) **Quémese un pedazo de cinta** o alambre de magnesio, y póngase en contacto la ceniza con un papel de tornasol humedecido. Trátese la misma ceniza con HCl , fíltrese, y consérvese la solución (de Cl_2Mg).

Advertencia. El experimento con el papel de tornasol no es concluyente, porque además de MgO se forma nitruro de magnesio N_2Mg_3 , que con el agua da NH_3 (§ 8), de reacción básica. Pero el MgO preparado en otra forma

(p. ej. calcinación del carbonato, como el óxido de calcio) que excluya la presencia del nitruro, también da al agua reacción básica.

b) Prepárese, *en pequeña cantidad*, una mezcla de magnesio en polvo con clorato potásico en polvo. Enciéndase un montoncito *con precaución* (lo mejor es emplear como mecha un papel impregnado de solución de NO_3K y dejado secar).

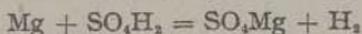
2. El magnesio **no reacciona con el agua fría** como los metales alcalinos (K, Na) y alcalinotérreos (Ca). Pero descompone al agua hirviente con desprendimiento de H:



y es sobre todo **enérgica la reacción entre el magnesio y el vapor de agua**. El hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es blanco, insoluble, y por calcinación se convierte en óxido.

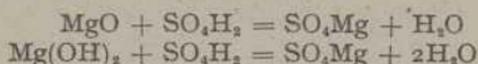
Conduciendo vapor de agua a un tubo de vidrio que contenga magnesio en polvo y calentando el magnesio, cuando alcanza la temperatura del rojo sombra la candencia prosigue por sí sola (arde el metal en el vapor de agua) y en el extremo del tubo puede encenderse el hidrógeno que se desprende.

3. **Con todos los ácidos diluidos** el magnesio desprende hidrógeno y forma las correspondientes sales:



a) Como algunos metales (p. ej. Cu, Hg) no desprenden el hidrógeno de los ácidos diluidos, y otros, en cambio (p. ej. Na, Ca), lo desprenden también del agua, la propiedad del magnesio de desprender en frío el hidrógeno de los ácidos y no el del agua se ha utilizado para **definir los ácidos**.

b) El óxido y el hidróxido de magnesio reaccionan con los ácidos de la manera conocida:



4. **Salas de magnesio.** a) El **cloruro** Cl_2Mg se encuentra naturalmente unido al cloruro potásico en los yacimientos de sales potásicas formando la *carنالita* (§ 33) cuya composición corresponde a la fórmula $\text{ClK} \cdot \text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El cloruro magnésico es muy soluble, delicuescente. Constituye un abundante subproducto de la obtención del ClK.

Delicuescencia. Llámase delicuescentes las sustancias sólidas que absorbiendo la humedad de la atmósfera se humedecen y licúan; tales son el cloruro de calcio (§ 36,⁵), el cloruro de magnesio, el nitrato de cobre (§ 25,^{4a}), etc. Interpretase la delicuescencia como un efecto de la diferencia entre las presiones de vapor de la solución y del disolvente.

La cal viva, que absorbe el agua de la atmósfera para convertirse en hidróxido cálcico, *no es delicuescente*.

b) El **sulfato** SO_4Mg existe naturalmente cristalizado con diverso número. (1 a 12) de H_2O , generalmente con 7, en cristales rómbicos. Es muy soluble y amargo. Contienenlo disuelto las aguas purgantes. Como mineral se llama *epsomita* o *kieserita* ($\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Se le dan también los nombres de *sal de La Higuera*, *sal de Calatayud*, *sal amarga*, etc.)

Cuando está cristalizado con 7 H_2O es isomorfo con los sulfatos ferroso, de níquel, de zinc, de cobalto, cristalizados también con 7 H_2O . Los cristales mixtos que forma con los sulfatos de hierro y cobalto son rómbicos o monoclinicos, según prepondere una u otra sal (**isodimorfismo**).

El mineral llamado *schonita* es $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

c) El **carbonato** CO_3Mg , insoluble, forma el mineral llamado *magnesita*, isomorfo de la calcita (§§ 30 y 37). Unido al CO_3Ca constituye la roca llamada *dolo-*

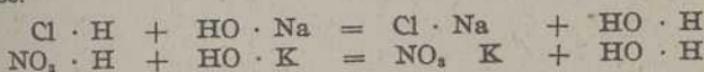
mita. La magnesita es más dura que la calcita, y el ClH la ataca menos rápidamente. Por calcinación, el CO_2Mg da MgO (se descompone más fácilmente que CO_2Ca).

Por la ligerísima solubilidad y la alcalinidad del hidróxido, por la insolubilidad del carbonato, el magnesio se asemeja a los metales alcalinotérreos; podría decirse que el magnesio (= 24) es al calcio (= 40) lo que el sodio (= 23) es al potasio (= 39; pág. 14). Pero se distingue de Ca, Ba y Sr por la solubilidad del sulfato.

Siendo insoluble el CO_2Mg , se precipita al mezclar una solución de una sal de magnesio (cloruro, sulfato) con una solución de un carbonato soluble (alcalino). Pero nunca la composición del precipitado corresponde a la del carbonato neutro, sino a la de un carbonato básico o hidrocarbonato $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{CO}_2\text{Mg} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

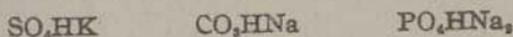
De todos modos, la calcinación de este precipitado (*magnesia alba*) conduce a la producción del óxido (*magnesia calcinada*, *magnesia usta*), como si se partiera del carbonato neutro.

Sales básicas. En la reacción entre un ácido y una base:



se pueden considerar derivadas las sales de la sustitución del hidrógeno del ácido por el metal de la base; o bien de la sustitución del oxhidrilo OH de la base por el halógeno o el residuo halogénico del ácido.

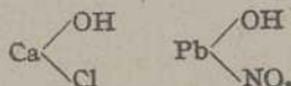
Cuando se trata de un ácido biácido (en general poliácido) y quedan hidrógenos por substituir por el metal, se tienen las sales ácidas (§ 20,²):



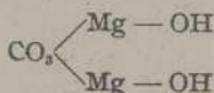
Cuando se trata de una base polibásica y quedan oxhidrilos por substituir, se tienen las sales básicas:



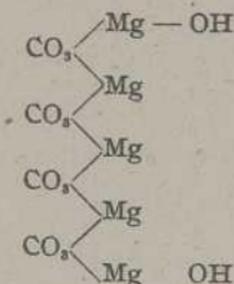
cuyas respectivas fórmulas de constitución son las siguientes:



También dan sales básicas los ácidos biácidos y las bases bibásicas; p. ej., CO_2H_2 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pueden dar el carbonato básico:



o éste de fórmula más complicada:



La primera resulta equivalente a $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3\text{Mg}$, y la segunda a $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{CO}_3\text{Mg}$.

Cemento de magnesia. Una papilla formada con magnesia débilmente calcinada y una solución concentrada de cloruro magnésico, fragua como el yeso y el cemento y se endurece en poco tiempo; llámase cemento de magnesio o *cemento Sorel*, pero no resiste tanto como los cementos a la acción del agua. El endurecimiento es quizá debido a la formación de un cloruro básico insoluble. Usase como aglomerante del aserrín de madera, harina de corcho, tierra de infusorios (§ 32,^a), arena, y sirve especialmente para pavimentos.

d) Son **silicatos** naturales (§ 32) de **magnesio**, a veces junto con otros metales, el *talco* (jabón de sastrero, polvo de guantes), que es muy blando y untuoso al tacto, y tizna; la *esteatita*, que se endurece al aire y por ser infusible se usa en los mecheros de gas; la *espuma de mar*, empleada en las boquillas para los cigarros; la *serpentina* (con hierro), que se presenta algunas veces en forma fibrosa, pero es abundantísima en forma de piedra compacta de color verde oscuro con manchas que se han comparado a las de la piel de las culebras y constituye una hermosa piedra de decoración; es un mineral derivado de los cambios químicos

que en la corteza terrestre experimentan otros minerales y principalmente el *olivino*; éste presenta generalmente color verde oliva, cristaliza en el sistema rómbico (fig. 88) y por hidratación se convierte en serpentina. Encuéntranse cristales de olivino invadidos por una red de serpentina cuyo progreso determina la conversión del cristal primitivo de olivino en el seudomorfo de serpentina (§ 37,^a); así deben de haberse formado en la superficie del globo las montañas de serpentina a expensas del olivino primitivo (esas transformaciones mineralógicas se designan con el nombre de *epigenesis*; ejemplo vulgar de ellas es el enmohecimiento de los objetos de hierro a la intemperie). El *anfíbol blanco* o *tremolita* es un silicato doble de calcio y magnesio, de estructura fibrosa; variedades suyas son los *asbestos* y *amiantos*, empleados por su inalterabilidad por el calor, flexibilidad, etc.

5. El sabor amargo de las sales solubles y la infusibilidad del óxido, pueden servir para **reconocer** a los compuestos del magnesio. No dan color a la llama. Es característica la precipitación del fosfato amónico magnésico (§ 27).

Las soluciones alcalinas (NaOH, KOH) con las sales de magnesio precipitan $Mg(OH)_2$, insoluble en exceso de reactivo. En cambio, el precipitado de hidróxido magnésico es soluble en las soluciones de amoníaco o de sales amónicas.

6. El magnesio se obtiene en la industria por electrólisis del cloruro fundido, o mejor de la carnalita.

§ 39. Zinc

1. El zinc es un metal azulado de peso específico 7,2. A la temperatura ordinaria es poco dúctil; entre 100 y 150° se puede laminar y estirar en alambres; a 300° es tan frágil que se puede pulverizar a martillazos.

Caléntese zinc en un tubo de ensayo hasta fundirlo. En una oquedad practicada en un trozo de carbón vegetal (preferentemente de pino) colóquese un trocito de zinc y diríjasele el dardo del soplete (fig. 91 y § 55).

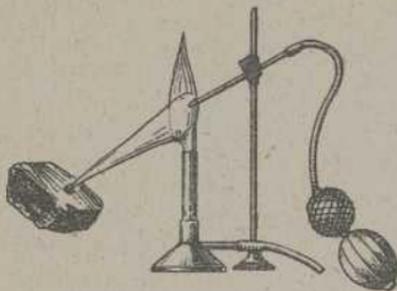


Fig. 91. Al soplete, sobre carbón...

El zinc funde a 420° y hierve a 930° ; calentado en contacto del aire a temperatura próxima a la de ebullición, arde con llama azul, y el producto de la combustión se condensa en

copos blancos (lana filosófica); el polvo de óxido ZnO es amarillo en caliente y blanco en frío.

El óxido no se disuelve en agua ni reacciona con ella; por este lado, el zinc se aproxima a los metales térreos (Al). El hidróxido se obtiene por vía indirecta.

Del zinc fundido a elevada temperatura se obtiene la granalla de zinc vertiéndolo en delgado chorro en el agua fría.

2. A la intemperie pierde el zinc su brillo metálico por cubrirse de una costra de hidrocarbonato (mejor carbonato básico, § 38). Pero la alteración es sólo superficial. De aquí el empleo del zinc en cañerías, techumbres, etc., y hasta para revestir el hierro con objeto de preservarlo del enmohecimiento.

a) Llámase **hierro galvanizado** el hierro revestido de zinc por inmersión en un baño de zinc fundido.

b) Siendo bastante **venenosas** las sales de zinc, tanto este metal como el hierro galvanizado deben ser proscritos de los usos culinarios y de todo contacto con sustancias alimenticias.

c) En los empleos del zinc a la intemperie debe también evitarse el contacto del zinc con otros metales (hierro y especialmente cobre); pues al humedecerse el contacto de los dos metales se formaría un par voltaico y el zinc sería corroído. Este peligro de corrosión es general entre metales, y tanto mayor cuanto más separados se hallan en la serie de tensión electrolítica: Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Pt.

3. Por su tendencia a combinarse con el oxígeno se emplea el zinc como reductor en metalurgia, especialmente en forma de polvo de zinc, obtenido por condensación de los vapores de zinc, análogamente a como se obtiene flor de azufre por condensación de los vapores de azufre.

El polvo de zinc se emplea también en la pintura al óleo como color gris (gris de zinc).

4. El zinc con respecto al agua se comporta como el magnesio (§ 38).

Atácanle todos los ácidos diluidos (algo menos fácilmente que al magnesio) con desprendimiento de hidrógeno (§ 10, ^{1c}).

También le atacan con desprendimiento de hidrógeno las soluciones alcalinas en caliente: $Zn + 2 NaOH = Zn(ONa)_2 + H_2$.

5. **Compuestos de zinc.** El óxido, el hidróxido y el carbonato son insolubles. A diferencia de los metales alcalinotérreos y del magnesio, también es insoluble el sulfuro. Pero este sulfuro obtenido artificialmente es blanco, y son de color subido (generalmente negro) los demás sulfuros insolubles.

a) El óxido ZnO se obtiene por combustión del zinc o por tostación de sus minerales. Usase en pintura como color blanco (*blanco de zinc*), que tiene sobre el albayalde (blanco de plomo, § 45) la ventaja de no ser venenoso ni ennegrecerse por las emanaciones sulfhídricas.

b) El **hidróxido** blanco se precipita de las soluciones de las sales solubles de zinc, tratándolas con sosa cáustica o amoníaco. Pero el precipitado es soluble en un exceso tanto de uno como de otro reactivo: $Zn(OH)_2 + 2 NaOH = Zn(ONa)_2 + 2 H_2O$. Así el hidróxido de zinc se comporta como un ácido respecto a los hidróxidos alcalinos.

c) El **cloruro** Cl_2Zn , fácil de obtener disolviendo el metal en ácido clorhídrico, es muy soluble en agua, incoloro, y se emplea para la conservación de la madera (impregnándola) y de otras materias putrescibles, pues es un buen desinfectante, y forma con la albúmina un compuesto insoluble. A elevada temperatura disuelve los óxidos metálicos, y por esto su solución se emplea como agua de soldar (§ 28, 6^{ca}).

d) El **sulfato**, soluble, incoloro, por concentración y enfriamiento de sus soluciones da cristales de fórmula $SO_4Zn \cdot 7 H_2O$, isomorfos con los del sulfato de hierro (§ 37, 9).

e) El **sulfuro** SZn , blanco, insoluble, se obtiene precipitado por la acción del SH_2 , o mejor de los sulfuros solubles, sobre las soluciones de sales de zinc. Si el sulfuro soluble con que se precipita el de zinc en una solución de sulfato de zinc es el sulfuro de bario (§ 36, 9), se forma una mezcla de dos sustancias blancas insolubles: $SO_4Zn + SBa = SO_4Ba + SZn$, mezcla que convenientemente tratada y molida forma el *litopón* empleado como color blanco.

f) El **carbonato de zinc** se obtiene precipitando las soluciones de las sales de zinc con un carbonato alcalino soluble. Pero aquí también, como en el caso del carbonato magnésico, no precipita el carbonato neutro, sino carbonatos básicos.

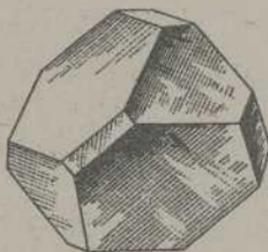


Fig. 92. Cristal de blenda.

6. **Minerales de zinc.** a) El sulfuro natural forma el mineral llamado *blenda*, que aparece teñido de diversos colores y a veces transparente.

La blenda negra contiene sulfuro ferroso, es muy brillante, de p. esp. 4 y cristaliza en el sistema regular (fig. 92; fig. 39, pág. 68). Oxidase espontá-

neamente y queda convertida en sulfato o carbonato de zinc. Por tostación da el óxido: $SZn + 3 O = SO_2 + ZnO$.

b) El carbonato natural forma la *smithsonita* CO_3Zn , llamada a veces *calamina*.

Cristaliza en el sistema hexagonal, pero son raros los buenos cristales. Preséntase con diversos aspectos y coloraciones.

c) El silicato natural o *calamina* $SiO_4Zn_2 \cdot 2 H_2O$ se presenta en cristales del sistema rómbico, a menudo hemimorfos (figura 93).

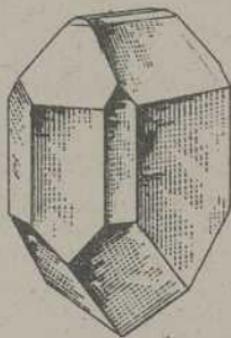
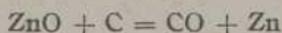


Fig. 93.
Cristal de calamina.

7. **Obtención del zinc.** Transformados en óxido de zinc los minerales (por tostación, combustión, calcinación) se mezclan con carbón, y se someten a la acción del calor fuera del contacto del aire, para que el zinc liberado destile:

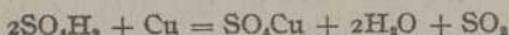


§ 40. Cobre

1. **El cobre** es un metal rojo, dúctil, de peso específico 8,8 y punto de fusión 1057° . Calentado al aire se cubre, como el hierro, de una cascarilla negruzca de óxido; a la intemperie se forma sobre el cobre una capa verde de carbonatos básicos llamada *pátina*.

En los ambientes de las ciudades industriales no se cubren de pátina las estatuas de bronce por evitarlo la acción disolvente de los gases ácidos (especialmente sulfuroso) arrojados por las chimeneas.

2. El cobre no descompone al agua, ni desaloja el hidrógeno de los ácidos diluïdos. **Atácale en caliente el ácido sulfúrico concentrado** (§ 20,¹):



El líquido resulta teñido de azul por ser éste el color de todas las sales de cobre. Por concentración se puede obtener cristalizado el sulfato.

3. **El cobre se disuelve en el ácido nítrico** (§ 25,^{1b}):



Concéntrase suficientemente el líquido azul resultante de esta acción para que al dejarlo enfriar cristalice el

nitrato de cobre. Calentado éste fuertemente desprenderá más compuestos oxigenados del nitrógeno y quedará convertido en óxido de cobre, CuO , negro, pulverulento.

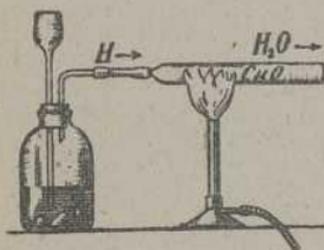


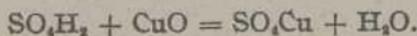
Fig. 94.
Reducción del óxido de cobre.

El **óxido de cobre** calentado en corriente de hidrógeno o de gas del alumbrado (figura 94), es reducido a cobre metálico pulverulento.

El **cobre en polvo** encendido en un punto arde sin llama, y se convierte en óxido.

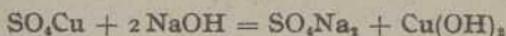
4. El **óxido de cobre** es insoluble, no ejerce acción alguna sobre el agua (como el de zinc). El hidróxido se obtiene por vía indirecta.

a) El óxido de cobre (como ZnO , MgO , CaO , etc.) es soluble en los ácidos diluïdos:

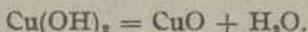


b) El **hidróxido de cobre** es verde, insoluble, y se forma tratando una solución de una sal de cobre (p. ej. sulfato)

con una solución de hidróxido sódico o hidróxido potásico, o aun con lechada de cal

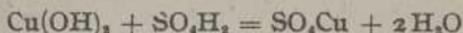


Este precipitado, recogido por filtración y lavado, si se calienta se ennegrece por convertirse en óxido:



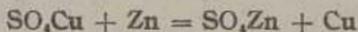
El mismo ennegrecimiento por deshidratación aparece hirviendo el líquido con el precipitado verde; pero entonces es preciso que exista en el mismo líquido un exceso (por pequeño que sea) de precipitante (hidróxido alcalino).

c) El hidróxido de cobre es **soluble**, como el óxido, en los **ácidos diluidos**:



y también es **soluble en el amoníaco**, con el que da un líquido de un hermoso e intenso color azul. Por esto, teniendo el amoníaco propiedades alcalinas (álcali volátil), si se añade amoníaco a una solución de una sal de cobre, las primeras gotas dan el precipitado de hidróxido de cobre, pero en cuanto hay exceso de amoníaco aparece el líquido límpido azul.

5. El cobre no es capaz de eliminar al hidrógeno de los ácidos diluidos; el zinc es capaz de ello. El zinc elimina también al cobre de las soluciones de sus sales:



Sumérjense recortes de zinc en una solución de sulfato de cobre: se precipitará el cobre en grumos rojos y el líquido perderá el color azul.

También el hierro precipita al cobre: una lámina de hierro introducida en una solución de SO_4Cu se cubre de una capa de cobre.

6. Compuestos de cobre. El cobre da dos clases de compuestos: en unos entra con átomo monovalente y se

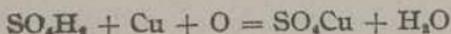
llaman **cuprosos**; en otros con átomo divalente y se llaman **cúpricos**. Las sales cuprosas tienen menos importancia práctica que las cúpricas.

a) Al **óxido cúprico** CuO negro corresponde un **óxido cuproso** Cu_2O rojo, que se obtiene reduciendo las sales de cobre en condiciones especiales (§ 64,^{2b}).

b) El **hidróxido cúprico** verdoso $\text{Cu}(\text{OH})_2$, constituye la substancia activa del *caldo bordelés* empleado en aspersiones o pulverizaciones contra el mildiu de las vides, por la acción anticriptogámica de los compuestos de cobre; el caldo bordelés se prepara agregando lechada de cal a una solución de sulfato de cobre.

c) El **sulfuro cúprico** SCu , negro pardusco, insoluble, se forma por la acción del SH_2 o de los sulfuros solubles sobre las soluciones de las sales de cobre. En seco se forma por unión directa del azufre con el cobre (§ 18,^{4b}).

d) El **sulfato cúprico**, que es la más importante y común de las sales de cobre, forma cristales triclinicos (figura 43) azules (vitriolo azul) de fórmula $\text{SO}_4\text{Cu} + 5 \text{H}_2\text{O}$. Prepárase *industrialmente* tostando los sulfuros de cobre naturales y disolviendo en agua el sulfato formado; o por la acción del ácido sulfúrico sobre el cobre favorecida por una intensa corriente de aire:



En un ancho tubo vertical de plomo lleno de cobre en granalla, virutas, etc., se deja caer una lluvia de ácido sulfúrico caliente, mientras lo recorre de abajo arriba una intensa corriente de aire: dejando enfriar la solución en cubas de plomo cristaliza el sulfato.

e) Por reacción de los carbonatos alcalinos sobre las sales solubles de cobre se precipitan **carbonatos básicos** de cobre, verdes (analogía con Mg y Zn).

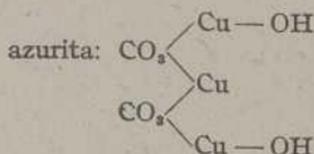
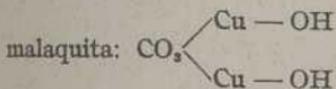
Las sales de cobre no son venenosas (exceptuando las que lo sean por el residuo ácido, por ejemplo, el arsenito, § 28,^{2a}).

Los casos de envenenamiento debidos al uso de recipientes de cobre poco limpios, son causados por el defec-

tuoso estañado de los mismos, pues el estaño contiene con gran frecuencia plomo (la ley lo prohíbe para el estaño de la hojalata, § 47,¹) y los compuestos de plomo son venenosísimos.

7. Los compuestos de cobre se reconocen por el color verde que dan a la llama y por la acción que sobre sus soluciones (cúpricas) ejercen los hidratos alcalinos, el amoníaco, el ácido sulfhídrico, los carbonatos alcalinos.

8. **Minerales de cobre.** El cobre existe nativo en algunas localidades. Poco abundante es la *cuprita* o *cobre rojo*, CuO , cristalizada en el sistema regular (octaedros y dodecaedros) empañados por una capa de pátina. La *calcopirita* o *pirita de cobre*, S_2CuFe , es un sulfuro doble de cobre y hierro (pág. 67). La *malaquita* (verde) y la *azurita* (azul) son carbonatos básicos de cobre:



y las sustancias colorantes empleadas en pintura que se fabrican moliendo estos dos minerales se llaman respectivamente *verde de montaña* y *azul de montaña*.

9. **Son muy empleadas las aleaciones de cobre:** el *latón* es una aleación de cobre y zinc; el *bronce*, de cobre y estaño; el *cobre de las monedas* está formado de cobre, estaño y zinc; el *metal blanco*, de cobre, zinc y níquel, etc.

Las aleaciones se pueden considerar como soluciones sólidas más o menos perfectas de un metal en otro.

10. **El cobre se obtiene industrialmente** sometiendo sus minerales a una complicada serie de tostaciones (oxidaciones) y reducciones y fusiones con esco-

rificación (separación de escorias). El cobre bruto se refina electrolíticamente.

Electrólisis con ánodo soluble. Se denomina así la electrólisis de una sal cuando se emplea un ánodo formado por el mismo metal que la corriente eléctrica precipita en el cátodo.

Ciérrese un frasco de boca ancha con un tapón mal ajustado y atravesado por dos gruesos alambres de cobre previamente pesados por separado (fig. 95); introdúzcase en el frasco una solución de sulfato de cobre y enlácense los alambres de cobre a los bornes de una pila (dos elementos); manténgase durante algún tiempo, p. ej. treinta minutos, el paso de la corriente. Al separar los electrodos se hallará que el ánodo ha disminuído y el cátodo ha aumentado de peso.

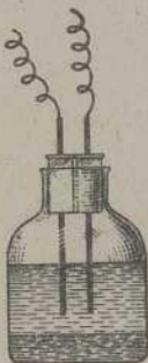


Fig. 95. Electrólisis con ánodo soluble.

Explicación. Por electrólisis el SO_4Cu se ha descompuesto en Cu (cación) y SO_4 (anión). El Cu se ha depositado sobre el cátodo. El SO_4 en contacto del ánodo se ha combinado con el Cu regenerando el SO_4Cu . La electrólisis con

ánodo soluble viene a ser un transporte de metal del ánodo al cátodo.

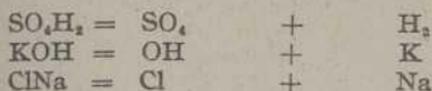
Las impurezas del metal anódico se precipitan o quedan disueltas, pero no se depositan en el cátodo.

Así se obtiene el purísimo **cobre electrolítico** de elevada conductibilidad eléctrica, empleado en las líneas de transmisión de la energía eléctrica.

§ 41. Electrólisis

1. Cuando la corriente eléctrica atraviesa un ácido, una base o una sal en disolución o en fusión, determina el acarreo del metal al cátodo y el del resto al ánodo.

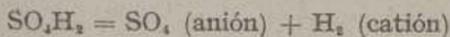
Así el ácido sulfúrico, la potasa cáustica y la sal común son descompuestos por la corriente eléctrica de la siguiente manera:



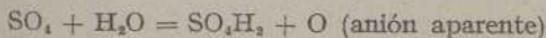
Los productos de la electrólisis aparecen solamente en los electrodos y reciben el nombre de iones; llámase **anión** el ion que se desprende en el ánodo y **catión** el que se desprende en el cátodo.

2. En muchos casos los iones ejercen acciones secundarias ora sobre el mismo electrolito, o sobre el agua si se trataba de una solución acuosa, o sobre el metal de los electrodos.

Ejemplos. I. **Electrólisis del ácido sulfúrico.** a) Entre electrodos de platino. *Acción electrolítica:*



Acción secundaria: la realiza el anión sobre el agua:



Resultado final: Descomposición del agua: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2$ (catión) + O (anión).

b) Entre electrodos de cobre (fig. 95): en el ánodo no se desprenden gases, pero se forman estrias azules de sulfato de cobre que se va acumulando en el fondo.

Acción electrolítica: $\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4$ (anión) + H_2 (catión).

Acción secundaria: $\text{SO}_4 + \text{Cu}$ (ánodo) = SO_4Cu : el ánodo se disuelve.

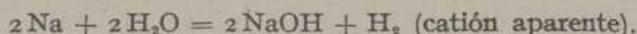
II. **Electrólisis del sulfato sódico** entre electrodos de platino.

Acción electrolítica: $\text{SO}_4\text{Na}_2 = \text{SO}_4$ (anión) + 2Na (catión).

Acciones secundarias: α) Alrededor del ánodo:



β) Alrededor del cátodo:



Resultados: Electrólisis aparente del agua; acidificación del líquido alrededor del ánodo; alcalinización del líquido alrededor del cátodo. — Sometiendo a la electrólisis una solución de SO_4Na_2 en el tubo en U de la figura 96 (con los tapones mal ajustados), habiendo añadido unas gotas de solución alcohólica de fenolftaleína, aparecerá una coloración roja alrededor del cátodo (§ 34, 1^o).

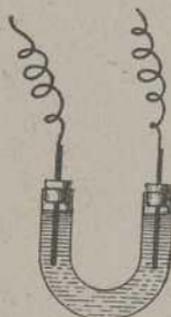


Fig. 96. Electrólisis del sulfato de sodio.

III. **Electrólisis del sulfato de cobre.** a) Entre electrodos de platino.

Acción electrolítica: $\text{SO}_4\text{Cu} = \text{SO}_4$ (anión) + Cu (catión).

Acción secundaria: $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{O}$ (anión aparente).

Resultado final: La solución se empobrece en SO_4Cu . El cobre de la solución primitiva se obtiene precipitado sobre el cátodo.

b) Entre electrodos de cobre.

Acción electrolítica: $\text{SO}_4\text{Cu} = \text{SO}_4$ (anión) + Cu (catión).

Acción secundaria: $\text{SO}_4 + \text{Cu} = \text{SO}_4\text{Cu}$.

Hemos estudiado el *resultado final* en el párrafo anterior.

3. **Leyes de Faraday.** El peso de los iones separados por la corriente eléctrica es directamente proporcional:

a) a la intensidad (amperios) de la corriente.

b) al tiempo que dura el paso de la corriente.

c) a un coeficiente, dependiente de la naturaleza química del ion, que recibe el nombre de **equivalente electroquímico** y representa el peso del ion desprendido por 1 amperio en 1 segundo (o sea por un coulombio).

M (peso del ion precipitado) = I (amperios) $\times t$ (segundos) $\times E$ (equivalente electroquímico)

y siendo $I \times t = Q$ (culombios),

$$M = Q \times E.$$

4. Los equivalentes electroquímicos de los distintos iones son directamente proporcionales a los pesos P de combinación, e inversamente proporcionales a las cuantivalencias n . Por lo tanto son proporcionales a los cocientes $\frac{P}{n}$, y así cantidades de los distintos elementos

proporcionales a los respectivos cocientes $\frac{P}{n}$ son precipitadas electrolíticamente por la misma cantidad de electricidad, o sea por el mismo número de culombios.

En particular, la cantidad de electricidad que precipite una valencia gramo $\left(\frac{P}{n} \text{ gramos}\right)$ de un elemento, precipitará una valencia gramo de cualquier otro elemento. Esta cantidad de electricidad es 96 500 culombios.

Para separar electrolíticamente 1 gr de hidrógeno, o $\frac{16}{2} = 8$ gramos de oxígeno, ó 108 gr de plata, ó $\frac{24}{2} = 12$ gramos de magnesio, etc., se necesitan 96 500 culombios.

5. Fuerza electromotriz de polarización. El voltámetro en que se verifica una electrólisis opone al paso de la corriente una fuerza contraelectromotriz.

Siendo de E voltios la fuerza electromotriz aplicada a los bornes de un voltámetro, y de R ohmios la resistencia eléctrica del mismo, la intensidad de la corriente no será $\frac{E}{R}$ amperios, conforme a la ley de Ohm, sino de $\frac{E - e}{R}$ amperios, siendo de e voltios la fuerza electromotriz de pola-

rización que la descomposición electrolítica opone al paso de la corriente.

Al suprimir la fuerza electromotriz principal E , actúa la de polarización e , promoviendo una corriente de sentido opuesto a la primitiva (corriente secundaria).

6. La potencia eléctrica absorbida en el voltámetro, igual a $I \times e$ vatios = $I \times e \times 0,24$ pequeñas calorías por segundo, se consume en realizar los trabajos físicos y químicos exigidos por las acciones electrolíticas y secundarias.

Pero de los dos factores I y e de la potencia eléctrica, I depende de la cantidad de los iones separados del electrólito, y e depende de la calidad de los trabajos químicos y físicos realizados. Por ejemplo, la precipitación de un gramo de cobre por segundo sobre electrodo de platino exige la misma intensidad eléctrica que la precipitación de 1 gr de cobre por seg. sobre electrodo de cobre. Pero exige distinta potencia eléctrica y por consiguiente opone distinta fuerza contraelectromotriz e .

7. Aplicaciones de la electrólisis.

a) **Obtención electrolítica de metales y metaloides.** Los metales alcalinos se obtienen por electrólisis de sus sales fundidas; así se obtienen también el magnesio, el aluminio, etc. El cobre y otros metales se refinan electrolíticamente. Prepáranse por electrólisis el oxígeno, el hidrógeno, el flúor, el cloro, etc.

b) **Preparación electrolítica de diversos compuestos.** Ejemplo: Por electrólisis del ClNa disuelto se obtiene Cl en el ánodo y NaOH en el cátodo; haciendo reaccionar el cloro sobre el NaOH se obtiene hipoclorito o clorato (§ 17), según la concentración y la temperatura.

c) **Operaciones de galvanoplastia.**

d) **Medición de intensidades de corriente eléctrica**

e) **Análisis químicos electrolíticos.**

§ 42. Disociación electrolítica

1. **Iones.** Los productos de la acción electrolítica directa tienen en las soluciones, aun antes de someterlas al paso de la corriente, una recíproca independencia.

a) Todos los **cloruros** son descompuestos por electrólisis en anión cloro y catión metálico. Todos ellos en disolución dan un precipitado de cloruro de plata ClAg cuando se les añade solución de nitrato de plata. Esta precipitación no puede atribuirse simplemente al cloro combinado en la molécula de cloruro, porque entonces darían también semejante precipitación con el NO_3Ag (y no la dan) los cloratos, p. ej. ClO_3K . Pero éstos por electrólisis dan el anión ClO_2^- y no el Cl .

b) Los **sulfuros** se descomponen electrolíticamente en ion S y catión metálico; los sulfuros disueltos dan con acetato de plomo un precipitado *negro* de sulfuro de plomo SPb . Esta precipitación debe atribuirse a la preexistencia del ion azufre en las soluciones de los sulfuros y no al azufre combinado en la molécula de sulfuro, pues si adicionamos el mismo acetato de plomo a la solución de un sulfato, que también tiene azufre combinado en la molécula, pero electrolíticamente da el anión SO_4^- , no se formará el precipitado negro de sulfuro de plomo, sino uno *blanco* de sulfato de plomo SO_4Pb .

Al disolverse en el agua una sal (o un ácido, o una base) queda descompuesta la sal en sus iones, más o menos completamente según la naturaleza de la sustancia y según la concentración: una solución muy diluida de una sal ya no contiene moléculas de sal sino sólo los iones de la misma.

Una solución algo concentrada contendrá moléculas disociadas y moléculas enteras. El grado de disociación de una sustancia aumenta con la temperatura y con la dilu-

ción, y disminuye introduciendo otra substancia que tenga algún ion común con la primera.

La ionización (disociación en iones) va acompañada de un fenómeno eléctrico: los aniones están cargados de **electricidad negativa** y los cationes de una **cantidad equivalente de electricidad positiva**. La equivalencia de las cargas impide la exteriorización eléctrica del fenómeno.

Un ion tiene propiedades enteramente distintas de las del elemento o grupo de elementos que lo constituyen (puede considerarse como un estado alotrópico especial).

2. Carga eléctrica de los iones.

La solución de ClH contiene el anión cloro (**clorión**) y el catión hidrógeno (**hidrogenión**). El clorión gramo (35,5 gr) está cargado con $-96\,500$ culombios y el hidrogenión gramo (1 gr) con $+96\,500$ culombios.

En la disociación electrolítica del SO_4H_2 , el hidrogenión gramo se cargará también con $96\,500$ culombios, pero, dando origen cada molécula de SO_4H_2 a dos cationes H y un catión SO_4 , para que las cargas eléctricas de los iones se neutralicen, el sulfatión SO_4 deberá cargarse con doble cantidad de electricidad que el simple hidrogenión. Por lo tanto, los dos cationes gramos (2 gr de H) se cargan con $+2 \times 96\,500$ culombios y el anión gramo (96 gr de SO_4) con $-2 \times 96\,500$ culombios.

En los **iones monovalentes** el ion gramo se carga con $\pm 96\,500$ culombios. Ejemplos de iones monovalentes: Cl' , NO_3' , $\text{K}\cdot$, $\text{Na}\cdot$, $\text{NH}_4\cdot$.

En los **iones divalentes** el ion gramo se carga con $\pm 2 \times 96\,500$ culombios. Ejemplos de iones divalentes: S'' , SO_4'' , $\text{Ca}\cdot\cdot$, $\text{Zn}\cdot\cdot$, $\text{Fe}\cdot\cdot$.

En los **iones trivalentes** el ion gramo se carga con $\pm 3 \times 96\,500$ culombios. Ejemplos de iones trivalentes: PO_4''' , $\text{Al}\cdot\cdot\cdot$, $\text{Fe}\cdot\cdot\cdot$, $\text{Au}\cdot\cdot\cdot$.

Advertencia. La cuantivalencia de los aniones se marca con vírgulas y la de los cationes con puntos.

3. La teoría de los iones desarrollada por ARRHENIUS (1886) da una explicación satisfactoria de los fenómenos electrolíticos.

a) Al sumergirse en el electrolito los electrodos, el ánodo atrae a los aniones (cargados negativamente) y va neutralizando su carga negativa con la electricidad positiva proveniente del polo positivo del manantial; el ion, neutralizado en su carga eléctrica, abandona al líquido con las propiedades ordinarias del elemento o grupo de elementos que lo forman; así, el clorión descargado de su electricidad negativa, presentará los caracteres ordinarios del gas cloro. — Al mismo tiempo, el cátodo neutraliza la carga positiva del catión con el flujo de electricidad negativa proveniente del polo negativo del manantial de electricidad, y el catión, descargado de la carga eléctrica positiva, aparecerá alrededor del cátodo con las propiedades características del elemento o grupo de elementos que lo constituyen; así, el sodio-ion, descargado de su electricidad positiva, se presentará con los caracteres ordinarios del metal sodio (descompondrá, p. ej., al agua para formar NaOH y desprender H).

b) La separación en el ánodo de un anión gramo (p. ej., 35,5 gr de Cl) exigirá un consumo de +96 500 culombios; la simultánea separación en el cátodo de un anión gramo (p. ej., 23 gr de sodio) exigirá el consumo de -96 500 culombios. Si el ion gramo fuese divalente, su precipitación exigiría $2 \times 96\,500$ culombios; si fuese trivalente, $3 \times 96\,500$ culombios, etc.

4. Comprobaciones físicas de la teoría de los iones.

a) **Comprobación crioscópica.** El descenso de punto de congelación que los líquidos experimentan al disolver una substancia, está regido por la siguiente ley:

Cantidades equimoleculares (es decir, proporcionales a los pesos moleculares) *de las diversas substancias disueltas producen el mismo descenso del punto de congelación.* Por consiguiente, se producirá el mismo descenso del punto de congelación en el agua al disolver en un litro de este líquido 34,2 gr de azúcar (p. mol. 342), ó 4,6 gr de alcohol (p. mol. 46).

Pero de esta ley se exceptúan todos los electrólitos: en particular 5,85 gr de ClNa (p. mol. = 58,5) disueltos en un litro de agua producirán un descenso de punto de congelación superior al causado por 34,2 gr de azúcar o por 4,6 gr de alcohol.

Interpretación. Cantidades equimoleculares de las diversas sustancias comprenden iguales números de moléculas; luego la ley anterior puede enunciarse así: *Iguales números de moléculas (partículas libres) de las diversas sustancias disueltas en iguales volúmenes del mismo líquido, producen iguales descensos en el punto de congelación.* La excepción de los electrólitos está conforme con la teoría de la disociación en iones, pues según ésta, el número de partículas libres en una solución de un electrólito ha de ser mayor que el de moléculas disueltas, ya que algunas o todas éstas están partidas en dos porciones independientes (iones).

b) **Comprobación tonométrica.** La disolución de los sólidos en los líquidos rebaja la tensión de vapor y eleva el punto de ebullición. Uno y otro cambio tienen el mismo valor cuando han sido causados por igual número de moléculas de sustancia disuelta. De esta ley también se exceptúan los electrólitos.

c) **Comprobación osmótica.** Análoga ley y análoga excepción se han descubierto en el valor de la presión osmótica de las soluciones.

Observación. La crioscopia (estudio del descenso de los puntos de congelación) y la tonometría (estudio de las variaciones de tensión de vapor y punto de ebullición) se utilizan para la determinación de pesos moleculares.

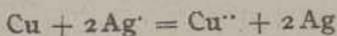
5. Substituciones metálicas. El cobre precipita a la plata de las soluciones de las sales de plata; el zinc precipita al cobre de las soluciones de las sales de cobre (§ 40,⁵). En el primer caso, el cobre adquiere el estado de ion y la plata el estado metálico; en el segundo caso, el zinc pasa al estado de ion y el cobre recupera el estado metálico.

Siendo el cupriión Cu^{++} divalente, por cada 2×108 gr de plata que se precipiten se disolverán

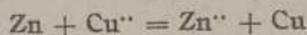
63 gr de cobre, y la carga de $+ 2 \times 96\,500$ culombios que abandona el Ag' para pasar a metal, es íntegramente absorbida por los 63 gr de cobre-metal que pasan al estado de cuprión.

El líquido conserva su neutralidad eléctrica, porque la acción externa de la carga positiva de los cationes, sean de cobre, de plata o de zinc, está completamente contrarrestada por la acción externa de la carga negativa de los aniones de la sal primitiva.

Pueden interpretarse estos hechos y sus análogos, admitiendo que los distintos elementos tienen diversa tendencia a la unión con las cargas eléctricas que el estado de ion supone, es decir, distinta **afinidad eléctrica**. Así, el cobre tiene más afinidad eléctrica que la plata, y por esto se verifica la reacción:

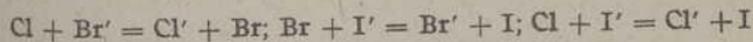


y el zinc tiene más afinidad eléctrica que el cobre:



a) El cobre tiene menos y el zinc tiene más afinidad eléctrica que el hidrógeno; por esto con el ácido sulfúrico diluido (que contiene el hidrogenión H') el cobre no desprende H y lo desprende el Zn .

b) El concepto de electroafinidad (tensión de ionización) podría extenderse a los metaloides: por ser mayor la del cloro que la del bromo y ésta que la del yodo, el cloro substituye al bromo de los bromuros, y el bromo y el cloro substituyen al yodo de los yoduros (§ 15^{3c}):



c) Introduciendo en el SO_4H_2 diluido una barra de zinc puro, no se verifica la substitución del H por el zinc; para que se realice debe introducirse en el mismo líquido otra placa de un metal de menor electroafinidad que el zinc (p. ej., el cobre) y enlazarla metálicamente con el zinc; entonces se verifica la ionización del zinc y el desprendimiento del H sobre el cobre. Mientras tanto, por el alambre que enlaza el cobre al zinc pasa una

corriente eléctrica debida al transporte, del cobre al zinc, de los culombios abandonados por la desionización del hidrógeno y necesarios para la ionización del zinc. El conjunto ácido sulfúrico, cobre y zinc forma un par voltaico. — Cuando se emplea zinc impuro (ordinario) no hay necesidad de placa de cobre para desprender H, porque desempeñan el mismo papel las impurezas del zinc.

6. Hidrogenión e hidroxilión. Es característico de los ácidos el catión hidrógeno (*hidrogenión*). Los ácidos se pueden considerar como sales de hidrógeno, cuyo catión metálico es el hidrogenión, monovalente.

Es característico de los hidróxidos metálicos (bases) el anión hidroxilo OH' (*hidroxilión*).

Todas las propiedades que hemos señalado como características de los ácidos son las **propiedades del hidrogenión**.

a) El hidrogenión es substituído por los metales de **más tensión de ionización** que el hidrógeno (zinc, magnesio, hierro) y puede reemplazar, en cambio, a los de menor tensión de ionización (p. ej., cobre).

b) Al hidrogenión debe atribuirse el **sabor agrio** de los ácidos.

c) El hidrogenión **tíñe de rojo** a las tinturas azules vegetales.

Al **hidroxilión** deben referirse todas las **propiedades comunes a las bases**: sabor a lejía; cambios de color de las tinturas vegetales; coloración roja de la fenolftaleína, etc.

El catión hidrógeno H' y el anión oxhidrilo OH' tienden a unirse para formar la molécula de agua: $H' + OH' = H_2O$.

A esta sencilla reacción queda reducida la neutralización de los ácidos y de las bases.

Advertencia. No se olvide que la ionización de sales, bases y ácidos se verifica en **sus soluciones**. El mismo ácido sulfúrico, tan enérgico (tan disociado), si se halla

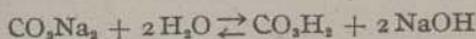
absolutamente privado de agua carece de reacción ácida y puede transportarse en vasijas de hierro.

La concentración de un líquido en hidrogeniones o en hidroxiliones se expresa por un coeficiente denominado p_H cuya definición exacta no corresponde a este curso: en los líquidos neutros $p_H = 7$; en los básicos $p_H > 7$, y en los ácidos $p_H < 7$.

§ 43. Hidrólisis. Precipitaciones

1. **Hidrólisis.** Ensayando con papel de tornasol diversas soluciones salinas, se observará que muchas sales neutras por su fórmula (SO_4Cu , CO_3Na_2) presentan en disolución reacción ácida o básica. Las sales que así se comportan son sales derivadas de ácido fuerte y base débil, o de ácido débil y base fuerte.

Lámase **hidrólisis** la descomposición mediante el agua de una sal en ácido y base: por ejemplo:



y si el ácido es débil y la base fuerte, se observará la acción preponderante de esta última.

La hidrólisis es la acción química inversa de la neutralización. En la solución salina se establece un equilibrio químico entre las moléculas de ácido y de base que tienden a neutralizarse, y las moléculas de sal y de agua que tienden a la hidrólisis.

Explicación basada en la teoría de los iones. Aunque en mínima proporción, el agua está siempre dissociada en H y OH'. Cuando en el agua se disuelve una sal como el sulfato de cobre SO_4Cu , que se puede considerar derivada de un ácido SO_4H_2 enérgico (muy ionizado) y de una base débil (poco ionizada) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, el catión de la sal con los hidroxiliones del agua forma moléculas de hidróxido no dissociadas; queda la solución con hidrogeniones, y sin hidroxiliones. Destruído el equilibrio entre el agua y sus iones, nuevas moléculas de agua se ionizan, y se repite la descomposición de otras moléculas salinas hasta que el exceso de hidrogeniones existentes en la solución impide

la ionización de nuevas moléculas de agua. En conclusión, el líquido tendrá reacción ácida y contendrá en disolución moléculas de base no disociadas.

Análoga explicación se tiene para el caso de sal de ácido débil y base fuerte.

2. Precipitaciones. Cuando se mezclan las soluciones de dos sales, p. ej., de ClNa y de BrK , la mezcla contiene los cuatro iones correspondientes a aquellas dos sales.

Estos cuatro iones tienden a unirse para formar las sustancias de menor grado de disociación.

La ionización impide en los más de los casos reconocer con qué sales se ha formado la mezcla, pues los mismos cuatro iones posee la mezcla supuesta de ClNa y BrK que la de BrNa y ClK .

Si la unión de dos de los iones puede dar un compuesto insoluble, éste se forma y se separa de la solución.

Ejemplo. Mezclando una solución de ClNa con otra de NO_3Ag , los iones Cl y Ag se unirán para precipitar el compuesto ClAg insoluble (§ 14, 6^b).

Aun en el caso de haber mezclado las soluciones en cantidades equivalentes, la precipitación del Cl y del Ag no es completa, porque el ClAg tiene alguna solubilidad (aunque pequeñísima), y, por lo tanto, la solución contendrá todavía algunas moléculas ionizadas de ClAg .

La precipitación de un ion por otro que forme con él un compuesto insoluble, es muy empleada en análisis químico para el reconocimiento de sustancias. Así para reconocer la presencia del ion cloro en una solución (o sea para reconocer que esta solución es de un cloruro) se empleará el ion plata (una solución de una sal soluble de plata); y recíprocamente, el ion cloro podrá servir para el reconocimiento del ion plata. El ion plata es reactivo (§ 15, 3) del ion cloro y viceversa.

La sensibilidad de un reactivo nunca es infinita: así, la sensibilidad de la reacción entre el ion cloro y el ion plata está limitada por la solubilidad del ClAg .

El olfato es en ocasiones un reactivo muy sensible. La coloración de la llama, en el caso del sodio, alcanza un grado de sensibilidad que raya en lo inverosímil.

3. Precipitaciones por hidrólisis. Uno de los productos de la hidrólisis puede que se separe de la solución (por evaporarse o por precipitarse), y entonces el fenómeno no queda limitado como en los casos estudiados y se verifica más intensamente. Cuando por hidrólisis es precipitada una sal, se dice que ésta se *fracciona*.

Ejemplo. Al tratar de disolver en el agua nitrato de bismuto $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$ se produce un enturbiamiento muy intenso y aparece, precipitada, una substancia que corresponde a la fórmula: $\text{NO}_3(\text{OH})_2\text{Bi}$.

Explicación. En la solución de nitrato de bismuto existen los iones NO_3' y Bi''' y en mínima cantidad los del agua H' y OH' . El Bi''' con un NO_3' y dos OH' se une para formar subnitrato de bismuto insoluble; empobrecida la solución en hidroxiliones, se disocian otras moléculas de agua y se continúa el fraccionamiento de la sal. En disolución quedan aniones NO_3' y cationes H' , es decir, los iones del ácido nítrico. (Compruébese la reacción ácida. Compruébese también que la adición de ácido nítrico impide la precipitación.)

4. Refiriendo a los iones las propiedades atribuidas anteriormente a algunos grupos de substancias, tendremos:

A) **Aniones:**

a) El anión Cl' del ácido clorhídrico y de los cloruros (§ 14) precipita ClAg con el catión Ag' de las sales de plata.

b) El anión ClO_3' de los cloratos no da precipitaciones y hay que reconocerlo por otra vía (§ 17).

c) El anión S'' de los sulfuros precipita con muchos cationes metálicos (§ 19).

d) El anión SO_4'' de los sulfatos precipita con el catión Ba'' (§§ 22 y 36).

e) El anión NO_3' de los nitratos no da precipitaciones, pero sí coloraciones (§ 25).

f) Los aniones de los ácidos del fósforo dan las precipitaciones señaladas en el § 27, y los de los ácidos de arsénico las señaladas en el § 28.

g) El anión CO_3'' de los carbonatos precipita con la mayor parte de cationes (Ba'' , Ca'' , etc.) (§ 30^{4c}).

Todos los aniones citados son incoloros.

B) Cationes:

a) El catión K es incoloro, da escasas precipitaciones y comunica a la llama color violeta. El catión Na' es incoloro, da rarísimas precipitaciones y comunica a la llama color amarillo (§ 35).

b) El catión Ca'' es incoloro; precipita con el anión SO_4'' muy incompletamente, con el CO_3'' y con el OH' . Da a la llama color naranja. El Ba'' precipita con el SO_4'' , con el CO_3'' y con el OH' , y da a la llama color verde. El Sr'' precipita con los mismos aniones y da a la llama color rojo. También Ba'' y Sr'' son incoloros.

c) El catión Mg'' , también incoloro, precipita con el CO_3'' y con el OH' , y con el concurso del catión NH_4' precipita también con el PO_4''' .

d) El catión Zn'' , incoloro, precipita en blanco con el CO_3'' , con el S'' y con el OH' .

e) El catión Cu'' es azul, precipita con el S'' (en negro), con el OH' (en verde), forma con el NH_3 un compuesto soluble azul. El catión Cu' es verde y se distingue fácilmente del Cu'' por el color de las precipitaciones.

§ 44. Mercurio

1. El mercurio o azogue es el único metal líquido a la temperatura ordinaria. Solidificase a -40° y hierve a unos 350° . Su peso específico es 13,6, y por lo

tanto, en él flota el hierro. Sus aleaciones con otros metales (Cu, Ag, Au, etc.) se llaman **amalgamas** y son solubles en exceso de mercurio.

a) La **amalgama de estaño** tiene la propiedad de adherirse fuertemente al vidrio, y por esto se ha usado en la fabricación de espejos.

b) La **amalgama de sodio** puede prepararse tomando algo de mercurio en un vaso, echando un pedacito de sodio y agitando hasta que ocurriendo una pequeña explosión con llamarada, el sodio queda disuelto; así se prosigue agregando el sodio por pequeñas porciones. Esta amalgama descompone el agua (obtención de H) menos vivamente que el sodio.

2. El mercurio puro expuesto al aire no se altera y conserva límpida su superficie.

Pero si lleva disueltos otros metales se cubre de una película gris, formada por el óxido del metal extraño y mercurio finamente dividido.

A la temperatura de 300° el mercurio, aunque sea puro, se oxida: el óxido HgO es de color rojo. A mayor temperatura, el HgO se descompone en oxígeno y vapor de mercurio (fig. 11). **Los vapores de mercurio son muy venenosos.**

Hay que tener en cuenta que aun a la temperatura ordinaria el mercurio emite vapores. Por lo tanto, siempre que se emplee mercurio se procurará trabajar al aire libre y operar sobre una hoja de papel con los bordes realzados para impedir la caída de gotas de mercurio que se despararían por el suelo.

3. Con los ácidos SO_4H_2 y ClH diluidos, el mercurio no desprende hidrógeno. Con SO_4H_2 concentrado se comporta como el cobre (§ 40.^a). El NO_3H diluido lo ataca con desprendimiento de vapores rojos (óxidos de nitrógeno: analogía con el cobre) y formación de NO_3Hg si está en exceso el mercurio y $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ si está en exceso

el ácido nítrico y se calienta el primer producto con este exceso.

En el NO_3Hg el mercurio actúa como monovalente; en el $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ el mercurio actúa como divalente. La primera sal contiene el catión **mercurioso** Hg' y la segunda el catión **mercúrico** Hg'' .

Cuando un mismo metal da dos clases de cationes se hace terminar en **oso** el nombre del de menor cuantivalencia (efecto de reducción) y en **ico** el de cuantivalencia mayor (efecto de oxidación).

4. Forma el mercurio dos clases de sales: las **mercuriosas**, del catión mercurioso Hg' , y las **mercúricas**, del catión mercúrico Hg'' : uno y otro cationes son incoloros y **venenosos**.

a) El Hg' es precipitado: por el Cl' (cloruros solubles) en forma de **cloruro mercurioso** (*calomelanos*) insoluble, blanco, que se ennegrece con el amoníaco; por el S'' (sulfuros solubles) con precipitado negro; por el I' con precipitado verdoso de IHg (§ 5,¹); por el OH' (hidróxidos alcalinos) con precipitado de hidróxido mercurioso HgOH , que se descompone en seguida en H_2O y Hg_2O negro insoluble. Ensáyense todos estos reactivos con diversas porciones de una solución de sal mercuriosa (nitrato).

b) El ion mercúrico Hg'' no es precipitado por el Cl' , porque el **cloruro mercúrico** Cl_2Hg o sublimado corrosivo es soluble. Pero sí es precipitado por el I' (yoduros solubles, generalmente IK) con precipitado rojo de I_2Hg (§ 5,¹ y 15,²) soluble en exceso de reactivo IK por formarse el ion complejo $\text{I}_4\text{Hg}''$, que unido al K' da la sal soluble e incolora I_4HgK_2 . También precipita con el anión S'' (del SH_2) con color blanco que con sucesivas porciones de SH_2 se vuelve amarillo, rojo, pardo y por fin negro de SHg amorfo; aquellas coloraciones son debidas a combinaciones que forma la sal mercuriosa con el SH_2 . Con el OH' de los hidróxidos alcalinos da precipitado amarillo de HgO (por estar en polvo muy fino es amarillo y no rojo, como cuando se obtiene por vía seca). Ensáyense todos estos reactivos con diversas porciones de una solución de cloruro mercúrico.

c) Así el ion mercurioso Hg^+ como el mercúrico Hg^{++} son desalojados de sus soluciones por el cobre: una **lámina de cobre** introducida en una solución de una sal de mercurio queda plateada (color del Hg) y el plateado desaparece por el calor (volatilidad del Hg). *El cobre tiene mayor tensión de ionización que el mercurio.*

5. El **cinabrio** o sulfuro mercúrico SHg , cristalizado y rojo, es el mineral de mercurio. La mayor producción del mundo procede de Almadén (España).

La **tostación** del cinabrio da SO_2 y Hg en vapor, que se condensa en grandes cámaras o tuberías. Así se obtiene el mercurio.

§ 45. Plomo

1. El **metal plomo** es azulado, blando, de peso específico 11,4 y punto de fusión 330° . Fundido, disuelve muchos otros metales con los que forma aleaciones solubles en exceso de plomo.

Por la facilidad con que devoraba a otros metales, como Saturno a sus hijos, los alquimistas (§ 27,^o) llamaron *Saturno* al plomo; por otras razones llamaron también al azogue *Mercurio* (nombre que ha prevalecido), a la plata *Diana*, al cobre *Venus*, al hierro *Marte*, al estaño *Júpiter*.

2. **Expuesto al aire**, el plomo se cubre rápidamente de una capa gris de óxido que preserva de la oxidación al metal restante. — El agua pura (destilada, de lluvia) convierte al plomo en hidróxido, y como éste no queda adherido al metal, todo el plomo se consume. El agua ordinaria (de pozo, de fuente, de río), por las sales que contiene, forma con el plomo sulfatos o carbonatos

insolubles, que lo revisten y preservan del ataque: por esto es posible emplear tuberías de plomo para el agua potable.

a) Fundido en contacto del aire, el plomo se convierte en óxido PbO (*litargirio* si es cristalino, *masicot* si pulverulento: color amarillo rojizo).

b) Cuando el óxido PbO se calienta largo tiempo en contacto del aire, se transforma en un polvo rojo vivo, *minio*, Pb_3O_4 .

c) Tratado el minio con NO_2H (oxidante), parte del plomo se disuelve, para formar nitrato de plomo, y el resto se peroxida, y resulta convertido en anhídrido plúmbico, PbO_2 , llamado, por su color, óxido pulga de plomo.

El óxido de plomo PbO no se descompone por simple elevación de temperatura, como el HgO . Para reducirlo a metal debe emplearse alguna substancia reductora, como H o C (analogía con CuO y ZnO).

3. No se disuelve fácilmente el plomo en HCl ni en H_2SO_4 . (Aplicación: cámaras de plomo en la fabricación del H_2SO_4 , § 22.) Difícilmente se disuelve también en HNO_3 concentrado, pero en el HNO_3 diluido se disuelve, como el mercurio, y forma nitrato de plomo $(NO_3)_2Pb$ y desprende vapores rojos.

Prepárese esta solución de nitrato de plomo.

4. El catión de las sales de plomo es divalente Pb^{++} , incoloro; muy venenoso.

Es notable la terrible propiedad de las sales de plomo de producir en poca cantidad insensibles efectos en el organismo y en cambio acumularse en éste hasta llegar a causar una grave dolencia, llamada **saturnismo**: están especialmente expuestos a contraer esta enfermedad, además de los mineros, los pintores (por los colores a base de plomo), los cajistas de imprenta (metal de los tipos, § 28,^a) y los alfareros (barniz o vidriado de plomo).

El catión Pb^{2+} precipita con los siguientes aniones:

- a) Con el Cl^- : precipitado blanco de Cl_2Pb , soluble en el agua caliente (§ 14.^o).
- b) Con el I^- : precipitado amarillo de I_2Pb , soluble en el agua caliente (§ 15.^o).
- c) Con el SO_4^{2-} : precipitado blanco de SO_4Pb (§ 22).
- d) Con el CrO_4^{2-} (cromatos solubles) o con el $Cr_2O_7^{2-}$ (dicromatos solubles): precipitado amarillo de CrO_4Pb (amarillo de plomo: empleado en pintura), soluble en las soluciones alcalinas.
- e) Con el S^{2-} (SH_2 o sulfuros solubles): precipitado negro de SPb .
- f) Con el CO_3^{2-} (carbonatos solubles): precipitado blanco de CO_3Pb (blanco de plomo o albayalde: empleado en pintura); el SH_2 lo convierte en sulfuro negro.
- g) Con el OH^- (solución de KOH , o de $NaOH$, o de amoníaco): precipitado blanco de $Pb(OH)_2$, soluble en exceso de KOH o $NaOH$; insoluble en exceso de amoníaco.

El zinc separa al plomo de sus soluciones salinas; y el plomo separa al cobre de las suyas.

Arbol de Saturno. Introduciendo un alambre de zinc en una solución diluida de acetato de plomo (prepárese esta solución con agua destilada), se separa el plomo en cristales, que se agrupan y ramifican alrededor del zinc.

5. En la corteza terrestre existe el albayalde CO_3Pb , formando un mineral llamado **cerusita**. Pero el mineral más abundante de plomo, especialmente en España, es la **galena**, SPb , sulfuro de plomo, de aspecto metálico, gris brillante, cristalizada en cubos o en cubo-octaedros (fig. 79, pág. 159) y muy densa.

De la galena se extrae el plomo tostándola parcialmente; luego, al calentar la mezcla de SPb (galena inalterada) y PbO (galena tostada: su S se ha desprendido en forma de SO_2), ocurre esta reacción: $SPb + 2 PbO = SO_2 + 3 Pb$. También se pueden tratar las galenas con hierro: $SPb + Fe = SFe + Pb$.

§ 46. Plata

1. La plata es un metal muy blanco, dúctil y maleable; blando como el plomo; fusible a 954° . Peso específico 10,6.

Para fabricar monedas, vajilla, cubiertos y objetos de lujo se emplea la plata aleada con el cobre, a fin de restarle blandura.

La plata de las monedas de 5 pesetas es de 900 milésimas (1 p. de Cu por 9 de Ag). En orfebrería se emplea la de 916 milésimas (plata de primera ley) y la de 750 milésimas (plata de segunda ley).

2. A ninguna temperatura, la plata se combina directamente con el oxígeno. Para preparar óxido de plata Ag_2O , se trata una solución de una sal de plata (NO_3Ag) con el anión OH' (solución de KOH o $NaOH$): en lugar de precipitarse $AgOH$, se precipita el óxido anhidro, Ag_2O , de color pardo.

Este óxido se descompone con más facilidad que el HgO en metal y oxígeno.

Cuando está fundida, la plata fina (plata pura) absorbe un volumen de oxígeno 22 veces mayor que el suyo; al solidificarse, desprende este gas tumultuosamente, llenando de asperezas la superficie externa del botón de plata: se dice entonces que la plata *vegeta* o *gallea*.

3. La plata es insoluble en HCl o SO_4H_2 diluidos. Disuélvela el HNO_3 , con desprendimiento de vapores rojos y formación de nitrato argéntico NO_3Ag .

El nitrato de plata es incoloro, cristalino, soluble en agua, y bajo la influencia de la luz es reducido por las sustancias orgánicas (carácter general de las sales de plata) a plata metálica, negra; así el nitrato de plata *quemando* los tejidos orgánicos, los ennegrece, y por esto se llama *piedra infernal*. En medicina se emplea ordinaria-

mente en forma de barritas, exteriormente negras, preparadas por fusión y moldeo del NO_3Ag .

Obtención del nitrato de plata. En un matraz disuélvase una moneda de plata (50 céntimos) en poco NO_3H : ¿a qué es debido el color verde de la solución?—Evapórese, al baño maría, hasta sequedad. Calientese el residuo a fuego directo: el NO_3Ag fundirá (a 198°) y el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ se descompondrá, desprendiendo vapores nitrosos y dejando un polvillo negro de CuO . Por enfriamiento, el NO_3Ag se solidificará y aprisionará el CuO . Agréguese agua destilada: ésta disolverá el NO_3Ag y quedará enturbada por el CuO . Filtrese. La solución límpida resultante se puede concentrar, para que dé por enfriamiento cristales de NO_3Ag , o evaporar hasta sequedad y fundir, si se desea tener NO_3Ag fundido.

4. El catión de las sales de plata Ag^+ es monovalente, incoloro y venenoso.

El catión Ag^+ (solución de nitrato de plata) precipita con los siguientes aniones:

a) Con Cl^- (solución de un cloruro o ClH) precipitado blanco, grumoso, de ClAg , soluble en NH_3 por formarse el catión complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Soluble también en las soluciones de hiposulfito sódico ($\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$) por formarse un anión complejo.

b) Con Br^- (solución de BrK) precipitado blanco amarillento de BrAg , soluble en NH_3 y en $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.

c) Con I^- (solución de IK) precipitado amarillo, insoluble en NH_3 .

d) Con S^{2-} (SH_2 o sulfuros alcalinos) precipitado negro de SAg_2 .

e) Con CrO_4^{2-} (cromatos) o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromatos) precipitado rojo-ladrillo de cromato de plata, soluble en NH_3 .

f) Con CN^- (solución de cianuro potásico CNK) precipitado blanco de CNAg , parecido al de ClAg , soluble en exceso de CNK por formarse la sal $\text{KAg}(\text{CN})_2$ (resultado de la unión de $\text{CNK} + \text{CNAg}$), cuyos iones son K^+ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

El cobre, y con mayor razón el zinc, separan a la plata de las soluciones de sus sales.

5. En la corteza terrestre **hállase la plata** a veces en estado nativo (*plata virgen*), y en forma de sulfuro (*argirosa*), sulfoantimoniuro y sulfoarseniuro. También se encuentra en estado de cloruro, formando un mineral de aspecto córneo (*plata córnea*). Acompaña al plomo, aunque en poca cantidad, en muchas galenas.

a) **Para extraer la plata de sus diversos minerales** se procura, por procedimientos variables con la localidad, convertir, mediante NaCl y otras sales, a todos los compuestos argénticos en cloruro. Este, tratado con Hg, abandona Ag metálica, que se amalgama con el exceso de Hg. Por destilación se separan Ag y Hg. — También se usa la lixiviación con cianuro.

b) **La plata de las galenas argentíferas** (abundantes en España) pasa enteramente al plomo que de ellas se obtiene. — Cuando el plomo argentífero no posee plata en proporción suficiente para sufragar los gastos de separación, se llama *plomo pobre*: en caso contrario, *plomo de obra*. — El plomo pobre puede convertirse en plomo de obra fundiéndolo, dejando enfriar lentamente y separando con una espumadera los cristales de plomo (sin plata) a medida que se forman: el plomo restante queda enriquecido y puede someterse a la **copelación** en horno de suelo poroso, fundiendo el metal en corriente de aire: éste oxida lentamente al Pb y el PbO es absorbido, *como la tinta por el papel secante*, por el suelo del horno. El metal fundido va perdiendo plomo, pero conservando la plata, hasta que al fin, habiendo sido el plomo oxidado y absorbido, queda el glóbulo de plata que no es absorbido por el suelo del horno, *como el mercurio no es absorbido por el papel secante*.

6. **Plateado galvánico.** Para revestir de plata los objetos formados por otros metales, el empleo de la corriente eléctrica es muy ventajoso.

Se emplea el objeto como cátodo en un baño formado por la solución de una sal de plata; como ánodo se usa una lámina de plata (ánodo soluble).

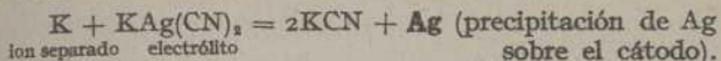
Como electrólito, no conviene emplear una solución de nitrato de plata, porque entonces el depósito galvá-

nico de plata es cristalino y poco adherente. Usase en cambio la solución de cianuro de plata en cianuro potásico, la cual da un depósito brillante y adherente.

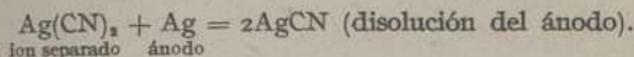
Empleando esta sal, $KAg(CN)_2$, el depósito de plata se debe a una acción secundaria de la electrólisis:

Acción electrolítica: Separación de los iones K^+ (sobre el cátodo) y $Ag(CN)_2^-$ (sobre el ánodo):

Acciones secundarias: *Sobre el cátodo:*



Sobre el ánodo:



Por agitación del líquido, KCN y AgCN se recombinan para regenerar $KAg(CN)_2$. En suma, el fenómeno se reduce a un transporte de plata del ánodo al cátodo.

Observación. Pueden prepararse líquidos y pastas para platear los objetos de cobre o latón por simple inmersión o fricción. Deben contener, junto con otras sales, cloruro o nitrato de plata, y su aplicación se funda en la propiedad que presentan el cobre y el zinc de desalojar a la plata en sus combinaciones.

7. Fotografía. Fúndase la fotografía en la acción de la luz sobre las sales de plata.

a) La **pantalla** sobre la cual se recibe la imagen real e invertida del objeto exterior en la cámara fotográfica, es una *placa* de vidrio revestida por una cara de una película de gelatina impregnada de BrAg.

La **gelatina es transparente**. Su opacidad sobre la placa es debida al BrAg emulsionado con ella.

b) La **placa impresionada por la luz** no se diferencia, por su aspecto, de la placa virgen. Pero tratada la primera con un baño reductor, el BrAg que ha recibido la acción de la luz se reduce a plata metálica negra. La capa de gelatina resulta *ennegrecida* en los

puntos que han estado más expuestos a la luz, es decir, correspondientes a los puntos *claros* del objeto.

La operación de tratar la placa con el baño reductor recibe el nombre de **revelado o desarrollo**. Hasta el momento del revelado se ha de mantener la placa absolutamente preservada de la acción de la luz, como antes de exponerla en la cámara fotográfica. El revelado se practica alumbrándose con luz roja, por carecer ésta de acción química. Si por descuido la placa, antes o después de la exposición, ha recibido la acción de la luz, la imagen desarrollada aparece **velada**.

c) **Después del desarrollo**, las porciones de gelatina no ennegrecidas se presentan todavía opacas como antes; para darles transparencia, la placa, ligeramente velada, se somete a la acción disolvente que sobre el BrAg inalterado ejerce una solución de hiposulfito sódico.

Se mantiene la placa en este baño hasta que haya desaparecido enteramente el color blanco de la gelatina. Al salir de este baño, la placa puede recibir, sin modificarse, la acción de la luz, pues ya no contiene substancia alguna alterable. Por esto se designa la operación con el nombre de **fijado**. Esta misma operación, una vez sumergida la placa en el baño de hiposulfito, puede realizarse a plena luz. Al terminarse el fijado, la placa, convertida ya en clisé, se somete a un lavado intenso ($\frac{1}{2}$ hora en agua corriente) para eliminar el $S_2O_3Na_2$ de que está impregnada, y se deja secar, sin calentarla ni exponerla al sol, pues la elevación de temperatura fundiría la gelatina húmeda (§ 72).

d) El clisé fotográfico, con su imagen negativa, sirve para la **obtención de positivas** sobre papel. El papel sensible se aplica sobre la gelatina del clisé, y mediante una **prensa** que tiene una cara de vidrio y la otra de madera, oprimida por resortes, se expone a la acción de la luz; ésta ennegrece los puntos del papel no protegidos por los negros del clisé: por esto la imagen sobre el papel es positiva.

Dos son las clases más corrientes de papel sensible: papel para positivas por ennegrecimiento directo (*papel citrato*, etc.) y papel para positivas por desarrollo (*papel bromuro*).

El **papel bromuro** tiene una capa sensible análoga a la de las placas, y una vez impresionado (mediante la luz de una cerilla, o de una lámpara, o aun la del día) se somete a las mismas operaciones: desarrollo, fijación, lavado.

Los papeles de **ennegrecimiento directo** están revestidos de cloruro de plata junto con otras substancias. La reducción de la sal de plata se verifica sin necesidad de revelador. Al salir de la prensa (que ha sido expuesta al sol o a la luz difusa, según la *dureza* del clisé) se fija la imagen en el baño de hiposulfito. — La positiva resulta de tonos amarillentos, poco agradables; para darle un tono negro-azulado más agradable, se sumerge el papel en un baño que contenga en disolución una sal de oro (**viraje**); la plata precipita al oro y éste cambia el color de la imagen.

§ 47. Estaño. Bismuto

1. **El estaño** es un metal blanco-brillante, de densidad 7,3, blando y muy fusible (funde a 235°). Por su estructura cristalina, cruje cuando se dobla una barra. Se deja extender en hojas muy delgadas (*papel de estaño*), empleadas para envolver chocolate, queso y otros comestibles. Por su plasticidad, se aplica también a la construcción de cápsulas para botellas, tubos para colores al óleo, etc.

Aleado con el cobre constituye el *bronce*, y con el plomo da el metal para soldar. La plancha de hierro revestida de estaño es la *hojalata*. También se revisten de estaño algunos utensilios de cocina, especialmente los de cobre.

2. A la temperatura ordinaria, **el estaño conserva enteramente su brillo** en contacto del aire. Pero una vez fundido se oxida con gran facilidad, y a elevada

temperatura arde con llama brillante. El óxido SnO_2 (Sn tetravalente) se reduce por el carbón (o por el H) a Sn metálico (analogía con el plomo).

Se supone que aun a la temperatura ordinaria, el estaño se combina con el oxígeno, pero la capa de óxido, delgadísima y transparente, preserva de la oxidación al metal restante.

El agua no ataca al estaño.

Los serpentines de los alambiques para destilar agua son comúnmente de estaño, o se hallan revestidos interiormente de estaño.

3. El HCl concentrado y caliente **disuelve** al Sn con desprendimiento de H. La solución contiene Cl_2Sn (cloruro estannoso).

a) Atacando el Sn con agua regia ($\text{ClH} + \text{NO}_2\text{H}$) o tratando la solución de Cl_2Sn con agua de cloro (§ 13), el estannion Sn'' pasa a estannion Sn'''' . Dejando simplemente expuesta la solución de Cl_2Sn al aire, absorbe O y se enturbia por transformarse el Sn'' en Sn'''' . Para conservar el Sn'' conviene mantener unas hojas de estaño sumergidas en la solución de Cl_2Sn .

b) Las soluciones de Sn'' , a causa de su tendencia a formar Sn'''' , son altamente reductoras. Agréguese a la solución de Cl_2Sn la solución de Cl_2Hg : se producirá primero un precipitado blanco, por haber pasado el Cl_2Hg , cloruro mercúrico, soluble, a ClHg , cloruro mercurioso, insoluble; y después el precipitado blanco se convertirá en gris, por haberse reducido el ClHg a Hg metálico, finamente dividido.

c) El NO_2H concentrado ataca al Sn, y lo convierte en un compuesto insoluble, *ácido metaestannico*, soluble en KOH por formar la sal potásica correspondiente.

d) El Cl_2Sn es un líquido claro como el agua, que se obtiene por la acción directa del Cl seco sobre Sn seco. El agua lo descompone: $\text{SnCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4 \text{ClH}$; por esto da humos en el aire (vapor ácuo de la atmósfera).

Por estas propiedades del Cl_4Sn , el Sn tetravalente debe considerarse como metaloide.

e) El hidróxido estánnico $\text{Sn}(\text{OH})_4$ puede considerarse como hidrato del óxido SnO_2 , pero como aquél presenta propiedades ácidas, al SnO_2 le corresponde el nombre de anhídrido estánnico (de fórmula semejante a CO_2 y a SiO_2). Los **estannatos** corresponden al ácido metaestánnico SnO_3H_2 (como los carbonatos corresponden al ácido CO_3H_2).

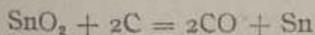
4. Los iones Sn^{++} y Sn^{++++} se reconocen y diferencian por los siguientes reactivos:

a) **Con el OH'** (KOH , NaOH): el Sn^{++} da precipitado blanco de SnO_2H_2 soluble en exceso de álcali, porque posee débiles caracteres de ácido: el Sn^{++} pasa a formar el anión SnO_2'' . El Sn^{++++} da precipitado blanco de SnO_2H_4 muy soluble en exceso de álcali, por formarse el anión SnO_2''' .

b) **Con el S''** (ácido sulfhídrico): el Sn^{++} da precipitado pardo de SnS , soluble en los sulfuros alcalinos en presencia de azufre, por formarse el anión complejo SnS_3'' . El Sn^{++++} da un precipitado amarillo de SnS_2 , soluble en los sulfuros alcalinos por formación de SnS_3''' . También se disuelven así SSn como S_2Sn en KOH o NaOH .

En las soluciones salinas **el estaño precipita al plomo y es precipitado por el zinc**. Su tensión de ionización es intermedia entre la del zinc y la del plomo.

5. **El mineral más importante de estaño es la casiterita SnO_2** o anhídrido estánnico. De él se extrae el Sn reduciéndolo en un horno con carbón:



a) **La casiterita se halla cristalizada en el sistema tetragonal** (fig. 97), con los cristales a menudo macla-

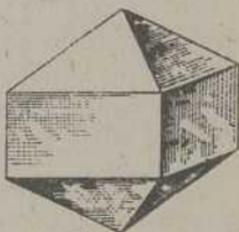


Fig. 97.
Cristal de casiterita.

dos (fig. 98) en la forma llamada por los mineros *pico de estaño*; es oscura y hasta negra y su brillo litoideo, no metálico; muy dura y muy densa; casi infusible e inatacable por los ácidos.

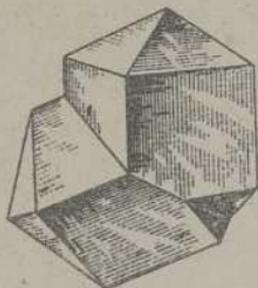


Fig. 98.
Macía de casiterita.

b) Artificialmente se obtiene el SnO_2 calentando Sn en contacto del aire: se presenta en forma de polvo gris (si está puro es blanco), que recibe el nombre de *ceniza de estaño* y se usa para el pulimento de los metales. Añadido al vidrio fundido, éste al solidificarse resulta blanco y opaco (vidrio opal).

6. El **bismuto**, es un metal de estructura cristalina, muy parecido al antimonio; presenta visos rosados. Es frágil; su peso específico es 9,8 y su punto de fusión 267° . Como el hielo, al fundirse se contrae.

Utilízase para la preparación de **aleaciones muy fusibles**, como la de Wood, que funde a $60^\circ,5$ (4 p. de Bi, 2 p. de Pb, 1 p. de Sn y 1 p. de cadmio, Cd); la de Rose, que funde a 94° (2 p. de Bi, 1 p. de Pb y 1 p. de Sn).

(El **cadmio** es un metal muy parecido al zinc, física y químicamente; su sulfuro, insoluble, es amarillo.)

7. A la temperatura ordinaria, el bismuto, expuesto al aire, no se altera. Convenientemente calentado, arde y se convierte en **óxido de bismuto** Bi_2O_3 , polvo amarillo, soluble en los ácidos.

a) El hidróxido correspondiente $\text{Bi}(\text{OH})_3$, no se conoce. Cuando una solución de una sal de Bi se trata con KOH se obtiene un precipitado blanco, amorfo, de $\text{BiO} \cdot \text{OH}$ **metahidróxido** de bismuto.

b) Existe también el Bi_2O_3 , **anhídrido bismútico**, de propiedades ácidas muy débiles, y que con los álcalis da compuestos poco estables.

8. El bismuto no se disuelve en ClH . **Se disuelve en SO_4H_2** , formando sulfato $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}_2$ y desprendiendo SO_2 . **Se disuelve en NO_3H** aun en frío, dando $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$.

El Cl_3Bi se forma por la acción del Cl sobre el Bi caliente, o bien disolviendo Bi en agua regia. El agua enturbia sus soluciones (carácter general de las sales de Bi), por formarse BiOCl insoluble.

Las sales de Bi^{+++} dan las siguientes **reacciones**:

a) Con OH' (hidróxidos solubles): precipitado blanco de $\text{BiO} \cdot \text{OH}$, insoluble en exceso de álcali.

b) Con H_2O : fraccionamiento. Lo impide el NO_2H pero no el ácido tartárico (§ 43.^a).

c) Con S'' (sulfuros solubles o SH_2): precipitado negro pardusco de Bi_2S_3 , insoluble en ácidos diluidos y en sulfuro amónico.

9. Existe el Bi en algunos minerales y especialmente en estado **nativo**: se separa de la ganga por fusión (ganga = impurezas térreas o rocosas).

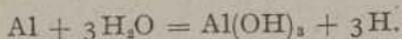
§ 48. Aluminio

1. El **aluminio** es un metal blanco azulado, de bastante tenacidad, dúctil y maleable; su densidad es 2,7 y su punto de fusión 700° .

Con el cobre, con el magnesio y con otros metales forma diversas **aleaciones** ligeras, muy usadas en la técnica industrial.

2. **En contacto del aire**, el aluminio, a la temperatura ordinaria, no se altera. Atribúyese esta resistencia, sin embargo, a la formación instantánea, en cuanto el metal queda al descubierto, de una capa de **óxido**, Al_2O_3 , incoloro y transparente. Esta misma capa de óxido impide la acción del agua sobre el aluminio.

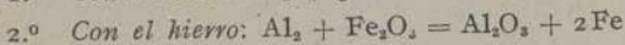
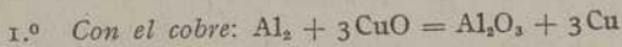
La acción enérgica del agua sobre el aluminio se puede mostrar de la siguiente manera: frótese enérgicamente con una gota de mercurio una lámina de aluminio mediante un trapo mojado en ácido clorhídrico; el aluminio queda revestido de una capa especular de amalgama; introducida la lámina amalgamada en agua, produce un abundante desprendimiento de hidrógeno. Si en vez de sumergirlo en agua se abandona al aire la lámina amalgamada, se cubre de un voluminoso moho blanco (de hidróxido de aluminio), con desarrollo de calor muy perceptible:



La tendencia del aluminio a combinarse con el oxígeno es tan grande, que el metal Al en polvo es el mejor reductor para los óxidos metálicos.

a) El alambre delgado de aluminio y el polvo de aluminio (purpurina blanca) arden en el aire con llama muy brillante que emite luz de enérgica acción química.—Mezclando el polvo de aluminio con oxidantes (p. ej., clorato potásico) se obtienen pólvoras fotográficas equivalentes a las preparadas con magnesio. (Prepárese la mezcla con 3 p. de purpurina de aluminio y 7 p. de clorato potásico).

b) Mezclado en la proporción conveniente el aluminio en polvo con un óxido metálico (p. ej., el de cobre, el de hierro, el de cromo, etc.), si se enciende la mezcla en un punto, mediante una cinta de Mg, la inflamación se propaga a toda la masa; el aluminio se oxida y el óxido queda reducido a metal por ocurrir estas reacciones:



La incandescencia es debida a la diferencia entre el calor de formación del óxido del metal (hierro o cobre) y el calor de formación del Al_2O_3 . Con esta diferencia hay suficiente calor para: 1.º la fusión del hierro (u otro metal) resultante; 2.º la fusión de la alúmina, Al_2O_3 , resultante; 3.º la elevación de la temperatura de estos cuerpos a más de 2500° (Aluminotermia).

La operación puede realizarse en un crisol de tierra refractaria o de porcelana, o en una oquedad practicada

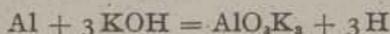
en un ladrillo. Para encender la **termita** conviene emplear bolitas formadas amasando polvo de magnesio con polvo de un oxidante (bióxido o clorato de bario) y proveyéndolas al moldearlas de una mecha de alambre o cinta de magnesio.

Aplicaciones. 1.^a A la obtención de metales por reducción de los óxidos. 2.^a Obtención del Al_2O_3 cristalizado artificial. 3.^a Soldadura del hierro mediante la mezcla de aluminio y óxido de hierro (*termita* de hierro).

3. El ácido clorhídrico disuelve aun en frío al aluminio con desprendimiento de hidrógeno:



También las **soluciones alcalinas disuelven al aluminio** con desprendimiento de hidrógeno; con la potasa cáustica en caliente, p. ej., se verifica esta reacción:



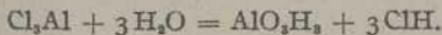
(análogamente al zinc, § 39,⁴).

El cuerpo AlO_3K_3 recibe el nombre de *aluminato potásico* y se puede considerar derivado del hidróxido aluminico AlO_3H_3 ; este hidróxido, frente a los ácidos enérgicos se comportaría como una base, y frente a las bases enérgicas, como un ácido.

El NO_3H no disuelve al aluminio; el SO_4H_2 lo disuelve a la temperatura de ebullición.

a) Las **soluciones de las sales de aluminio** químicamente neutras tienen reacción ácida y un sabor dulzaino y astringente.

b) **Hirviendo la solución acuosa** de Cl_3Al ocurre esta reacción:



La hidrólisis se verifica intensamente porque se separa, evaporándose, uno de sus productos: HCl .

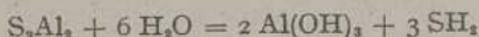
c) El **sulfato de aluminio** $(SO_4)_3Al_2$ cristaliza con 24 H_2O . — Si a una solución saturada de $(SO_4)_3Al_2$, se agrega

una solución saturada de SO_4K_2 se precipita una arenilla incolora que corresponde a esta composición: $(\text{SO}_4)_2\text{AlK}$, $12 \text{H}_2\text{O}$ (los 4 átomos de H correspondientes a 2 moléculas de SO_4H_2 han sido substituídos: 3 por Al y 1 por K); esta sal es conocida desde muy antiguo con el nombre de alumbre y está cristalizada en hermosos octaedros regulares. — La propiedad de formar alumbres con los sulfatos de los metales alcalinos es casi general en los sulfatos de los metales trivalentes (Fe, Cr, etc.).

4. La existencia, en una solución, del ion Al^{+++} puede reconocerse por los siguientes reactivos:

a) Con OH' (KOH, NaOH, etc.): precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$, soluble en exceso de reactivo (formación de aluminato). — Para la precipitación se puede emplear solución de amoníaco; entonces el precipitado es casi insoluble en exceso de reactivo.

b) Con el S'' del SH_2 no precipita; con el sulfuro amónico, en vez de precipitar sulfuro de aluminio S_2Al_2 precipita hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$ y desprende SH_2 . — El Al_2S_3 sólo se puede preparar por vía seca, pues el agua lo descompone enteramente (aplicación a la producción de SH_2):



c) También el carbonato de aluminio es descompuesto por el agua, y por esto los carbonatos alcalinos dan precipitado de hidróxido y desprendimiento de CO_2 .

5. Existen naturalmente minerales de aluminio cuya composición corresponde al hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$ y a sus anhídridos parciales y total:

<i>hidrargilita</i>	$\text{Al}(\text{OH})_3$
<i>bauxita</i>	.. (2 $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{H}_2\text{O}$ +)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>diasporo</i>	.. ($\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{H}_2\text{O}$ +)	AlO_2H
<i>corindón</i>	.. (2 $\text{Al}(\text{OH})_3 = 3 \text{H}_2\text{O}$ +)	Al_2O_3

La bauxita es el principal mineral para la obtención del aluminio. Por calcinación pierde $2 \text{H}_2\text{O}$ y se convierte

en *alúmina* Al_2O_3 . Por electrólisis de esta sustancia fundida se obtiene el aluminio en el horno eléctrico.

El *corindón* se presenta cristalizado en el sistema hexagonal y se distingue por su gran dureza. La variedad granujienta que ordinariamente está teñida en oscuro por el óxido de hierro, recibe el nombre de *esmeril*. — Las variedades de corindón transparentes y coloreadas se emplean como piedras preciosas de gran valor: *zafiro*, *rubi oriental*, *esmeralda oriental*, *topacio oriental*.

Además de los minerales constituidos por la *alúmina* (óxido) más o menos hidratada, encuéntrase en la corteza terrestre, y tienen importancia, práctica, los siguientes:

a) La *criolita*, fluoruro doble de aluminio y sodio, que existe en Groenlandia, en los Urales y en el Colorado, y se utiliza también en la extracción del aluminio.

b) La *alunita* o piedra de alumbre, que se halla especialmente en distritos volcánicos.

c) La *espinela* o aluminato magnésico $(AlO_3)_2Mg$ cristaliza en octaedros del sistema regular, frecuentemente maclados; la variedad más conocida, llamada *rubi*, es la roja. Se encuentra en Ceylán.

d) La *turquesa oriental*, fosfato de aluminio hidratado, de color azul celeste. Se encuentra en Persia.

e) Los *silicatos de aluminio* naturales, de composición más o menos compleja, son muy abundantes y variados: *topacio* (silicato y fluoruro), *turmalinas*, *granates* (silicatos dobles de Al y Ca, Fe o Mn), *esmeraldas* (silicatos de Al y berilio, metal raro), *micas* (silicatos aluminicoalcalinos con más o menos Fe, Mg, Ca, y a veces Li), etc. (pág. 134). — Los más interesantes son los *feldespatos* y las *arcillas*.

El *caolín* o *arcilla* proviene de la disgregación de los feldespatos (§ 32, ^{4a}); tiene la composición correspondiente a la fórmula $Al_2Si_2O_{12} + 4H_2O$, es incoloro, y cuando está pulverulento, blanco. Pero la arcilla está siempre teñida por el hierro proveniente de la descomposición de minerales piroxénicos, anfibólicos y micáceos. Las arcillas, unidas a gran cantidad de hidrato férrico, dan el *ocre* empleado

como sustancia colorante; análoga composición tiene el *almagre*. Cuando las arcillas están unidas con el carbonato de cal en la proporción de 25 a 50 % forman las *margas*, y si además contienen arena, forman las *gredas*. Variedad de marga finísima y compacta es la *piedra o caliza litográfica*.

6. Aplicaciones de los compuestos de aluminio.

a) El hidróxido de aluminio, por su propiedad de fijar ciertas sustancias colorantes, se utiliza en *tintorería* para preparar lacas y como mordiente.

Calientese un puñado de virutas de palo campeche con agua hasta obtener una solución intensamente coloreada. Agréguese algo de alumbre a la solución obtenida. Precipítese con carbonato sódico el hidrato de aluminio: este precipitado resultará teñido y la solución incolora. (El precipitado de color recibe el nombre de *laca*.)

En otra solución de palo campeche caliéntense unas fibras de lana blanca; lávense después con agua destilada y el color desaparecerá. Pero hirviendo antes la lana en solución de alumbre, exprimiéndola y pasándola por una solución diluida de sosa, el color que después adquiera en la solución de palo campeche no desaparecerá por el lavado. Las sustancias que, como el alumbre, sirven para fijar los colores sobre los tejidos, reciben el nombre de *mordientes*.

b) **Cementos y cales hidráulicas.** Por calcinación de las margas naturales o de las mezclas artificiales de caliza y arcilla se obtienen **cales**, con las cuales se preparan morteros que tienen la propiedad de fraguar (cuajarse) y endurecerse, más o menos aprisa según la proporción de arcilla, aun debajo del agua. Se llaman *cales hidráulicas* cuando contienen 6 a 30 % de arcilla, y *cementos*, cuando contienen 40 a 50 % de arcilla. El endurecimiento de las cales hidráulicas y cementos se atribuye a la formación de silicato cálcico y aluminato cálcico (o de alúminosilicato cálcico: pág. 134).

c) La arcilla, en sus diversas clases, constituye la primera materia de la *alfarería* y *artes cerámicas*. El

fundamento de esta aplicación estriba en que la arcilla en su estado ordinario, aunque insoluble, se deslíe fácilmente en agua, y además forma con ella masas plásticas; pero *cocida* a elevada temperatura pierde agua, experimenta una contracción y adquiere una dureza y una consistencia indestructible por la acción del agua.

La arcilla pura es uno de los materiales más refractarios, pero sus impurezas la vuelven fusible.

Para fabricar objetos de **porcelana** se moldean con la arcilla más pura, mezclada con feldespato; se dejan secar y se cuecen por primera vez a 900°. Sumérgense luego en una lechada de feldespato finamente pulverizado; el agua impregna los poros del objeto y el feldespato reviste su superficie. Por una segunda cocción a elevada temperatura, 1500°, el feldespato funde (aunque difícilmente fusible, su punto de fusión es menor que el de la masa primitiva) e impregna a la porcelana y forma sobre ella un brillante esmalte. Para evitar una excesiva contracción por cocción en los objetos de porcelana, a la pasta de caolín y feldespato se agrega sílice pura. (Como el barniz fundido a elevada temperatura se pegaría fuertemente al suelo del horno, en los objetos de porcelana debe dejarse siempre una porción — borde, fondo — sin barnizar.)

Para los objetos de **gres**, **loza**, **mayólica**, **fayance**, se emplean arcillas diversamente impuras, o mezclas algo fusibles; y como barnices, pastas fácilmente fusibles en cuya composición entra el plomo (en forma de sulfuro o de óxido), el manganeso (bióxido) y aun el boro, y para que el esmalte resulte de determinados colores, se agregan otros óxidos metálicos. El esmalte blanco, opaco, se obtiene, por ejemplo, agregando cenizas de huesos: el fosfato cálcico, insoluble en el esmalte, lo vuelve blanco y opaco. Una mezcla semejante es la que sirve para *esmaltar* vasijas de hierro.

Únicamente en la porcelana, la temperatura de la segunda cocción (esmaltado) es superior a la de la primera cocción. El esmalte de la porcelana no se resquebraja con el uso y sí el de la loza. Se puede obtener el esmaltado en la primera cocción (y por lo tanto bastará una cocción para la fabricación de los objetos de gres), arrojando clo-

ruro sódico al horno cuando se ha alcanzado la temperatura máxima. Los vapores de ClNa con el agua que pierde la arcilla y con el silicato aluminico que la constituye, dan ClH , que se desprende del horno, y silicato doble de aluminio y sodio (o aluminosilicato de sodio), suerte de vidrio fusible que esmalta a los objetos.

Para los **utensilios caseros de tierra cocida** debe ponerse mucho cuidado en la preparación del barniz para el vidriado, pues siendo a base de plomo puede resultar atacable por los ácidos (vinagre) y producir envenenamientos (§ 45) si no se ha preparado según fórmulas conocidas para vidriados inofensivos.

Las arcillas más bastas (con sílice, cal, óxido de hierro, etc.) se aplican a la construcción de **ladrillos, tejas, macetas**, etc. Si se desean obtener estos objetos impermeables, se les da un vidriado mediante una papilla de arcilla, galena y peróxido de manganeso. — El color rojo de los ladrillos, macetas, etc., se debe al hierro contenido en la arcilla.

§ 49. Hierro

1. El **hierro** es un metal blanco griseo, dúctil y maleable, algo blando cuando esta puro (hierro dulce). Funde a unos 1500° , pero mucho antes de esta temperatura se reblandece y permite la forja y aun la soldadura de dos trozos. Es el más magnético de los metales. El Fe no se amalgama.

Por la facilidad con que expuesto al aire se enmohece, se usa revestido de zinc (**hierro galvanizado**) o de estaño (**hierro estañado; hojalata**).

2. **El Fe arde** en el O puro; si está en polvo fino, arde en el aire; el producto de la combustión es Fe_3O_4 . Mientras se forja también arde, superficialmente, el Fe en el aire (§ 7,°); las escamas (batiduras de fragua) que se desprenden al recibir los martillazos son del óxido Fe_3O_4 . Calentado al rojo, el Fe descompone al

vapor de agua, con formación de Fe_3O_4 y desprendimiento de hidrógeno.

a) El **moho** u orín que se forma sobre el hierro expuesto al aire húmedo es de hidrato férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y en vez de proteger al metal subyacente, acelera su oxidación.

b) Además del Fe_3O_4 citado, llamado *óxido ferroso-férrico*, existen el FeO , *óxido ferroso*, que se obtiene artificialmente, y arde, sin encenderlo, en cuanto se pone en contacto del aire; y el Fe_2O_3 , *óxido férrico*, que existe naturalmente y también se obtiene por calcinación de algunas sales de hierro, especialmente del sulfato ferroso (§ 22, 5ª).

c) Además del hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, rojizo, insoluble, existe el hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$, blanco, insoluble, que tiende a pasar a férrico.

d) En los compuestos ferrosos el Fe actúa como **divalente** y en los férricos como **trivalente**. La oxidación convierte los compuestos ferrosos en compuestos férricos; la reducción da origen al cambio inverso.

3. Los ácidos ClH y SO_4H_2 diluídos **disuelven al hierro** con desprendimiento de hidrógeno (como el zinc).

a) Por esta acción de los ácidos sobre el hierro, se forman las **sales ferrosas**, Cl_2Fe y SO_4Fe .

b) Los **oxidantes** (agua de cloro, ácido nítrico, etc.) convierten las sales ferrosas en férricas, Cl_3Fe , $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}_2$. — Los reductores (Mg en polvo, Zn en polvo, etc.) convierten las sales férricas en ferrosas.

c) Pueden obtenerse directamente sales **férricas** disolviendo en los ácidos el hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

d) La sal ferrosa más importante es el **sulfato**, llamado también vitriolo o caparrosa verde, $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, cristalizada en prismas monoclinicos. En contacto del aire se convierte con facilidad en sulfato básico, pulverulento,

pardo amarillento, $\text{SO}_4\text{Fe}(\text{OH})$; constitución: $\text{Fe} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ = \text{SO}_4 \end{array}$. Con ella se obtuvo por primera vez (§ 22) el ácido sulfúrico (*aceite de vitriolo*).

e) La sal férrica más importante es el **cloruro**, $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de color rojo amarillento. Anhidro, sólo se puede obtener por la vía seca (acción del Cl sobre el Fe

en caliente), pues si se trata de separar el H_2O del cloruro cristalizado, ocurre esta reacción: $FeCl_3 + 3 H_2O = Fe(OH)_3 + 3 HCl$ (hidrólisis: semejanza con Cl_3Al). El color rojo de las sales férricas es debido al $Fe(OH)_3$ formado por hidrólisis.

4. Caracteres y diferenciación del Fe^{++} (ferroión) y del Fe^{+++} (ferriión).

a) Las soluciones de Fe^{++} (sales ferrosas) son ligeramente verdosas; las de Fe^{+++} (sales férricas) son rojizas.

b) Con OH^- (álcalis) el Fe^{++} da precipitado verdoso de $Fe(OH)_2$, que por la acción del O del aire pardea muy pronto (conversión en $Fe(OH)_3$); el Fe^{+++} da precipitado pardo gelatinoso de $Fe(OH)_3$, que desecado y calcinado, se convierte en Fe_2O_3 .

c) El SH_2 no precipita las sales ferrosas; a las férricas las reduce a ferrosas con precipitación de azufre (blanco, por estar finamente dividido).

d) El sulfuro amónico da con Fe^{++} precipitado negro de SFe , muy soluble en los ácidos. Con Fe^{+++} da el mismo precipitado de SFe y además el de S .—Como el Al_2S_3 , el Fe_2S_3 , es destruido por el agua.

e) El ferrocianuro potásico $(CN)_6FeK_4$, o sea el anión $[Fe(CN)_6]^{4-}$, da con Fe^{++} precipitado blanco, que en contacto del aire se vuelve azul; con Fe^{+++} da precipitado de $[(CN)_6Fe]_2Fe_4$, o azul de Prusia.

f) El ferricianuro potásico $(CN)_6FeK_3$, o sea el ferriciación $[Fe(CN)_6]^{3-}$, da con Fe^{++} un precipitado llamado azul de Turnbull, de composición idéntica a la del azul de Prusia; con Fe^{+++} da coloración (no precipitado) parda verdosa.

g) La tintura de nuez de agallas o de tanino (ácido gálico y ácido tánico): con Fe^{++} ennegrecimiento progresivo, en contacto del aire; con Fe^{+++} precipitado negro de galato o tanato férricos (es la substancia colorante de la tinta ordinaria; § 70.^a).

5. **Minerales de hierro.** Los compuestos de hierro son muy abundantes y están muy difundidos en la cor-

teza terrestre. Estos compuestos son los que dan color a las rocas y tierras, esencialmente formadas por compuestos *incolores* de Al, Ca, Mg y Si. Los principales minerales de Fe son los siguientes:

a) **Oxidos e hidróxidos:** la *magnetita* o *pedra imán* corresponde a la fórmula Fe_3O_4 , dura y compacta, negra, cristalizada en octaedros; el *oligisto* (negro metálico, con reflejos tornasolados) y la *hematites roja* corresponden a la fórmula del óxido férrico Fe_2O_3 ; la *limonita*, amorfa, llamada *hierro pardo* o *hematites parda*, tiene la misma composición que el orín $Fe(OH)_3$, y es el más abundante de los minerales de hierro. Las denominaciones roja y parda se refieren al color de la raya producida por frotación del mineral sobre un trozo de porcelana sin barnizar. La limonita mezclada con la arcilla constituye los ocreos (§ 48).

b) **Sulfuro.** La *pirita* usada en la fabricación del SO_2H_2 (§ 22) corresponde a la fórmula S_2Fe ; se presenta cristalizada en cubos o dodecaedros pentagonales (fig. 93), o en combinaciones de ambos (fig. 89); su color es dorado brillante; sobre el carbón (fig. 91) se puede hacer arder con llama azulada; da chispas con el eslabón (pág. 67). Muchas piritas contienen cobre en cantidad explotable. La *calcopirita*, sulfuro doble de hierro y cobre, es de color semejante al de la pirita, pero no da chispas con el eslabón y cristaliza en el sistema tetragonal (pág. 67).

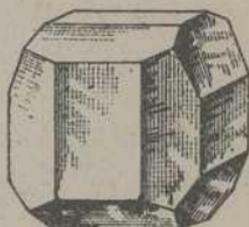


Fig. 99. Cristal de pirita.

c) **Carbonato.** La *siderita*, CO_3Fe , llamada también hierro espático, se presenta en masas pétreas, de color pardusco, debido principalmente a su tendencia a formar $Fe(OH)_3$.

6. **Obtención del hierro.** El hierro se extrae de los óxidos, hidróxidos y carbonatos de hierro naturales, pero no de los sulfuros, que dan hierro de muy mala calidad. — La mejor *mena* de hierro es el carbonato,

por la elevada proporción y la buena calidad del metal que con ella se obtiene.

La metalurgia del hierro, así en los procedimientos

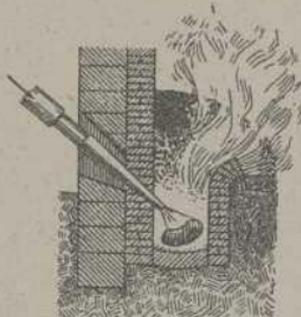


Fig. 100. Forja catalana.

primitivos representados por la fragua o forja catalana (figura 100), como en los procedimientos actuales en que se usan los altos hornos (figura 101), se funda en la reducción de los óxidos por el carbón.

a) El mineral se tuesta antes de introducirlo en el alto horno; por lo tanto, los hidróxidos y carbonatos pierden H_2O y CO_2 y quedan convertidos en óxidos.

b) En el horno (de 20 a 30 m de altura) se arrojan alternativamente cargas de mineral y de carbón por la parte superior; por la inferior penetra una fuerte corriente de aire; el oxígeno con el carbón forma CO , y este cuerpo reduciendo al Fe_2O_3 deja libre al hierro y forma CO_2 . —Al mineral se debe haber mezclado un fundente: éste será la cal si el mineral es silíceo; la sílice, si el mineral es calcáreo. En el horno, la sílice y la cal formarán, con otras impurezas del hierro, las escorias o vidrios fuertemente teñidos por el mismo hierro y otras sustancias. — El hierro obtenido en el alto horno es muy impuro; especialmente contiene hasta 6 % de carbono; corresponde a la clase de hierro llamada *fundición*.

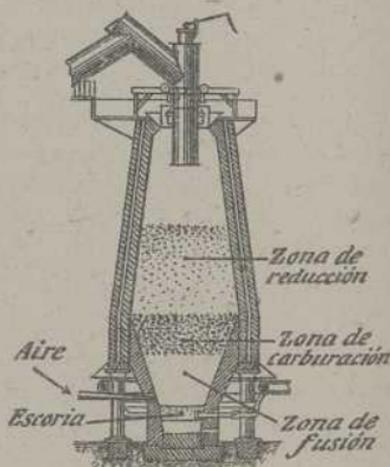


Fig. 101. Alto horno.

7. Clases de hierro. El *hierro dulce* o forjado, la *fundición* o hierro colado y el *acero* se distinguen químicamente en la proporción de carbono unida al hierro: esta proporción es mínima en el hierro dulce (0,2 a 0,5 % de C), máxima en la fundición (hasta 6 % de C) e intermedia en el acero (0,5 a 2 % de C).

El **carbono contenido en la fundición** está en parte combinado químicamente (carburo de hierro) y en parte libre, en forma de grafito. La fundición tiene el peso específico 7,1 y el punto de fusión a 1200°.

Obsérvese con una lente la superficie de rotura de un trozo de hierro fundido. — Disuélvase en HCl un trozo de fundición (mejor limaduras): ¿olor del H que se desprende? (debido a hidrocarburos resultantes de la acción del HCl sobre el carburo de hierro); ¿residuo insoluble?

Pueden distinguirse dos clases de hierro fundido: **fundición gris** y **fundición blanca**.

a) La **fundición blanca** se obtiene enfriando con gran rapidez el hierro líquido. — El carbono que se disuelve en el hierro líquido forma con Fe el carburo citado; este carburo, en frío, se descompone y abandona carbón grafitico. Pero si el enfriamiento es rápido, el carburo persiste y la fundición resulta blanca, muy dura y muy frágil.

b) La **fundición gris** se obtiene por enfriamiento lento (ordinario) del hierro fundido. — El carbono se separa en gran parte en forma grafitica. La fundición gris es menos frágil que la blanca y menos dura (se puede fácilmente limar, tornear, etc.).

c) Empleando en las fundiciones **moldes metálicos** (buenos conductores del calor) se obtienen objetos cuya masa de fundición gris está revestida de una capa de fundición blanca, y así se unen la poca fragilidad de la gris con la gran dureza de la blanca.

8. Para **convertir la fundición en acero** o en hierro dulce se quema el exceso de carbón. El acero tiene el peso específico de 7,6 a 8 y funde a 1400°. El peso especí-

fico del hierro dulce es 7,6 y su punto de fusión es de 1500°.

a) Manteniendo la fundición en fusión y agitada en un horno atravesado por corriente de aire, se queman el carbón y además las impurezas de S, P, Si. La operación recibe el nombre de **pudelación**.

b) Introducida la fundición líquida en un crisol en forma de pera, e insuflando a su través una corriente de aire, se determina también la combustión del carbón e impurezas, y el calor desprendido por esta combustión mantiene fundida la masa (procedimiento de BESSEMER).

c) El procedimiento de BESSEMER no elimina el fósforo, tan perjudicial al acero; para conseguir esta eliminación, dotaron THOMAS y GILCHRIST el convertidor de un revestimiento formado por cal y magnesia. Por la acción del oxígeno y de estas bases, el fósforo se fija en estado de fosfato cálcico o magnésico. Las escorias obtenidas, ricas en fósforo, sirven como excelente abono fosfatado (escorias Thomas).

d) El hierro dulce se convierte en acero añadiéndole carbón. Se rodean las barras de hierro con polvo de carbón y se calientan para que el carbón sea absorbido superficialmente; en seguida se forjan y se someten de nuevo a la acción del calor y del polvo de carbón; se repiten estas operaciones hasta obtener una masa lo más homogénea posible (*acero de cementación*). La homogeneidad perfecta se obtiene por fusión en crisoles (*acero fundido*). — Puede darse el carbón necesario al hierro dulce, fundiéndolo con la cantidad necesaria de hierro colado (*acero Martin*).

e) Así como pequeñas cantidades de P o de S empeoran al acero, pequeñas cantidades de otros elementos le dan especiales cualidades, exigidas para determinados usos (p. ej., gran dureza, mucha elasticidad, poca dilatibilidad por el calor, etc.). Así se emplean el acero cromado, el acero-vanadio, el acero-níquel, los aceros inoxidable, etc.

9. El acero posee en alto grado la propiedad de endurecerse por el **temple**. Se da este nombre a la operación de enfriar rápidamente, por inmersión en un líquido (generalmente agua), al metal incandescente.

Encandézcase el extremo de un muelle viejo de reloj (o una hoja de afeitar) y sumérgase rápidamente en agua: al tratar de doblar el objeto se romperá (fragilidad) y con el canto de la porción rota se podrá rayar el cristal de la ventana (dureza). En cambio, si el mismo acero, una vez encandecido, se deja enfriar espontáneamente al aire, resultará blando y flexible como un trozo de plomo. — El muelle primitivo no era duro como el acero templado, ni flexible como el recocido.

a) Estos cambios se deben a la formación (a la temperatura de incandescencia) del carburo de hierro y su descomposición durante el enfriamiento lento.

b) Para obtener un acero elástico como el del muelle del reloj, se temple primero el acero y después se recuece a temperatura conveniente; esta operación es muy difícil y delicada, y para apreciar el efecto producido se atiende al color (debido a la capa más o menos gruesa de óxido) que toma el acero. — Calientese por un extremo el objeto de acero y obsérvese la serie de colores comprendida entre la porción que ha estado candente y la que se ha mantenido fría.

§ 50. Níquel y cobalto

1. El níquel es blanco como la plata, con tinte ligeramente amarillento; su peso específico es 9; funde algo más fácilmente que el hierro y es completamente inalterable al aire. — Es poco soluble en ClH y en H_2SO_4 y muy soluble en HNO_3 . En el comercio se halla el níquel, impuro, en cubos.

2. Aunque existe un óxido Ni_2O_3 (níquel trivalente) y un hidróxido $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sólo se conocen las sales del níquel divalente, correspondientes al ion Ni^{++} .

La acción del HNO_3 sobre el Ni engendra el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

3. El ion Ni^{++} presenta los siguientes caracteres:

a) Las soluciones son verdes.

b) KOH y NaOH dan precipitado verde claro de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Este, por calcinación, da NiO gris.

c) El amoníaco da el mismo precipitado, soluble con color azul en exceso de reactivo.

d) El SH_2 no precipita al Ni^{++} ; el sulfuro amónico da SNi negro, soluble, con color pardo, en exceso de reactivo.

4. El mineral más importante de níquel es la **niquelina**, o arseniuro de níquel, que se presenta en masas compactas o granudas de color rojo de cobre claro muy brillante, con costras de color verde manzana en las porciones expuestas al aire.

Usase el níquel en la acuñación de monedas (75 % de Cu y 25 % de Ni), en la construcción de diversos objetos y en la preparación de algunas aleaciones; pero principalmente para el niquelado galvánico (se emplea como electrolito el sulfato de níquel, adicionado de otras sustancias).

5. **El cobalto** es blanco, algo rosado; peso específico 8,9; no funde con facilidad, pero su punto de fusión es inferior al del hierro. No se altera al aire. Difícilmente lo disuelven, con desprendimiento de H, el ClH y el SO_4H_2 diluidos. Lo disuelve con facilidad y rapidez el HNO_3 .

6. Aunque existen Co_2O_3 y $\text{Co}(\text{OH})_3$, las sales del Co trivalente tienen poca importancia práctica; son, en cambio, interesantes las correspondientes al ion Co^{++} .

a) La reacción entre Co y NO_3H da origen a $(\text{NO}_2)_2\text{Co}$. — La calcinación de esta substancia da Co_2O_3 negro; éste, al calor rojo vivo, se convierte en Co_3O_4 (análogo al Fe_3O_4) y al calor blanco en CoO.

b) Las sales de Co^{++} en disolución son de color rosa. — Concentrando la solución de $(\text{NO}_2)_2\text{Co}$, el color rosa va pasando a azul: este color, presentado también por la sal

anhidra, es de las sales de Co no disociadas en iones.

Aplicaciones. 1.^a *Tinta simpática.* Escríbase sobre un papel (no con pluma de acero, porque el Fe reemplaza al Co en sus sales), empleando como tinta una solución de una sal cobaltosa: los trazos de color rosa, una vez secos, apenas serán visibles, pero calentando suavemente el papel aparecerán con color azul intenso. 2.^a *Tarjetas higrométricas.* Teñida alguna figura con una sal de cobalto, se presenta de color rojo en el ambiente húmedo y de color azul en el ambiente seco.

c) El color de los vidrios azules en las vidrieras de colores, el de la porcelana azul, el del esmalte azul, etc., son debidos al cobalto; se emplea para teñirlos el Co_3O_4 en polvo negro. El mismo color azul comunican mínimas porciones de sales de cobalto a la perla de bórax (§ 55). Un vidrio fuertemente teñido de azul por el cobalto y pulverizado, constituye el color empleado en pintura con el nombre de *cobalto*.

7. Caracteres del Co^{++} . a) Con OH^- precipitado gris azulado de sales básicas, que pronto se vuelve rojizo, de $\text{Co}(\text{OH})_2$.

b) El amoníaco da el mismo precipitado gris azulado, soluble con color rojo en exceso de reactivo.

c) El SH_2 y el sulfuro amónico se comportan de igual manera que con el Ni^{++} ; pero el SCo no es soluble en exceso de sulfuro amónico.

8. Naturalmente, se encuentra cobalto en la *esmal-tita* (arseniuro) y en la *cobaltita* (sulfoarseniuro), que se presentan en masas granulares de color blanco de plata o gris de acero, las cuales, cuando han estado expuestas a la intemperie, se hallan cubiertas de unas costras de color de rosa (arseniato de cobalto), llamadas por los mineros *flores de cobalto*.

Generalmente, los minerales de Co contienen también Ni y los de Ni contienen Co.

§ 51. Cromo

1. El cromo es un metal blanco-azulado, muy brillante, duro, frágil, inalterable al aire; funde a más de 2000° y su peso específico es 6,8. El metal se usa aleado con el hierro, para dar especiales propiedades al acero (§ 49,^{8e}) y en el *cromado* galvánico.

2. El ClH y el SO_4H_2 lo disuelven, con desprendimiento de H. El líquido toma color azul (color del ion Cr^{++}), pero en contacto del aire se vuelve verde, porque el Cr^{++} pasa por oxidación a Cr^{+++} (el cromioión pasa a cromioión; la sal cromosa a sal crómica).

a) Las sales crómicas son muy parecidas a las férricas y a las aluminicas; el cloruro da cristales verdes, delicuescentes, de composición $\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; también existe un **alumbre de cromo** $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, que cristaliza fácilmente en hermosos cristales isomorfos con los del alumbre común (§ 48). Se halla en el comercio y es la sal crómica más empleada.

b) Las sales cromosas no tienen importancia práctica.

3. Reacciones del cromioión Cr^{+++}

a) El amoníaco precipita $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gris azulado, soluble con color rojizo en exceso de reactivo, por formación de un ion complejo; por ebullición el hidróxido vuelve a precipitar. — La potasa y la sosa cáusticas dan precipitados gris azulados de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ solubles en exceso de reactivo, con color verde esmeralda; por ebullición vuelve a precipitar el hidrato. — La calcinación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ da el óxido Cr_2O_3 polvo pardo. — Hidróxido y óxido se emplean en pintura. — El Cr_2O_3 se emplea para teñir de verde a los silicatos (vidrio, porcelana).

b) El SH_2 no da precipitado (tampoco lo daría con el Cr^{++}).

c) El sulfuro amónico y los sulfuros alcalinos dan precipitado de hidróxido (el Cr_2S_3 sólo se puede preparar por vía seca: el agua lo destruye). — El Cr^{++} con los sulfuros solubles hubiera dado precipitado negro de SCr .

4. El **hidróxido crómico** se comporta como base para los ácidos fuertes, y da con ellos sales crómicas. Pero con las bases enérgicas se comporta como ácido y da las correspondientes sales.

Estas sales corresponden al anhídrido parcial CrO_2H (derivado así: $\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_2\text{H}$) y son precisamente las sales CrO_2K y CrO_2Na las que existen en la solución de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en el exceso del álcali que lo ha precipitado.

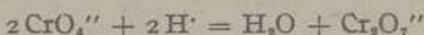
5. **Cromatos**. Las propiedades ácidas se hacen todavía más notables en los grados superiores de oxidación del cromo. Fundiendo cualquier compuesto de cromo con carbonato alcalino y un oxidante (nitrate, clorato) se obtiene una masa soluble en agua con color **amarillo**, por haberse formado un **cromato** de fórmula CrO_4K_2 o CrO_4Na_2 (según se empleara carbonato potásico o sódico).

a) Las soluciones de los cromatos presentan el catión CrO_4^{--} análogo al SO_4^{--} de los sulfatos.

b) El **ácido crómico** CrO_4H_2 sólo se ha podido aislar en circunstancias especialísimas. — El cromato potásico es una sal amarilla, isomorfa con el sulfato potásico; su solución acuosa es también amarilla: este es el color del *cromatión* CrO_4^{--} .

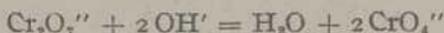
6. **Dicromatos**. Tratando las soluciones de **cromatos con un ácido**, el color amarillo se cambia en rojo, por convertirse el *cromatión* CrO_4^{--} en *dicromatión* $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$. Evaporando las soluciones así transformadas se obtienen cristalizados los dicromatos (potásico, sódico, amónico) de color rojo.

Ecuación. $2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2O$
o entre iones:



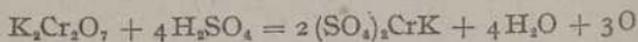
En cambio, tratando con un hidróxido la solución de un dicromato, el color rojo pasa a amarillo, por conversión del dicromato en cromato.

Ecuación. $Cr_2O_7K_2 + 2KOH = H_2O + 2CrO_4K_2$
o entre iones:



a) Tratando una solución **concentrada** de un dicromato con ácido sulfúrico concentrado, aparece un precipitado cristalino, rojo, de CrO_3 , anhídrido del ácido crómico $CrO_3 \cdot H_2O$ (recuérdese la fórmula del anhídrido sulfúrico). — El CrO_3 es muy oxidante; se halla en el comercio en agujas rojo-vinosas. 1. Póngase un poco de CrO_3 en una cápsula de porcelana, y mediante una cuchara viértanse encima algunas gotas de alcohol: se encenderán. 2. Prepárese *un poco* de solución muy concentrada de CrO_3 e impréguese en ella una tira de papel. 3. Calientese en un tubo de ensayo seco el CrO_3 seco: se ennegrece, funde a unos 190° , y a más elevada temperatura desprende oxígeno y se convierte en Cr_2O_3 .

b) Tratando el dicromato potásico sólido con ácido sulfúrico y calentando se obtiene alumbre crómico y se desprende oxígeno puro:



la mezcla de dicromato y H_2SO_4 se emplea con frecuencia como oxidante y se llama *mezcla crómica*.

7. Reacciones del $CrO_4^{''}$ y del $Cr_2O_7^{''}$.

a) El Ba^{++} (solución de una sal de bario) da un precipitado amarillo de CrO_4Ba , soluble en HNO_3 (análogamente se comporta Bi^{+++}).

b) El Pb^{++} (solución de una sal de plomo) da un precipitado amarillo de CrO_4Pb , insoluble en NHO_3 , soluble en una solución de KOH o $NaOH$.

c) El Ag' (solución de una sal de plata) da un precipitado rojo ladrillo de CrO_4Ag_2 muy soluble en el amoníaco y en los ácidos minerales (análogamente se comporta Hg').

d) El SH_2 (sobre una solución de bicromato acidulada) determina la transformación del cromatión CrO_4'' en cromión Cr''' (y por lo tanto el color rojo de la solución se vuelve verde) y precipita azufre. — Si el líquido no está suficientemente acidulado precipita hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})_3$, verde, u óxido Cr_2O_3 , pardo. (De igual manera se comporta el sulfuro amónico.)

e) Calentada la solución de cromato o dicromato con alcohol y ácido clorhídrico, el cromato pasa a sal crómica (color verde) y el alcohol se oxida, para convertirse en aldehído (se percibe el olor de esta substancia, § 61).

f) Unas gotas de solución de un cromato, añadidas al agua oxigenada (§ 12) dan coloración azul. Agitado el líquido con éter, el color azul pasa al éter. — Debe evitarse un exceso de cromato.

8. Las principales aplicaciones de las sales de cromo estriban: a) en la propiedad de insolubilizar la cola o gelatina, por formar esta substancia una combinación insoluble con el hidróxido crómico; b) en la precipitación electrolítica del cromo (objetos cromados).

a) En virtud de esa propiedad, se emplea el alumbre de cromo para curtir pieles: es muy apreciado el cuero curtido al cromo.

b) Los cromatos insolubilizan a la gelatina y a la goma, reduciéndose a óxido crómico por la acción de la luz. Embadurnando un papel con la mezcla de una solución de gelatina o goma con otra de bicromato, adicionadas de una substancia colorante, y expuesta una vez seca la hoja de papel a la luz detrás de un clisé fotográfico, como si se tratara de papel citrato ordinario, lavándola después con agua, sólo se disolverá la gelatina, y se desprenderá la materia colorante, de los puntos que no hayan recibido la acción de la luz. En esto se funda el procedimiento fotográfico por el que se preparan las llamadas *gomas bicromatadas*.

9. En la corteza terrestre existe el **hierro cromado** o **cromita**, de composición FeCr_2O_4 análoga a la del Fe_3O_4 ; puede considerarse como la sal de hierro del ácido CrO_2H ya citado. De este mineral se parte para obtener los demás compuestos de cromo.

El metal se aísla por reducción del óxido: siendo tan elevado el punto de fusión del cromo, el mejor procedimiento de reducción del óxido es la *aluminotermia* (§ 48), es decir: la inflamación, con Mg, de la mezcla de Cr_2O_3 y Al.

10. **Metales pasivos.** El cromo obtenido por aluminotermia, como el hierro que se ha sometido por unos momentos a la acción del ácido nítrico concentrado, resultan inatacables por el ácido clorhídrico o sulfúrico diluído frío (no desprenden hidrógeno) y por el ácido nítrico aun en caliente. Son susceptibles de adquirir por diversas causas tal estado, llamado **pasivo**, además del hierro y el cromo, el cobalto, el níquel y otros metales menos comunes.

§ 52. Manganeso

1. El **manganeso** es un metal de aspecto semejante al hierro, pero con un tinte rojizo; su peso específico es aprox. 7,6 y su punto de fusión (unos 1900°) es superior al del hierro; es muy duro y frágil. Expuesto al aire húmedo, se enmohece como el hierro, y su orín es de color pardo oscuro.

Se emplean algunas de sus aleaciones, especialmente el acero manganesífero.

2. Los ácidos disuelven al manganeso con gran facilidad (ClH , H_2SO_4 con desprendimiento de H); las

soluciones son de color rosado y contienen el *manganación* Mn^{++} (¿Fórmulas del cloruro y del sulfato manganosos?)

a) Agregando KOH o NaOH a una solución de una sal manganosa, se forma un precipitado rosado de $Mn(OH)_2$, o hidróxido manganoso, que en contacto del aire se vuelve rápidamente pardo, por pasar a $Mn(OH)_3$, o hidróxido mangánico (Mn trivalente); pero no se conocen sales mangánicas (del *manganión* Mn^{+++}).

b) Se conoce el **óxido manganoso** MnO , polvo verdoso que expuesto al aire se convierte fácilmente en Mn_2O_3 ; el **óxido mangánico** Mn_2O_3 , que existe naturalmente en cristales pardos y forma la *braunita*; el **óxido manganoso-mangánico** Mn_3O_4 , que forma la *hausmanita*, de color gris oscuro, y se produce artificialmente, en polvo pardo rojizo, calcinando cualquier otro óxido de manganeso; y el **bióxido de manganeso** MnO_2 que es el más importante de los minerales de manganeso (forma la llamada *pirolusita* o *manganesa*), y es un oxidante muy empleado (con HCl da Cl y forma Cl_2Mn ; por simple calcinación desprende O_2). **Preparación del cloruro manganoso:** prepárese Cl_2Mn por reacción entre MnO_2 y HCl (§ 13) *al aire libre*: la solución resultante concéntrese y después enfriese para que cristalice la sal.

3. Manganatos. Por fusión de cualquier compuesto de Mn con un carbonato (o mejor con un hidróxido) alcalino, en presencia del aire, o añadiendo sustancias oxidantes, se obtienen sales verde-oscuras cuyas soluciones acuosas poseen color verde, por contener el *manganación* MnO_4^{--} , análogo al sulfatión y al cromatión. Los manganatos son isomorfos con los sulfatos y los cromatos.

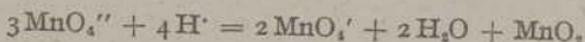
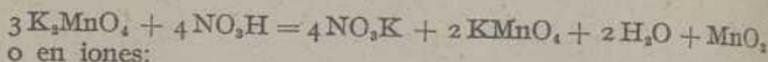
a) El ácido mangánico MnO_4H_2 no se ha obtenido.

b) El MnO_4K_2 en solución alcalina es estable; en solución acuosa neutra sólo se conserva fuera del contacto del aire; de otra suerte, su color verde va cambiándose en violeta, por convertirse en *manganación* MnO_4^{--} en **perman-**

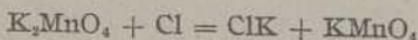
ganación MnO_4' . Por este cambio de color se dió el nombre de **camaleón mineral** al manganato potásico.

c) El cambio de MnO_4'' en MnO_4' es acelerado por los ácidos o por el cloro; la acción del aire se debe al CO_2 que contiene.

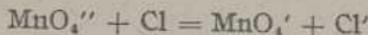
Ecuaciones. 1. **Con un ácido:**



2. **Con el cloro:**



o en iones:

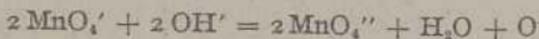


Observación. Cuando el cambio es causado por el cloro, no se forma MnO_2 que causa en el líquido rojo un enturbiamiento pardo.

4. Permanganato potásico. Es la sal potásica del permanganación MnO_4' , análogo al cloración ClO_4' ; corresponde a la fórmula MnO_4K y es isomorfo con el perclorato potásico ClO_4K . Se presenta cristalizado en prismas rómbicos de color violeta intenso, con reflejos verdosos y brillo algo metálico; se disuelve con facilidad en el agua y la solución es de color purpúreo intenso. Químicamente, es un oxidante enérgico.

a) Hirviendo el MnO_4K en disolución, con un exceso de álcali, se transforma en manganato.

Ecuación. $2\text{MnO}_4\text{K} + 2\text{KOH} = 2\text{MnO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
o entre iones:



b) Los cuerpos reductores (p. ej., SO_2 , sulfitos, sales ferrosas, etc.) se oxidan a expensas de la reducción del

permanganato, especialmente acidulando las soluciones. Como al descomponerse el permanganato, su solución pierde el color, si añadimos gradualmente a la solución de una sal ferrosa una solución valorada (§ 34) de MnO_4K , mediante una bureta, y detenemos la adición en el momento en que el color del permanganato no se desvanece, del número de cm^3 de la solución de MnO_4K consumidos podremos deducir la concentración de la solución de sal ferrosa. El mismo procedimiento se aplica al análisis cuantitativo de otras substancias reductoras. En el caso de sal ferrosa, se verifica la siguiente reacción: $2\text{KMnO}_4 + 10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$.

c) Las soluciones algo concentradas de MnO_4K oxidan (quemar) a las substancias orgánicas, reduciéndose el MnO_4K a MnO_2 , pardo, insoluble; a esto es debido el color pardo que el permanganato da a la piel, al papel, etc. — Las soluciones de MnO_4K no pueden filtrarse con papel. — *Aplicaciones.* Determinación volumétrica de la cantidad de materias orgánicas contenida en un agua. — Desinfección. — Blanqueo (el MnO_2 que queda adherido al objeto blanqueado, se solubiliza con SO_2).

d) Tratando con SO_2H_2 concentrado el MnO_4K sólido (en un mortero o cápsula de vidrio o porcelana) se forma un líquido oleaginoso, de color morado intenso: es el anhídrido permangánico, Mn_2O_7 , que da con facilidad vapores violetas y se descompone con desprendimiento de oxígeno ozonizado: huélase la pasta obtenida. Mojando en ella una varilla de vidrio y aplicando la porción mojada a la mecha de una lamparilla de alcohol, ésta se enciende (carácter fuertemente oxidante del Mn_2O_7 y del ozono).

5. Reacciones del manganoión Mn^{++} .

- El OH' da el precipitado ya indicado.
- El SH_2 no precipita. El sulfuro amónico da un precipitado color de carne, de SMn hidratado; un exceso de reactivo o la ebullición lo deshidratan y toma color verde. Expuesto al aire se oxida con rapidez y toma color pardo.
- Si a la solución de cualquier compuesto de Mn exento de cloro, se añade NO_2H y PbO_2 y se hierve, cuando se

haya depositado el exceso de PbO_2 insoluble, el líquido habrá tomado color purpúreo, por haberse formado ácido permangánico, MnO_4H .

6. El más importante **mineral de manganeso**, la *pirolusita* MnO_2 , tiene una dureza comprendida entre la del yeso y la de la calcita, y un peso específico inferior a 5. Llámanse también *jabón de vidrieros*, porque añadida a la masa de vidrio fundido elimina el color verdoso debido al hierro que la masa contenía; añadida en exceso, el vidrio resulta teñido de violeta.

El **manganeso metálico** puede obtenerse de sus óxidos, como el cromo de los suyos.

§ 53. Oro

1. **El oro** es un metal amarillo, blando; muy dúctil y maleable; de densidad 19,3 y punto de fusión 1045° . Es completamente inalterable al aire.

Para darle alguna dureza se emplea siempre **aleado** con el cobre o con la plata; la *ley* de las monedas de oro es de $\frac{900}{1000}$. En los objetos de orfebrería se expresa en quilates la riqueza en oro (así se dice: oro de 18 quilates, oro de 14 quilates); el oro puro corresponde a 24 quilates. *Problema.* ¿De cuántas milésimas es el oro de 18 quilates?

2. **No se disuelve el oro** en los ácidos HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , pero sí en una mezcla de HCl y HNO_3 .

a) Por haberse considerado al oro como el rey de los metales, la mezcla de HCl y NO_3H que lo disuelve recibió el nombre de **agua regia** (§ 25, 3^a).

b) Esta acción es debida a la tendencia que tiene el agua regia a ceder cloro; así, es soluble también el Au en el agua de cloro.

c) Las soluciones resultantes contienen el **aurión** Au^{+++} ; por evaporación se obtiene de ellas una masa parda, que

cristaliza con dificultad y cuya composición corresponde a la fórmula Cl_3Au (cloruro áurico).

d) Agregando a las soluciones de oro un exceso de ácido clorhídrico o un cloruro alcalino, cristalizan con facilidad sustancias amarillas que corresponden a las fórmulas Cl_4AuH , Cl_4AuK , Cl_4AuNa , y reciben los nombres de ácido cloroáurico, cloroaurato potásico, cloroaurato sódico; estas sustancias son las que generalmente ofrece el comercio con el nombre de cloruro de oro. En sus soluciones existe el anión $\text{Cl}_4\text{Au}'$.

e) Calentando el Cl_3Au a 180° se convierte en un polvo blanco, insoluble, correspondiente a la fórmula ClAu (cloruro auroso: oro monovalente).

f) El Cl_3Au y sus soluciones (e igualmente las de los cloroauratos) tienen fuerte tendencia a reducirse a oro metálico, y manchan a la piel de color violeta (oro finamente dividido).

3. Reacciones del auriión Au''' .

a) Las sales ferrosas (solución de SO_4Fe) lo reducen a Au metálico (en polvo finísimo, que visto por reflexión es pardo y visto por transparencia es azul). *Ecuación.* $\text{Cl}_3\text{Au} + 3\text{SO}_4\text{Fe} = (\text{SO}_4)_2\text{Fe}_2 + \text{Cl}_2\text{Fe} + \text{Au}$ o entre iones: $\text{Au}''' + 3\text{Fe}'' = 3\text{Fe}''' + \text{Au}$.

b) La solución de Cl_2Sn (§ 47.^a) produce en la de Cl_3Au una coloración roja debida al oro reducido, que forma una solución coloidal; al cabo de algún tiempo aparece un precipitado del mismo color, constituido por una suerte de laca (§ 48.^{6a}) de ácido estánnico y oro: este precipitado se llama púrpura de Cassius, y como la incandescencia no destruye su hermoso color, se emplea para dar color rojo al vidrio y a la porcelana.

c) El SH_2 precipita sulfuro de oro SAu_2 (sulfuro auroso) más o menos mezclado con oro metálico; el precipitado es insoluble en los ácidos, soluble en agua regia y en sulfuro amónico.

4. **En la Naturaleza** se encuentra el oro nativo (aunque no puro, pues está generalmente aleado con algo de plata y otros metales) en el cuarzo que atra-

viesa las pizarras cristalinas, y a veces en el granito, en el pórfido y aun en rocas volcánicas. En pequeños granos (pepitas) se halla mezclado con la arena (procedente de la disgregación de aquellas rocas), en terrenos de aluvión y en ciertos ríos.

a) Cuando los granos son algo gruesos, agitando las arenas en agua corriente, ésta se lleva la porción terrosa, menos densa, y quedan las pepitas, más densas.

b) Las partículas de menor tamaño pueden beneficiarse tratando las arenas con mercurio; el oro forma amalgama, y por destilación de ésta queda de residuo el oro metálico.

c) Mejor procedimiento es todavía el de tratar las arenas con una solución de cianuro potásico; éste, con intervención del oxígeno del aire, disuelve al oro para formar la sal $\text{KAu}(\text{CN})_2$, cuyos iones son K^+ y $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. De la solución obtenida se separa el Au mediante el Zn, o bien por electrólisis. — La misma sal se emplea para el dorado galvánico: éste se verifica de manera análoga al plateado (§ 46.^o).

5. Soluciones coloidales. En gran número de precipitaciones, si se satisfacen ciertas condiciones, en especial de dilución de los reactivos, se obtiene la substancia que se debía precipitar, aparentemente disuelta, pero formando en realidad una emulsión de finísimas partículas, sólo perceptibles en el ultramicroscopio, diseminadas en el disolvente. Esta forma especial de soluciones se denomina **coloidal**, por haber sido las de *cola* o gelatina las primeramente estudiadas.

a) El **ultramicroscopio** no se diferencia de un microscopio de gran aumento más que en el sistema de iluminación de la preparación: en el ultramicroscopio la iluminación es siempre lateral y, por lo tanto, si la preparación es de un cuerpo (líquido o sólido) absolutamente puro y transparente, a través del microscopio se observará un campo enteramente negro; mas si el cuerpo en cuestión lleva diseminadas partículas pequeñísimas (invisibles en

un campo claro), éstas se percibirán brillantes sobre el fondo negro, por la luz que difunden, dando la impresión de un cielo estrellado.

b) Las partículas, pequeñísimas, constitutivas de las soluciones coloidales reciben el nombre de **micelas** o **micrones** y al observarlas en el ultramicroscopio se ven dotadas de caprichosos movimientos de oscilación y traslación (*movimientos brownianos*).

c) Las soluciones coloidales se **distinguen** de las verdaderas soluciones o mezclas homogéneas de un líquido con un sólido: 1.º, en la difusión de la luz; 2.º, en que no alteran los puntos de fusión y de ebullición del líquido, ni su presión osmótica (§ 42, 4); 3.º, en que la sustancia coloide puede precipitarse ora espontáneamente, ora por adición de sustancias que no reaccionan químicamente con ella ni con el disolvente. (Este último carácter es común a las soluciones sobresaturadas, con las cuales no dejan de estar algo relacionadas las coloidales.)

d) Las soluciones coloidales reciben la denominación de **sol** y sus precipitaciones la de **gel**. Así, la solución coloidal de oro se llama *aurosol*, la de platino *platin-sol*, etc. (Por excepción se llama *colargol* la solución coloidal de plata.) — Los precipitados gelatinosos que hemos obtenido (el hidróxido aluminico, el hidróxido férrico, la sílice gelatinosa, el ferrocianuro de cobre, que se obtiene en forma de precipitado pardo tratando las sales cúpricas con ferrocianuro potásico, etc.) son verdaderos **geles** procedentes de la coagulación de las micelas en soluciones coloidales de efímera existencia. Las sustancias que, como las citadas, se precipitan en forma amorfa o gelatinosa son las que con más facilidad pueden quedar formando soluciones coloidales.

e) Una solución coloidal de hidróxido férrico se obtiene con mucha facilidad disolviendo una pequeña cantidad de cloruro férrico en gran cantidad de agua; el hidróxido (insoluble) que se forma por hidrólisis queda en solución coloidal. — Se admite que el color rojo que presentan las soluciones de las sales férricas (y aun el que presenta el cloruro férrico) es debido a la existencia en ellas del hidróxido férrico en solución coloidal.

f) En el § 53,^{3b} hemos visto la manera de obtener el aerosol y el aurogel mediante el cloruro estannoso. El **vidrio rojo**, teñido con púrpura de Cassius, es un aerosol en que el disolvente (vidrio fundido) se ha solidificado. Este modo de ver es comprobado por el aspecto que presenta en el ultramicroscopio el vidrio rojo.

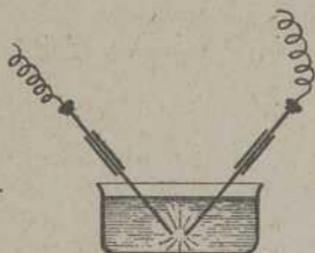


Fig. 102.
Obtención de metales coloidales.

g) Se forma el aerosol haciendo saltar debajo del agua (figura 102) el arco eléctrico entre electrodos de oro. Este procedimiento es general para obtener aerosol, colargol (electrocolargol), platinsol, etc. Favorece el resultado la adición al agua de un vestigio de álcali.

h) Se atribuyen a los soles metálicos notabilísimas propiedades terapéuticas.

§ 54. Platino. Amonio

1. El **platino** es un metal blanco, algo gris, muy dúctil y maleable, de peso específico 21,5 y punto de fusión 1775°. Completamente inalterable al aire, así en frío como en caliente. Aléase con muchos metales para dar aleaciones fusibles. También le atacan, en caliente, combinándose con él, el S, el P, el As, y los hidróxidos alcalinos.

a) El platino, por su ductilidad e infusibilidad (en las llamas ordinarias), se emplea mucho en los **laboratorios** de química, ora en forma de alambre, ora en la de crisoles, cápsulas, etc. Dado el elevado precio del Pt, todos estos objetos deben usarse con precauciones, cuidando de no ponerlos en contacto, a elevada temperatura, con las sustancias que los atacan.

b) El Pt tiene un coeficiente de dilatación casi igual al

del vidrio; por esto la soldadura de estas dos sustancias es permanente, y en los laboratorios los **alambres** de platino se usan soldados a tubitos de vidrio (fig. 109).

2. **No disuelven** al platino los ácidos HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ; pero sí el agua regia (aunque con más dificultad que al oro) y le ataca el cloro.

Los electrodos empleados en la electrólisis del HCl no pueden ser de platino (§ 13,¹).

3. La solución de Pt en agua regia contiene **ácido cloroplatínico**, H_2PtCl_6 (anión $\text{Cl}_6\text{Pt}''$, catión $2\text{H}'$); de esta solución, las sales potásicas (el K') precipitan Cl_6PtK_2 y las sales amónicas (§ 54^{6c}) precipitan $\text{Cl}_6\text{Pt}(\text{NH}_4)_2$, amarillos, cristalinos.

a) Aunque puede prepararse, en determinadas condiciones, el verdadero cloruro platínico Cl_2Pt , la substancia empleada en los laboratorios y en fotografía con el nombre de cloruro de platino es el ácido cloroplatínico.

b) Las sales de potasio y las de amonio constituyen el principal reactivo de las de platino, por el precipitado (poco soluble en agua; insoluble en alcohol) que producen. — Recíprocamente, las sales de Pt, en disolución, pueden servir de reactivo de las sales potásicas o amónicas.

c) El SH_2 , con las sales de Pt, da un precipitado negro de S_2Pt mezclado con Pt metálico, insoluble en HCl , aun hirviendo, y soluble en agua regia y en sulfuro amónico.

4. El *cloroplatinato amónico*, por calcinación, se convierte en platino metálico, finamente dividido (*esponja de platino*). En este estado el Pt ejerce con gran energía **acciones catalíticas**. Así, manteniendo un fragmento de platino que lleve adherida una porción de esponja de platino, en la corriente gaseosa, fría, que sale de un mechero Bunsen, absorbe el gas y el aire, determina su combinación, y por el calor que ésta desarrolla, se pone candente (lámpara sin llama); al fin se

enciende el gas. Pero a través de todos estos fenómenos, el Pt se mantiene inalterable. — El mismo fundamento tienen unos encendedores de bolsillo en que la esponja de platino determina la inflamación de los vapores de alcohol metílico, y algunos encendedores automáticos del gas del alumbrado.

a) Las acciones catalíticas de la esponja de platino son muy variadas.

b) Esta propiedad de la esponja de platino se debe a la gran superficie libre que en ella tiene el metal. El platino tiene la propiedad de absorber gases, especialmente el hidrógeno (y cuando está fundido, el oxígeno, como la plata). El experimento de la lámpara sin llama puede realizarse con un alambre de platino recién encandecido. En estado de fina división, la superficie libre es muy grande y por lo tanto son mucho más notables sus efectos.

c) Se llaman **acciones catalíticas** las acciones químicas que producidas por una substancia determinada, adquieren una intensidad desproporcionada a la cantidad empleada de dicha substancia, y ésta, después de la reacción, se encuentra inalterada. *Comparación.* El *catalizador* (substancia que ejerce la acción catalítica) desempeña en la reacción química un papel análogo al que la herramienta desempeña en las operaciones mecánicas (por ejemplo, la lámina metálica cortante del cepillo es capaz de transformar, sin alterarse, una grandísima cantidad de madera en virutas) o a la que el lubricante ejerce sobre la marcha de una máquina.

d) Los catalizadores son muy numerosos y la importancia de la catálisis es grande, así en el terreno científico puro como en el industrial. Recuérdese, p. ej., la industria del ácido sulfúrico catalítico (§ 22,^a).

5. El platino existe **nativo** en la tierra (Urals, Colombia, Canadá), hallándose también suelto entre las arenas; está asociado al hierro y a unos metales raros (osmio, paladio, rodio, iridio y rutenio) llamados metales de la mina del platino. Se purifica disolviéndolo en agua regia, precipitando, con cloruro amónico, el cloropla-

tinato amónico, calcinando esta substancia y fundiendo la esponja resultante, en un crisol de cal, mediante el soplete oxhídrico. — El Pt, antes de fundirse, se reblandece, como el hierro, y por esto se puede también forjar, soldar, etc.

6. Amonio. La solución acuosa de amoniaco (pág. 85) presenta una reacción fuertemente **alcalina** (devuelve el color azul al tornasol rojo; enrojece la fenolftaleína), y por consiguiente, contiene el anión OH' (§ 42.^o).

a) *Interpretación.* El NH_3 con el H' del agua forma el catión complejo NH_4' (nitrógeno pentavalente) y deja libre el OH' . Por lo tanto, en la solución de NH_3 , desempeña el NH_4 (amonio) el mismo papel que el potasio K en la solución de KOH (catión K'; anión OH'). — La solución de NH_3 contiene el hidróxido $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ semejante al K.OH.

b) El hidróxido amónico $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ no puede separarse de la solución: si ésta se trata de concentrar, el $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ se descompone en H_2O y NH_3 que se desprende. Por esto, la solución acuosa de NH_3 (y a veces el NH_3) recibe el nombre de **álcali volátil** (§ 23.^{3c}).

c) Así se explica la formación de sales de amonio. De ellas se han señalado las principales en el § 23.⁴. El **cloruro** ClNH_4 es sublimable (caliéntese en un tubo de ensayo), pero sus vapores están formados por una mezcla de ClH y NH_3 , que al enfriarse se recombinan (disociación, § 36.²). Usase para limpiar los metales que van a soldarse, porque el ClH producido por su descomposición a elevada temperatura disuelve las películas de óxido que pudieren formarse sobre los metales, y así puede «correr» la soldadura. El **sulfato** $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ se extrae de las aguas de loción (*aguas amoniacaes*) de los gases producidos por destilación seca de la hulla (p. ej., gas del alumbrado) y se emplea como abono nitrogenado. El **nitrato** NO_3NH_4 se emplea como excelente abono y en la preparación de mezclas frigoríficas. El **sulfuro** $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ es interesante en química analítica. El **bicarbonato** desempeña un importante papel en la industria de la sosa (§ 35.³).

7. El reconocimiento más fácil de las sales amónicas estriba en el desprendimiento de amoníaco (fácilmente reconocible, § 23) cuando se tratan con álcalis fijos. Es la misma reacción que se utiliza en la obtención del amoníaco.

- a) Agréguese una solución de potasa o sosa cáustica a una solución de cloruro amónico, y caliéntese ligeramente: por el olor y por la acción sobre el papel rojo de tornasol, se podrá reconocer el amoníaco desprendido.



Fig. 103.

Reconocimiento del amoníaco.

- b) El desprendimiento de amoníaco o álcali volátil puede reconocerse también mediante una varilla de vidrio humedecida con un ácido volátil (clorhídrico o acético): por combinarse los dos gases para dar un compuesto sólido (sal amónica), aparecen humos blancos (§ 23,^{4d} y fig. 103).

8. La electrólisis de las sales amónicas separa el catión NH_4 , que se descompone inmediatamente en H y NH_3 ; sin embargo, usando como cátodo el mercurio, éste absorbe el NH_4 esponjándose y perdiendo fluidez, hasta resultar una especie de amalgama (amalgama de amonio) bastante sólida, que pronto se descompone en Hg , NH_3 y H .

La amalgama de amonio se obtiene muy bien y con rapidez haciendo reaccionar en un tubo de ensayo (fig. 104) un poco de amalgama de sodio (§ 44^{1b}) con una solución de sal amoníaco; ocurre esta reacción:



y el mercurio, absorbiendo el NH_4 , se esponja y dilata, hasta llenar y rebosar el tubo, convertido en amalgama de amonio pastosa (fig. 104).

Además del ion complejo que forma con el hidrogenión (amonio NH_4^+), el amoníaco da **iones complejos** con el Ag^+ (§ 46, 4^a), con el Cu^{++} (§ 40), con el Co , con el Ni , con el Cr , con el Pt , etc.

9. Complejos metal-amónicos. El estudio de los compuestos que muchos metales dan con el amoníaco y los radicales ácidos, fué especialmente desarrollado por WERNER y sus discípulos.



Fig. 104.

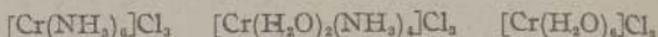
Amalgama de amonio.

a) A cada elemento se puede asignar un **número de coordinación** que expresa el número de radicales (básicos o ácidos) que ha de llevar su átomo directamente unidos para dar origen a un complejo; ese número es igual a 6 para la mayor parte de metales; a 4 para algunos otros elementos.

b) Cuando a un **átomo núcleo** están unidos en números iguales los radicales ácidos y básicos, p. ej., $(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_8$, el complejo no se comporta como electrólito, es decir, no se desdobra en iones; pero todo cambio de un radical básico por uno ácido o viceversa, hace que el complejo se comporte como catión o anión de cuantivalencia igual al número de tales cambios. Así $(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ es un catión monovalente, que forma, p. ej., el cloruro $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$; el $(\text{NO}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ es un catión divalente, que forma, p. ej., el triclорuro $[(\text{NO}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; el $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ es un catión trivalente que forma, p. ej., el cloruro $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; y por otra parte el $(\text{NO}_2)_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2$ es un anión monovalente que forma con el catión potasio la sal $[(\text{NO}_2)_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]\text{K}$; el $(\text{NO}_2)_6\text{Co}$ es un anión trivalente que forma con el catión potasio la sal $[(\text{NO}_2)_6\text{Co}]\text{K}_3$.

c) En muchos casos el número de moléculas de agua de **crystalización** de las sales crystalizadas se ha hallado igual al número de coordinación del correspondiente metal; se ha interpretado este hecho atribuyendo a las moléculas de agua caracteres análogos a las de amoníaco en la for-

mación de complejos. Compruébalo, p. ej., la existencia de las siguientes sales:



pero la última es precisamente el $\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ del § 51.^{2a}

d) Complejos de análoga constitución da con los metales el **cianógeno** (p. ej., ferrocianuros y ferricianuros: §§ 49,⁴ y 67,⁵).

e) Complican estas cuestiones, y aumentan su interés, además de la existencia de núcleos múltiples, frecuentes casos, en los complejos químicos, de **isomería**, estereoisomería y transposición molecular que se habían antes creído exclusivos de las sustancias orgánicas (compuestos del carbono, § 57 y siguientes), la variabilidad de algunos números de coordinación, la inestabilidad de ciertos tipos, etc.

§ 55. Ensayos por la vía seca

1. Para el reconocimiento de sustancias minerales, da útiles indicaciones la manera como actúa sobre ellas, sin estar disueltas, el calor, acompañando a veces esta acción de la de ciertos reactivos. Los ensayos verificados en este sentido reciben el nombre de **ensayos por la vía seca**.

Los ensayos por la vía seca más usados son los siguientes:

- a) *Ensayos en un tubo de vidrio cerrado por un extremo:*
 α) por la acción estricta del calor; β) utilizando un reactivo.
 b) *Ensayos, mediante el soplete, sobre el carbón:* α) sin reactivos; β) con reactivos.
 c) *Ensayos de coloración de la llama.*
 d) *Ensayos con la sal de fósforo y el bórax.*

2. **Ensayos en un tubo de vidrio cerrado por un extremo.** Se utilizan, para practicarlos, delgados tubos de ensayo de unos 10 cm de longitud. Se introduce en ellos un trocito de la sustancia objeto del

ensayo y se calienta gradualmente hasta la incandescencia.

Ensayos: Trátense de esta manera las siguientes substancias:

- 1) Almidón (carbonización, desprendimiento de gases combustibles).
- 2) Sal común (decrepitación y fusión).
- 3) Azufre (fusión y sublimación).
- 4) Yoduro de plomo (cambio de color, descomposición; color de los vapores que se desprenden).
- 5) Cromato de potasio (cambio de color y regeneración del color primitivo por enfriamiento).
- 6) Óxido de zinc (íd.).
- 7) Sulfato de cobre (cambio de color; desprendimiento y condensación de vapores).
- 8) Clorato potásico o nitrato potásico (fusión; desprendimiento de oxígeno).
- 9) Bórax (fusión acuosa; fusión ígnea).
- 10) Hiposulfito sódico (fusión acuosa; descomposición; desprendimiento de SH_2).
- 11) Mármol (calcinación).
- 12) Nitrato de cobre (desprendimiento de vapores rojos).
- 13) Cuarzo (inalterabilidad).

La observación de los fenómenos que en esta operación se producen, permite muchas veces vislumbrar la composición de la substancia ensayada.

3. Ensayos, mediante el soplete, sobre el carbón.

En una ligera cavidad, practicada sobre un trozo de carbón vegetal compacto (a ser posible, de pino), se somete un trozo de la substancia que se ensaya a la acción de la llama, a la cual se da la dirección conveniente mediante el soplete, aplicando al mismo ya un fuellecito de pulverizador (figura 91), ya nuestra propia boca: en este caso se emplea el soplete representado en



Fig. 105.
Soplete.

la figura 105. La llama puede tener propiedades oxidan-

tes (*llama de oxidación*) o reductoras (*llama de reducción*), según se sopla en ella con más o menos fuerza y se hunda más (fig. 106) o menos (fig. 107) en la llama la punta del soplete.

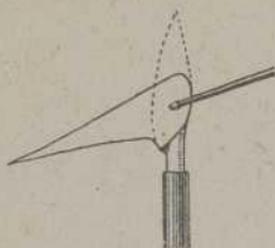


Fig. 106. Llama de oxidación.

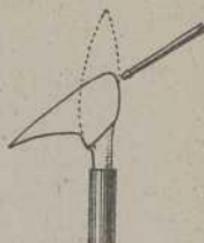


Fig. 107. Llama de reducción.

a) La llama utilizada puede ser una llama *luminosa* de gas del alumbrado; o una llama de una bujía con gruesa mecha; o una llama de alcohol adicionado de esencia de trementina. Para emplear en estos ensayos el mechero de Bunsen, se introduce en él un tubo de latón con la boca aplastada y oblicua (fig. 108).

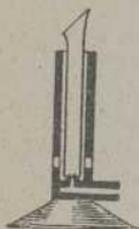


Fig. 108. Mechero de Bunsen con tubo accesorio.

b) **Obtención de la llama de reducción.** Requiere aprendizaje. Para asegurarse de que se sabe obtener, dirjase a un trozo de estaño colocado sobre el carbón: en una buena llama de reducción, el glóbulo de estaño fundido debe presentar una superficie perfectamente brillante.

c) *Ensayos.* 1) El Sn y otros metales se mantienen brillantes en la llama de reducción; se convierten en óxidos (unos fijos, otros fusibles, otros volátiles) en la de oxidación; cuando el metal es algo volátil, arden sus vapores al atravesar la superficie de la llama y forman sobre el carbón una aureola de óxido: amarilla para el plomo y para el bismuto; amarilla en caliente y blanca en frío para el zinc; blanca para el antimonio.

2) El cloruro sódico a la llama de oxidación funde y da color amarillo a la llama; el cloruro potásico funde y da color violeta a la llama.

3) Los nitratos a la llama de oxidación producen deflagración (combustión viva del carbón).

4) Los compuestos de arsénico a la llama de oxidación despiden olor de ajos.

5) Las piritas, la galena, etc., dan olor de azufre quemado.

d) El ensayo con el soplete sobre el carbón es particularmente interesante cuando se aplica a la substancia ensayada mezclada con carbonato sódico y a veces con almidón. A la temperatura elevada obtenida con el soplete, el metal contenido en la substancia ensayada se transforma en carbonato, y éste se descompone en CO_2 y óxido. El exceso de carbonato sódico es absorbido por el carbón: el óxido es reducido por la doble acción de la llama y del carbón, y en ciertos casos por el almidón. Así puede lograrse el reconocimiento de diversas substancias.

Ensayos. Tratados con carbonato sódico (1 p. de substancia que se ensaya + 3 partes de sosa anhidra, humedecida con agua la mezcla) al soplete, sobre el carbón,

1) La obtención de un grano metálico maleable, sin aureola sobre el carbón, si es blanco demuestra la existencia de la plata (o platino); si es rojo la del cobre; si es amarillo la del oro.

2) La obtención de un grano maleable metálico, con aureola, según los caracteres de ésta demostrará la existencia del plomo o del zinc.

3) La obtención de un grano metálico frágil, con aureola amarilla, bismuto; con aureola blanca, antimonio.

4) La obtención de partículas o masas metálicas, no fundidas, corresponderá a la existencia de Fe, Mn, Co, Ni.

5) Los compuestos de zinc pueden dar también aureola, sin dejar glóbulo metálico; las aureolas del Zn, humedecidas con solución de nitrato de cobalto y sometidas de nuevo a la acción de la llama, se vuelven verdes (verde de Riemann).

6) Los compuestos de mercurio no forman aureola ni dejan glóbulo metálico.

7) Los de arsénico tampoco, pero dan olor aliáceo.

8) Los compuestos de aluminio dejan una masa blanca, infusible, que humedecida con nitrato de cobalto y encandecida de nuevo en la llama de oxidación se tiñe de azul.

9) Los de Mg se comportan de igual manera, pero el nitrato de cobalto los tiñe de color rosa de carne.

10) Cuando algunos compuestos de zinc dan una masa parecida, ésta toma, con el $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$, color verde.

11) Si la masa de carbonato sódico fundida toma color verde, la substancia ensayada debe contener cromo.

12) La obtención de una masa fundida, amarilla, grisácea o parda (hepar), que humedecida mancha a las monedas de plata, revela la existencia del azufre.

4. Coloración de la llama. Es debida a la disociación iónica que en la llama experimentan los vapores de diversas sales metálicas, especialmente los cloruros; para obtenerla se toma en el extremo de un hilo de platino un poco de la substancia humedecida con ClH y se introduce en la región más caliente de la llama. Los colores producidos permiten reconocer a diversos metales (fig. 64, pág. 146).

Colores comunicados a la llama por diversas sales metálicas: sodio, *amarillo*; calcio, *anaranjado*; bario, *amarillo verdoso*; cobre, boro, *verde*; potasio, *violeta*; estroncio, *rojo*; litio (metal alcalino), *rojo vivo*; cesio (metal alcalino), *azul celeste*; talio (metal térreo), *verde vivo*; plomo, arsénico, antimonio, mercurio, *azulenco*.

Mayor precisión y exactitud se consiguen observando la luz descompuesta por un prisma o por una red de difracción (análisis espectral).



Fig. 109.

Anillo de platino
soldada a un tubo
de vidrio.

5. Perlas de bórax. El bórax fundido tiene tendencia a reaccionar con los metales para dar boratos diversamente coloreados (§ 28). Este fenómeno es parecido al que ocurre con el vidrio (§ 36). — Para la formación de las perlas de bórax se emplea el anillo de platino representado en la figura 109. La perla de bórax, antes de reaccionar con otras substancias, se presenta limpia y transparente; pero si se le adhiere *un poco* de la substancia en estudio y se somete de

nuevo a la acción del calor, toma coloraciones y aspectos característicos de la composición de la substancia ensayada y frecuentemente dependientes de la naturaleza de la llama empleada.

a) **Perlas obtenidas en la llama de oxidación.** Los metales alcalinos, los alcalino-térreos, el Zn, Mg, Pb, Bi, Sb, Sn, Al, dan perlas incoloras; Fe las da amarillas (en caliente rojizas; en frío casi incoloras); Ni, amarillas; Cr, verdes; Co, azules; Mn, violetas; Cu, verdes en caliente y azules en frío.

b) **Perlas obtenidas en la llama de reducción.** Metales alcalinos y alcalinotérreos, Sn, Mn, dan perlas incoloras; Fe, color verde de botella; cromo, verdes; cobalto, azules; cobre, rojas, opacas; Ag, Zn, Pb, Bi, Sb, Ni, grises, turbias.

c) **En vez del boráx,** puede emplearse ventajosamente en muchos casos la **sal de fósforo** o fosfato sódico amónico.

d) Los **silicatos** en la perla de sal de fósforo se descomponen y dejan en medio de la masa fundida unas nubecillas o partículas de sílice infusible, llamadas **esqueleto silíceo**.

§ 56. Clasificación de los elementos

1. La más vulgar, antigua y admitida clasificación de los elementos es la que los distribuye en dos grandes grupos: **metaloides** y **metales**. Físicamente se distinguen los metales por su brillo (en estado compacto) y por su conductibilidad eléctrica y calorífica. Químicamente por no dar con el hidrógeno combinaciones gaseosas y por formar con el cloro compuestos que el agua no descompone. Los metales substituyen al hidrógeno de los ácidos para formar sales, y en las soluciones de estas sales constituyen los cationes.

Pero en muchos casos no coinciden todos estos caracteres: así Bi, Sn, Sb, As presentan brillo metálico y dan cloruros descompuestos por el agua; Sb y As dan hidruros gaseosos; Fe, Cr, Mn, Au, Ag, Pt entran, como si fuesen metaloides, en la constitución de aniones, etc.

2. Dentro de cada uno de estos grandes grupos se reconoce fácilmente la existencia de unas **familias de elementos** bastante naturales, con propiedades comunes, procedimientos de obtención semejantes, etc. Así, entre los metaloides, se tiene la familia de los halógenos (F, Cl, Br, I) y la de los anfígenos (O, S, Se, Te), y entre los metales la de los metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs), la de los alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba, Ra), etc.

Sin embargo, en esta clasificación en familias dejan de tenerse en cuenta analogías que a veces aparecen entre elementos aparentemente remotos: así el cromo en los cromatos se comporta como el azufre en los sulfatos; el manganeso en los permanganatos se comporta como el cloro en los percloratos, etc.; y cromo y manganeso, por otras consideraciones, se aproximan al hierro y al aluminio.

3. **Sistema periódico de los elementos** (MENDELEJEFF, 1869). Ordenando los elementos por orden creciente de pesos atómicos se advierte la reiteración periódica de analogías (como en la escala musical, como en las teclas del piano). De aquí el nombre de *sistema periódico* al sistema de clasificación fundado en esa repetición periódica de propiedades que aparece en la serie creciente de los pesos atómicos.

a) Los períodos de MENDELEJEFF resultaban formados por siete elementos:

Li=7	Be=9	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19
Na=23	Mg=24	Al=27	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5
K=39	Ca=40	—	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55

El elemento que le faltaba para completar el tercer pe-

0	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
He 4	Li 7		Be 9		B 11		C 12		N 14		O 16		F 19				
Ne 20	Na 23		Mg 24		Al 27		Si 28		P 31		S 32		Cl 35.5				
Ar 40	Na 39		Ca 40		Sc 45		Ti 48		V 51		Cr 52		Mn 55	Fe 56	Co 59	Ni 59	
	Cu 63		Zn 65		Ga 70		Ge 73		As 75		Se 79		Br 80				
Kr 83	Rb 86		Sr 88		Y 89		Zr 91		Nb 94		Mo 96		Ma	Ru 102	Rh 103	Pd 107	
	Ag 108		Cd 112		In 115		Sn 119		Sb 122		Te 128		I 127				
X 130	Cs 133		Ba 137		La 139 *		Hf 179		Ta 182		W 184		Re 186	Os 191	Ir 193	Pt 195	
	Au 197		Hg 200		Tl 204		Pb 207		Bi 209		Po 210		—				
Rn 222	—		Ra 226		Ac 227		Th 232		Pa 231		U 238						

* Ce 140 Pr 141 Nd 144 Il Sm 150 Eu 152 Gd 157 Tb 159 Dy 162 Ho 163 Er 168 Tu 169 Yb 173 Cp 175

riodo debía de ser análogo al aluminio (como el potasio lo era al sodio y el calcio al magnesio): el descubrimiento del escandio $\text{Sc} = 45$ vino a llenar ese vacío y a confirmar las previsiones de MENDELEJEFF. De igual manera predijo MENDELEJEFF la existencia de otros elementos (indio, galio, germanio) destinados a llenar vacíos de otros períodos, y también fueron más tarde descubiertos.

b) Los descubrimientos de los gases nobles del aire (helio, neo, argo, cripto y xenó) y de los elementos radiactivos han hecho alterar en la forma, pero no en el fondo, la clasificación periódica. Una de las formas más admitidas hoy día es la expuesta en el cuadro de la página anterior. El hidrógeno se mantiene destacado.

c) El examen de este cuadro revela la agrupación de los elementos semejantes en la misma columna; así, aparecen en la columna 0 los gases nobles del aire (cuantivalencia nula); en la columna I a, los metales alcalinos (monovalentes); en la I b, el cobre, la plata y el oro; en la II a, los metales alcalinotérreos (divalentes) incluido el radio; en la II b, el zinc, el cadmio y el mercurio; en la III, el boro, el aluminio y otros metales térreos (trivalentes); en la IV, el carbono, el silicio y otros elementos tetravalentes (estaño, plomo); en la V a, algunos metales tri- y pentavalentes; en la V b, la familia del nitrógeno (N, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto); la VI b contiene los elementos anfígenos (bi, tetra y hexavalentes) y la VI a, algunos metales como el cromo, en cierto modo análogos; la VII b contiene los halógenos, y la VII a el manganeso, que da algunos compuestos isomorfos con los percloratos; la VIII contiene los metales magnéticos (hierro, níquel y cobalto) y los de la mina del platino (rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino). — Los elementos de la última línea horizontal son radiactivos.

d) Figuran en el cuadro ciertas discrepancias: ha habido que anteponer el argo (39,9) al potasio (39), y el telurio (127,5) al yodo (127) para que los elementos resultaran debidamente agrupados. En el lugar marcado con asterisco deben situarse los 14 metales de las tierras raras que figuran al pie del cuadro: el primero de ellos, cerio, entra en la constitución del ferrocerio, alea-

ción de que están formadas las *piedras* de los encendedores.

Número atómico. Numerando a partir del hidrógeno (1) los lugares de la serie de MENDELEJEFF, incluso aquellos todavía no ocupados por elemento alguno, resulta asignado a cada elemento un número, llamado número atómico, que para los elementos de la primera mitad de la serie es aproximadamente igual al correspondiente peso atómico dividido por 2.

Si se quieren inscribir en el cuadro de la página 251 los números atómicos (preferentemente con tinta roja), hasta el lantano La 57, no se tropezará con ninguna dificultad; siguen los elementos de las tierras raras: Cerio, 58, hasta casiopio (o lutecio), 71, Hafnio Hf 72, etc., hasta uranio Ur 92.

4. Radiactividad. El radio, prototipo de los elementos radiactivos, fué descubierto por los CURIE a principios del siglo XX. Es completa su analogía química con los demás elementos de su grupo (metales alcalinotérreos: Ca, Ba, Sr). Pero sus compuestos presentan propiedades especialísimas: p. ej. son objeto de una emisión permanente de luz y calor, espontáneamente electrolizan el agua, ozonizan el oxígeno, ionizan al aire atmosférico (descargan los electroscopios cargados), despiden rayos penetrantes como los rayos X: son sustancias **radiactivas**.

a) Sometiéndola a la acción de un campo magnético, se ha descompuesto la radiación radiactiva en tres partes: 1.º rayos α , poco penetrantes, que se han identificado con los rayos anódicos de los tubos de Crookes, y consisten en átomos de helio con carga eléctrica positiva; 2.º rayos β , identificados con los rayos catódicos, más penetrantes que los α , con carga eléctrica negativa y sin masa material: son los electrones o partículas elementales de electricidad negativa; 3.º rayos γ , no desviados por el campo magnético, análogos a los rayos X y debidos como éstos a un movimiento ondulatorio de longitud de onda mucho más corta que la de los rayos ultravioletas.

Recién preparados, los compuestos de radio son menos radiactivos y emiten casi sólo rayos α ; pero su radiactividad va creciendo, para alcanzar al cabo de un mes su valor definitivo.

b) Los rayos α , en su trayecto, pierden su carga eléctrica y quedan convertidos en helio común, el gas noble, nulivalente, ya conocido. Pero la emisión del conjunto de radiaciones señalado va acompañada de la formación de otro gas noble, el radon Rn, o emanación, *de peso atómico igual al del radio menos el del helio* ($222 = 226 - 4$). Esta transmutación de elementos ha conducido a un nuevo concepto de elemento químico.

El radon es un gas radiactivo, pero su radiactividad se reduce en 4 días a la mitad y se va desvaneciendo en el curso de algunas semanas: tiene además la propiedad de comunicar radiactividad a los objetos con que se pone en contacto. El radon queda transmutado en helio (rayos α) y en un nuevo elemento, no gaseoso, que se deposita sobre los objetos en forma de fina película invisible radiactiva. La radiactividad inducida se disipa a su vez por ser debida a una serie de elementos radiactivos de vida relativamente corta.

c) Interpretase la radiactividad (RUTHERFORD) como un fenómeno debido al **desmoronamiento explosivo** de los átomos. proyectiles arrojados por la explosión serían los átomos de helio (rayos α) y los electrones (rayos β) y ondas debidas a la explosión serían los rayos γ , de naturaleza ondulatoria (como la luz y el sonido).

d) La rapidez del desmoronamiento atómico es distinta para cada elemento radiactivo y se puede expresar por el **tiempo necesario para reducir su radiactividad a la mitad**. Este valor, que para el radon es de unos 4 días (más exactamente 3,85), es para el radio de 1690 años, y para la serie de elementos (de radio A a radio F) que el radon da al transmutarse es: radio A, 3 minutos; radio B, 26,8 minutos; radio C, 19,5 minutos; radio C', $\frac{1}{1000000}$ segundos; radio D, 16 años; radio E, 5 días; radio F, 136,5 días. El radio F es el polonio Po, también radiactivo.

e) Las transmutaciones radiactivas debidas a la emi-

sión de rayos α (de helio) dan origen a otro elemento de peso atómico inferior en 4 unidades ($\text{He} = 4$) al peso atómico del elemento primitivo. Las debidas a la emisión de rayos β (electrones sin masa material) no alteran el peso atómico y, sin embargo, dan un elemento químicamente distinto del primitivo. La emisión de rayos α ocasiona un corrimiento de dos lugares hacia atrás en la línea horizontal del cuadro del sistema periódico (el radio está en la columna II; el radon en la 0); la emisión de rayos β ocasiona un corrimiento de un lugar hacia adelante.

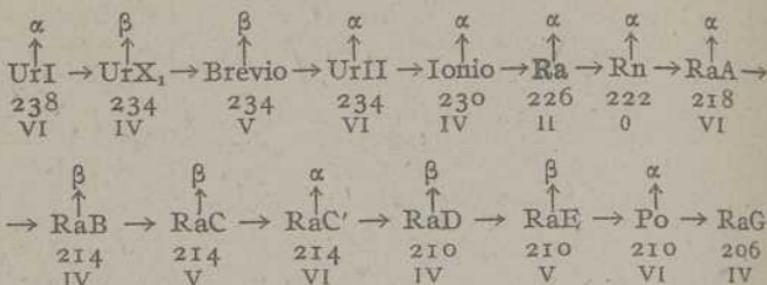
f) Dado lo limitado de la vida del **radio**, su misma existencia en la Tierra induce a suponer que él a su vez es **producto de la desintegración de otro elemento**. En efecto, se ha podido demostrar que el radio deriva del uranio ($U = 238$) no directamente, sino a través de una serie de elementos radiactivos: Uranio (5×10^9 años), Uranio X_1 (23,5 días), Uranio X_2 o Brevio (1,17 minutos), Uranio II (2×10^4 años), Ionio ($1,45 \times 10^5$ años), Radio.

Precisamente en los compuestos de uranio fué donde estudió BECQUEREL (1896) la radiactividad y la atribuyó al uranio, hasta descubrir con sorpresa que en los minerales de uranio, y especialmente en las pechblendas, la radiactividad era más intensa que en el uranio libre; hecho que hizo suponer a los CURIE que existiría en tales minerales un elemento más radiactivo que el uranio, y les condujo al descubrimiento del radio.

Entre la rapidez de formación de un elemento radiactivo (por desintegración de su elemento progenitor) y la rapidez de su disipación (por propia desintegración) se establece a la larga un equilibrio caracterizado por la proporción constante de la mezcla en sus minerales; así en los minerales de uranio cada tonelada de uranio va acompañada de 323 mg de radio. Esta proporción constante permite calcular la duración de la vida de un elemento, si se conoce la del otro.

g) Las transformaciones radiactivas permiten formar verdaderos **árboles genealógicos** de los elementos, denominación que acaban de justificar las bifurcaciones que en determinados elementos aparecen. Véase, p. ej., el siguiente árbol genealógico del radio, con indicación de la radiación que acompaña a cada transmutación, y de los

pesos atómicos y grupo del sistema periódico a que los distintos elementos pertenecen:



Existen bifurcaciones en el Ur II y en el Ra C.

Series interesantes son la del *actinio*, de elementos muy efímeros, y la del *torio*.

Obsérvese que para los cambios de grupo, el 0 y el VIII son equivalentes.

h) A consecuencia de los corrimientos, ora hacia adelante, ora hacia atrás (radiación β o radiación α) sobre la serie periódica, de los productos de transmutación de un elemento, se da con frecuencia el caso de caer varios de esos productos en la misma casilla del sistema: así vienen a situarse en el lugar ya ocupado con el plomo, entre la descendencia del radio, el radio B, el radio D y el radio G, elementos que se distinguirán del plomo por su peso atómico y por sus propiedades radiactivas, y ni de él ni entre sí se podrán separar por vía química: tales elementos, de igual número atómico, reciben el nombre de **isotopos**, y un grupo de isotopos forma una **pléyade**.

Una pléyade comprende elementos de distinta estirpe. Así, el radio forma una pléyade con el mesotorio I, el torio X, elementos de la dinastía del torio, y el actinio X, elemento de la dinastía del actinio.

La existencia de isotopos explica, por ejemplo, la discrepancia en el peso atómico de los plomos de diversas procedencias y las anomalías señaladas en 3^d.

La mayoría de elementos comunes son mezclas de isotopos: el mismo hidrógeno, de masa 1, tiene un isotopo de masa 2 que combinado con el O = 16 forma un agua de peso molecular 20 (en vez de 18) de propiedades no coincidentes con las del agua común.

i) Sospéchase que la radiactividad sea una **propiedad general**, aunque imperceptible en los elementos comunes a causa de la extremada duración de su vida.

Abundan las tierras, los minerales y las aguas radiactivas; la radiactividad de las aguas se expresa en voltios-hora-litros y se mide por la velocidad de la descarga del electroscopio.

Las acciones fisiológicas de la radiactividad (en especial del radio) son interesantísimas y muy útiles en medicina.

Experimento. Déjese un retazo de **manguito Auer** (cuyo tejido está impregnado de compuestos de torio) encima de una placa fotográfica en la obscuridad. Al cabo de cinco o seis días, al revelar la placa, aparecerá impresionada con la imagen de las mallas del manguito.

5. Constitución electrónica del átomo. Según RUTHERFORD y BOHR, un átomo consistiría en un núcleo cargado positivamente, a cuyo alrededor describen sus órbitas, como los planetas alrededor del Sol, los electrones (negativos) en número igual al número atómico del correspondiente elemento (§ 6,°).

Esta teoría electrónica no sólo sirve de base para explicar los fenómenos de radiactividad, sino también los de espectroquímica y electroquímica, y aun resuelve satisfactoriamente las cuestiones de la cuantivalencia, como su variabilidad (§ 21,°), la aparición de valencias secundarias en la formación de complejos (§ 54,°), etc.

CAPÍTULO VI

COMBINACIONES DEL CARBONO

§ 57. Química orgánica

1. El carbono, uniéndose a un número muy limitado de otros elementos (C, H, O, N, a veces S, P, y excepcionalmente algunos otros), da un número exorbitante de compuestos, los cuales se clasifican en series y se someten a métodos de estudio algo diferentes de los que se pueden aplicar a los compuestos no carbonados. Tanto por aquel número colosal como por los particulares procedimientos de investigación y estudio, se forma con los compuestos de carbono una parte de la Química, llamada **Química orgánica**.

a) La denominación de Química orgánica proviene de haber sido **productos de los seres vivos** (animales y vegetales) los primeros compuestos que se estudiaron en esta parte de la Química.

b) Los mismos compuestos de carbono producidos en los seres vivos se pueden obtener, en su mayor número, en los laboratorios y fábricas de productos químicos, sin el concurso de tales seres; además, en esos laboratorios y fábricas se obtienen también numerosísimos compuestos de carbono que ni remotamente se han hallado en los productos de los seres vivos. Mas, a pesar de este origen puramente inorgánico, a unos y otros se les da también el nombre de **compuestos orgánicos** y se comprenden todos en la Química orgánica.

c) Por costumbre, no se estudian en la Química orgánica, sino en la **inorgánica o mineral**, los siguientes compuestos de carbono: CO_2 , CO , CS_2 , CCl_4 , carbonatos y algún otro.

d) El estudio de las reacciones químicas que ocurren en los seres vivos se llama **Química biológica**.

2. La multiplicidad de compuestos de carbono se explica por la propiedad que presentan sus átomos de encadenarse de las más diversas maneras. De aquí también la frecuencia con que se hallan compuestos de carbono que no se diferencian en la composición cualitativa y cuantitativa, sino sólo en la desigual concatenación de los átomos en sus moléculas (substancias isómeras: § 59,7).

Por esto en Química orgánica es inevitable en la mayor parte de los casos el empleo de **fórmulas de constitución** o desarrolladas.

3. Todos los compuestos orgánicos, sometidos a la acción del calor, se carbonizan.

Sin embargo, algún compuesto volátil, como el alcohol, constituye una aparente excepción a esta ley. Pero elevando la temperatura de los vapores podría comprobarse que la cumple.

Más general y libre de objeciones es el hecho de la reducción del óxido de cobre (§ 40) por las substancias orgánicas, con formación de gas carbónico, o la producción de CO_2 al arder.

§ 58. Hidrocarburos saturados

1. El número de hidrocarburos (combinaciones de H y C) **conocidos, es casi ilimitado.**

Esta multiplicidad de combinaciones constituye un carácter especialísimo del carbono, pues los restantes elementos que se combinan con el hidrógeno dan números

muy limitados de combinaciones. Por ejemplo, el Cl da sólo HCl, el O da H_2O y H_2O_2 , el N da NH_3 , N_2H_4 y N_3H , etc.

2. El más sencillo de los hidrocarburos es el metano, gas difícilmente liquidable, incoloro, inodoro, que se desprende, mezclado con CO_2 , de los restos vegetales en putrefacción que se encuentran en el fondo de los pantanos (*gas de los pantanos*). También se desprende de las minas de carbón de piedra (*grisú*) y se obtiene en gran cantidad cuando se somete la hulla a la destilación seca (el gas del alumbrado es, en esencia, una mezcla en partes aproximadamente iguales de metano e hidrógeno).

a) Su combustión produce CO_2 y H_2O , con lo que queda demostrada la presencia de C y H. Su densidad es 8 con respecto al H, y por consiguiente su peso molecular es 16: no puede contener así más que un átomo de carbono y su fórmula ha de ser CH_4 .

b) Todos los seres vivos están formados por combinaciones del carbono. — La madera, las hojas, la savia de los árboles; la carne, los huesos, la sangre de los animales son susceptibles de ser carbonizados por la acción del calor: todos contienen, por lo tanto, en su constitución carbono. — En la putrefacción, fuera del contacto del aire, que las hojas experimentan en el fondo de los pantanos, el carbono se combina con los elementos del agua para dar $CO_2 + CH_4$.

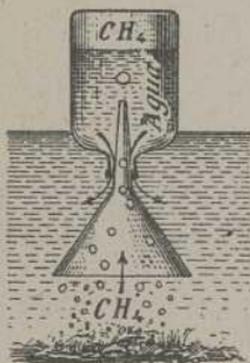


Fig. 110.
Gas de los pantanos.

Para recoger este gas se emplea el frasco, lleno de agua, con embudo, representado en la figura 110, y con un palo se revuelve el fondo del pantano, debajo del embudo, para acelerar el desprendimiento de

las burbujas retenidas por las mismas hojas. — Para separar el CH_4 del CO_2 con que está mezclado, se hará burbujear en el laboratorio, a través de una solución de potasa o sosa cáusticas (figura 111).

c) En las minas de carbón, el CH_4 , desprendido, siendo combustible, se mezcla con el aire y da origen a peligrosísimas mezclas explosivas. Por esto se emplean en las minas las lámparas de seguridad, en las cuales la llama está rodeada de tela metálica: ésta, por su conductibilidad, impide el paso de la llama. Pero a veces basta la chispa que salta al choque del pico contra la roca para hacer estallar la mezcla gaseosa. — La combustión del CH_4 se realiza así: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

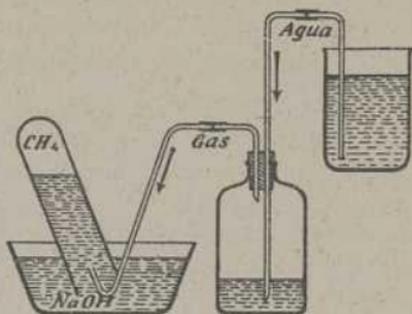
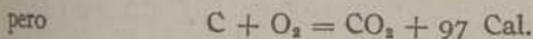
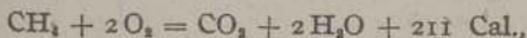


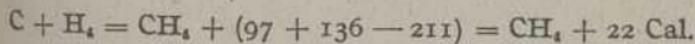
Fig. 111.
Purificación del gas de los pantanos.

El grisú de las minas debe esencialmente su origen a la misma causa que el gas de los pantanos, pues la hulla (carbón fósil) es el producto de la putrefacción de vegetales que vivieron en otras eras geológicas.

d) La combustión completa de un mol de CH_4 (§ 31) desprende 211 Calorías:



luego (§ 31)



La formación de CH_4 , a partir de los elementos, es exotérmica y se verifica con desprendimiento de 22 Calorías.

3. Carbones minerales. Por orden de menor a mayor antigüedad, pueden clasificarse en **turbas**, **lignitos**, **hullas** y **antracitas**.

a) Las **turbas** carecen de compacidad, presentan estructura fibrosa, y como combustibles son poco apreciadas. Uti-

lízanse, por sus fibras, en las fábricas de cartón; por su poder absorbente, en la desinfección de lugares inmundos; por su mala conductibilidad como calorifugas, etc.

Proceden de la descomposición **actual** de ciertos vegetales en determinadas condiciones (**turberas**).

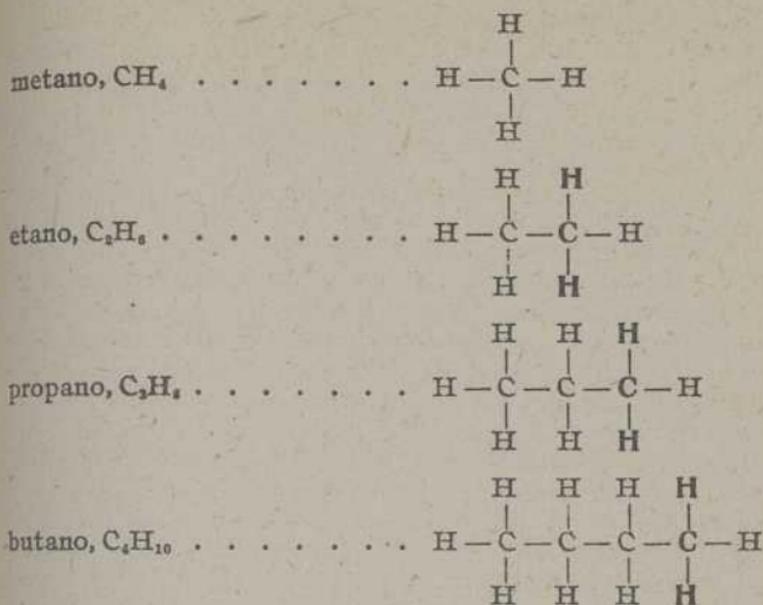
b) Los **lignitos** representan un estado más avanzado de fosilización; por su aspecto se parecen a la hulla, o carbón de piedra ordinario; por dar mucha agua y cenizas no son muy apreciados como combustibles. Su destilación seca da vapores ácidos. — El lignito terroso se emplea en pintura con el nombre de *tierra sombra* o de *Colonia*; una variedad compacta y lustrosa, llamada *azabache*, se emplea en la construcción de objetos de adorno.

c) En las **hullas** la descomposición vegetal se halla más avanzada que en los lignitos, y apenas quedan vestigios del origen orgánico. Existen muchas variedades de hullas, diversamente apreciadas para los distintos usos (hullas de gas, de fragua, etc.). Son excelentes combustibles. Su destilación seca da vapores alcalinos (amoniacales).

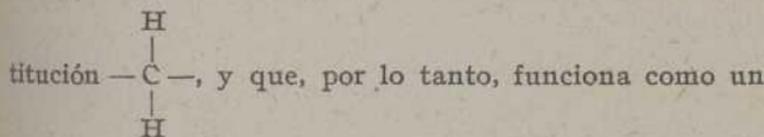
d) Las **antracitas** representan el último grado de la carbonización natural de los vegetales. Arden difícilmente en los hogares ordinarios, por desprender pocos gases combustibles. (Los experimentos a que se refieren las figuras 2 y 50 no se pueden realizar con antracita.) Se emplean especialmente las antracitas en los gasógenos (§ 31) y en hogares y estufas con buen tiro.

4. Íntimamente relacionados con el CH_4 están los hidrocarburos de la siguiente *serie*: C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} ,.... Todos ellos existen naturalmente en los yacimientos petrolíferos de América (en especial Pensilvania) y del Cáucaso.

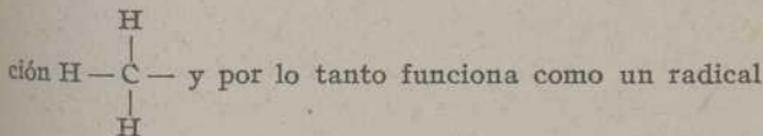
a) En la serie de compuestos cuyos primeros términos hemos apuntado, una fórmula cualquiera puede derivarse de la anterior agregando un átomo de C y dos de H, es decir, CH_2 , lo cual se explica admitiendo que los átomos tetravalentes de carbono tienen la propiedad de unirse entre sí, formando cadenas, ora lineales (simples), ora ramificadas. Así tendremos:



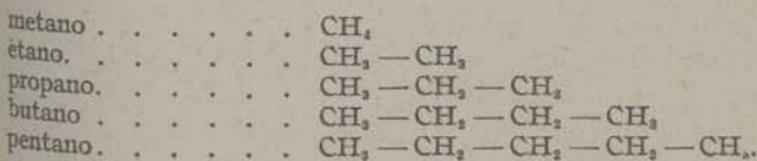
b) Sabiendo que el grupo atómico CH₂ tiene esta cons-



radical divalente, y que el grupo CH₃ tiene esta constitu-



monovalente, las fórmulas desarrolladas de los hidrocarburos de esta serie pueden, sin perder claridad, expresarse así:



c) Los nombres de estos hidrocarburos pueden considerarse formados de dos partes: la primera, indicadora del número de átomos de carbono que entran en la molécula (met = 1; et = 2; prop = 3; but = 4; pent = 5; hex = 6; hept = 7; oct = 8, etc.), y la segunda formada por la denominación común *an*.

d) Los hidrocarburos de la serie anterior presentan una notable gradación de propiedades: al crecer el peso molecular disminuye su fluidez; a partir del pentano son líquidos, y los términos con muchos átomos de carbono son sólidos. — Por destilación fraccionada del petróleo bruto se separan en grupos de diversa volatilidad, y así se obtiene: la *bencina de petróleo* o *gasolina*, empleada como quitamanchas (por disolver las grasas) y como combustible en los motores de explosión; está formada por los términos muy volátiles comprendidos entre C_5H_{12} y C_8H_{18} ; los términos menos volátiles siguientes al C_8H_{18} forman el petróleo de lámpara, empleado en lámparas, hornillos y estufas de petróleo; los términos de menos volatilidad y fluidez se utilizan en la preparación de diversos aceites lubricantes. La *vaselina*, la *parafina*, el *aceite de parafina* son también mezclas de hidrocarburos de esta serie, y se obtienen del petróleo.

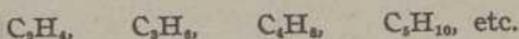
e) Todos los hidrocarburos son combustibles; pero descartada esta acción química, los términos de esta serie se muestran reacios a entrar en reacción. En especial, los álcalis no ejercen acción sobre ellos, y las mezclas pastosas (como la *vaselina*) no se enrancian como las grasas de propiedades físicas semejantes.

f) Las fórmulas de los hidrocarburos de la serie forménica pueden referirse a la general $C_n H_{(2n+2)}$.

§ 59. Hidrocarburos no saturados

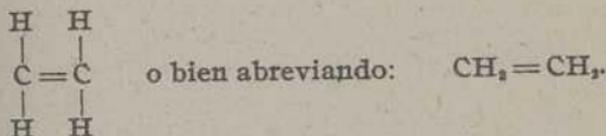
1. **Etileno.** En el gas del alumbrado existe, aunque en menor proporción que el metano CH_4 , un hidrocarburo gaseoso cuya fórmula, C_2H_4 (deducida del análisis y

del peso molecular, como la del metano, en la pág. 260, y la del acetileno en la pág. 265), no cabe en la serie anterior; se llama etileno o **eteno**, y se considera como primer término de otra serie de hidrocarburos:

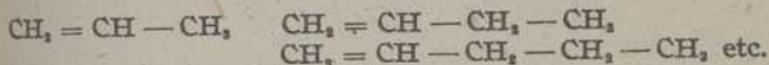


(eteno, propeno, buteno, penteno, hexeno, etc.), cuya fórmula general será $C_n H_{2n}$.

a) Se explica la constitución del eteno admitiendo que los dos átomos de carbono están unidos entre sí por dos valencias:



Los otros hidrocarburos de la serie tendrán estas fórmulas:



Respecto a propiedades físicas y químicas, ofrecen una gradación análoga a la observada en la serie $C_n H_{2n+2}$.

b) La llama de etileno es más luminosa que la del formeno.

2. Acetileno. Haciendo saltar el arco voltaico entre electrodos de carbón en una atmósfera de hidrógeno, o bien, más vulgarmente, por la acción del agua sobre el carburo de calcio (§ 1.^o), se da origen a un hidrocarburo gaseoso, de composición 12 p. de carbono por 1 de hidrógeno y densidad 13 con respecto al hidrógeno, que arde con llama muy brillante: ha recibido el nombre de acetileno o **etino**.

Fórmula. Estando formado por 12 p. de carbono y 1 de hidrógeno, su fórmula podría ser CH , pero entonces

tona (§ 61, 4). Es poco soluble en el agua, e insoluble en el agua cargada de sal común.

f) El acetileno puro es de olor agradable; el mal olor que presenta de ordinario se debe a sus impurezas (fosforos y sulfuros).

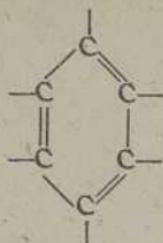
g) El acetileno húmedo, con el cobre, la plata y otros metales, o bien al atravesar las soluciones amoniacaes de diversas sales metálicas, forma unos compuestos sólidos insolubles, que una vez secos estallan fácilmente por elevación de temperatura.

Experimento. Prepárese (en pequeña cantidad) una **solución amoniacal de plata** (por cuidadosa adición de amoníaco a una solución de nitrato de plata hasta exacta redisolución del precipitado que al principio se forma) y hágase pasar por ella una corriente de acetileno, o viértase una porción en un tubo que contenga acetileno: precipitado blanco de acetiluro de plata (el acetiluro de Cu es rojo). Una vez seco, estalla enérgicamente por caldeoamiento, por percusión y aun por simple roce.

3. Benzol, benceno o bencina de alquitrán. De algunos petróleos (como el del Cáucaso) y del alquitrán procedente de la destilación seca de la hulla en la fabricación del gas del alumbrado, se extrae un hidrocarburo líquido, que hierve a 80° , se solidifica a $+5^{\circ},5$ y *tiene la misma composición centesimal que el acetileno*; pero su densidad de vapor es *triple* de la del acetileno; luego su peso molecular deberá ser también triple y su fórmula C_6H_6 . — La bencina de hulla es un polímero del acetileno.

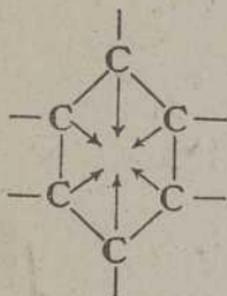
Diferencia entre la bencina de petróleo y la de alquitrán. Pruébese su comportamiento con respecto al alcohol. — Id. id. con respecto a un cristalito de yodo. — Enciéndase un poco de cada una de ellas en cápsula de porcelana: aspecto de la llama. — Trátense con una mezcla de NO_2H y SO_2H_2 concentrado: ¿olor? (§ 69).

a) Para explicar la constitución del benceno admitió KEKULÉ (1865) esta unión *cíclica* de los átomos de carbono:



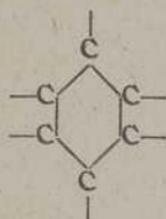
(hexágono de KEKULÉ)

y BAEYER (1890) dió simetría a la fórmula y trató de interpretar la robustez de esta agrupación admitiendo que seis valencias de los seis átomos de carbono se unían entre sí en el centro del hexágono:



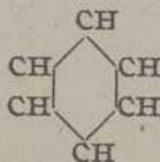
(hexágono de BAEYER).

Dejando aparte el modo de satisfacerse las valencias internas, se llama **núcleo bencénico** el formado por seis átomos de carbono agrupados de manera que queden seis valencias libres, y se acostumbra representarlo así:

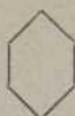


(núcleo bencénico).

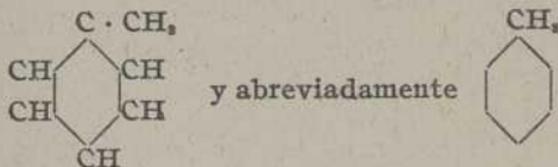
La fórmula del benceno se puede escribir así:



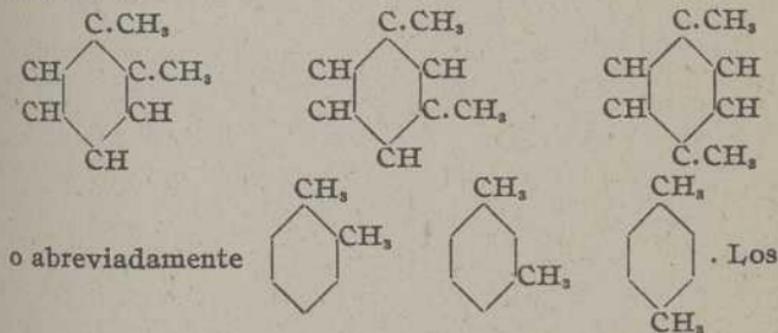
y aun, abreviadamente, se ha convenido en representar el benceno por un simple hexágono:



b) Los átomos de hidrógeno del benceno pueden ser substituídos por radicales hidrocarburoados monovalentes (CH_3 , CH_2-CH_3 , etc.), para dar origen a una serie de hidrocarburos (serie bencénica, de fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{(2n-6)}$. — *Ejemplos* de estos hidrocarburos: 1.º *tolueno*: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$, cuya fórmula de constitución será



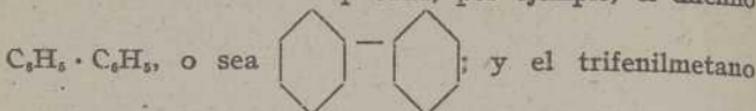
es un líquido que hierve a 110° y se origina también en la destilación seca de la hulla. 2.º el *xileno* $\text{C}_6\text{H}_4 = (\text{CH}_3)_2$, del cual existen tres isómeros (ortoxileno, metaxileno y paraxileno), correspondientes a estas tres distintas fórmulas de constitución:



xilenos son líquidos muy semejantes entre sí, que hierven a unos 140° y se obtienen por destilación del alquitrán. — Isómero de los mismos cuerpos, pero menos parecido a

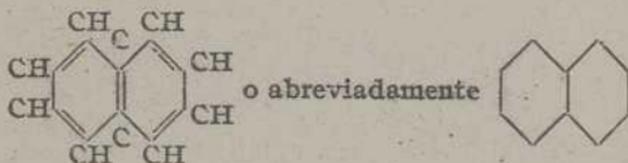
ellos, que ellos entre sí, es el etilbenceno

c) Son numerosos los hidrocarburos que se conocen, de constitución más complicada; por ejemplo, el difenilo



$CH \equiv (C_6H_5)_3$, base de una importante serie de materias colorantes (entre ellas la fucsina), obtenidas por sustitución de algunos átomos de hidrógeno por diversos radicales.

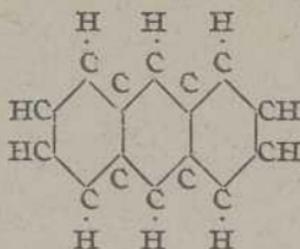
4. **Naftalina.** También se extrae del alquitrán. Es un sólido blanco, fusible a 80° , de olor especial, insoluble en el agua y soluble en alcohol caliente y en éter. Su composición $C_{10}H_8$ se explica por yuxtaposición de dos anillos bencénicos:



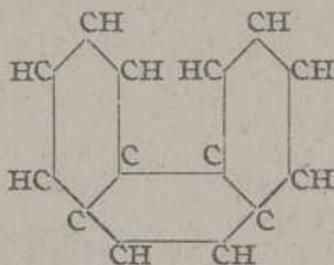
Experimentos. 1. Calientese en un tubo de ensayo una bola de naftalina: fusión y sublimación. — 2. Enciéndase una bola de naftalina: carácter de la llama; productos de la combustión. — 3. En agua hirviendo échese una bola de naftalina: ¿es inferior a 100° el punto de fusión de la naftalina? ¿en qué sentido es alterado por la fusión el peso específico de la naftalina? — 4. Disuélvase naftalina en alcohol hirviendo (¡cuidado!) en un tubo de ensayo y déjese enfriar: cristalización por disolución. — 5. Sublímbese la naftalina en la forma indicada para el benjuí en la figura 121: cristalización por sublimación.

5. **Antraceno.** Se obtiene del alquitrán. Sólido, incoloro, cristalizado en pequeñas tablas monoclinicas que presentan una hermosa fluorescencia azul. Funde a 213° y hierve a 360° . Es insoluble en agua fría, soluble en agua caliente; muy soluble en el benceno. Su

composición $C_{14}H_{10}$ se explica por yuxtaposición de tres anillos bencénicos:

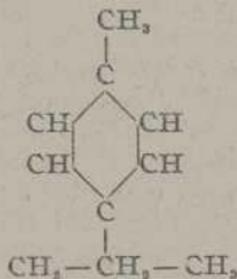


El fenantreno es un isómero del antraceno, de aspecto semejante, fusible a 96° . Su fórmula de estructura es



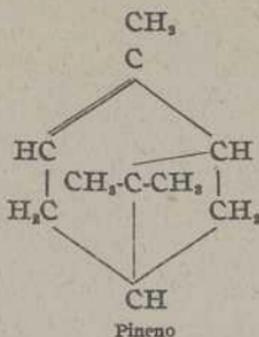
6. Terpenos y esencias. A la fórmula $C_{10}H_{16}$ corresponden hidrocarburos de muy diversas propiedades, especialmente producidos por ciertos vegetales: tales son los contenidos en la *esencia de trementina* (aguarrás) y en las esencias de *limón*, *azahar*, *lavanda* (espliego), *laurel*, etc.

a) Los terpenos derivan de un hidrocarburo bencénico, *cimeno*, o *p-metilisopropilbenceno*:



En los terpenos complejos el núcleo hexagonal posee un solo doble enlace o ninguno y la cadena lateral de tres

átomos de carbono establece un modo de puente entre dos de los vértices del hexágono, como puede verse en la siguiente fórmula del pineno o terebenteno, que figura entre los principales componentes de la esencia de trementina:

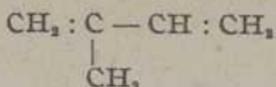


b) El *aguarrás* o esencia de trementina, líquido aceitoso, aromático, insoluble en agua y menos denso que ella, soluble en alcohol, que hierve a unos 160° y se extrae por destilación con vapor de agua de la trementina exudada por incisiones practicadas en la corteza de los pinos, es un buen disolvente de resinas, grasas, caucho, azufre, fósforo, etc.; al aire, oxidándose, da una masa resinosa transparente y resistente; de aquí su aplicación a la preparación de barnices. El residuo de la destilación de la trementina es la pez griega o *colofonia*.

c) Polímero del terebenteno es el **caucho**, que se extrae del látex de ciertos árboles del Brasil, África, India, etc. — Los objetos de caucho ordinarios están *vulcanizados* por combinación con 1 a 2 % de azufre. — La *ebonita*, sólida, negra, aislante, de aspecto de madera, se obtiene por combinación del caucho con 30-40 % de azufre.

La **vulcanización** del caucho se consigue calentando a 110° - 140° la mezcla amasada de caucho y azufre; puede practicarse la vulcanización en frío por simple inmersión del caucho en una mezcla de cloruro de azufre y sulfuro de carbono (§§ 18^o y 29^o) o en otras sustancias sulfuradas.

Es de gran interés teórico y práctico la obtención sintética del caucho por condensación (polimerización) del **isopreno** C_5H_8 , hidrocarburo no saturado de dos dobles enlaces:



A su vez el caucho, por destilación, da isopreno.

d) Los procedimientos de extracción de las esencias naturales son muy variados: en general pueden extraerse de las flores u otros órganos vegetales mediante disolventes como bencina de petróleo o sulfuro de carbono; las de espliego, azahar, tomillo, romero, rosas, se obtienen por destilación con vapor directo o indirecto o en el vacío; las de violeta, junquillo, se extraen por infusión con grasas; las de heliotropo, nardo, jazmín, haciendo que el aire que lleva la esencia lama superficies de cristal engrasadas; las de corteza de limón, naranja, mandarina, etc., se extraen por expresión a mano o con prensas. *Experimento.* Exprímase una corteza de naranja observando al trasluz; exprímase junto a una llama (combustibilidad de la esencia).

Pero las esencias naturales no son especies químicas puras, y aunque en gran número de ellas abunden los terpenos, no es precisamente debido a ellos el principal aroma. Así, por ejemplo, el apreciado aroma de la esencia de limón no es debido al terpeno sencillo (limoneno) que contiene en la proporción de 90 %, sino a un aldehído (§ 61) llamado *citral* contenido en ella en la proporción de 5 a 8 %; expulsando los terpenos por destilación al vacío y destilando el residuo en corriente de vapor de agua, se obtiene la *esencia desterpenada*, formada en su mayor parte de citral.

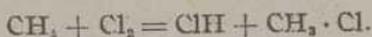
7. **Isomería.** Se explica la existencia de sustancias que poseyendo la misma composición cualitativa y cuantitativa presenten distintas propiedades, admitiendo que en las respectivas moléculas los átomos, aun siendo de la misma clase y estando en igual número, se hallan diversamente repartidos. Las sustancias en cuestión reciben el nombre de *isómeras*.

Los isómeros se llaman *polímeros* cuando no poseen igual peso molecular: la molécula del uno es doble,

triple, múltiple de la del otro; por ejemplo, acetileno y bencina.

La isomería es la alotropía (§ 18,^{1o}) de los cuerpos compuestos.

8. Derivados halogenados de los hidrocarburos.
La luz del sol sobre una mezcla de CH_4 y Cl determina esta reacción:



El $\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}$ recibe el nombre de cloruro de metilo y puede considerarse como formeno con un átomo de H substituído por uno de cloro. El cloruro de metilo es un producto de substitución.

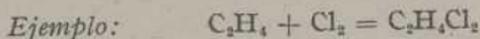
a) El cloruro de metilo es un gas de olor agradable, soluble en el agua y en el alcohol, y se liquida a -22° . Arde con llama fuliginosa y verdosa. Se emplea líquido para producir por volatilización descensos de temperatura y como anestésico local. No se aplica industrialmente el procedimiento de obtención indicado.

La solución acuosa de ClCH_3 no está ionizada; por esto no precipita con nitrato de plata, y no se puede considerar como sal del ácido clorhídrico: el nombre «cloruro» es impropio.

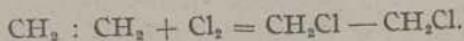
b) Los distintos derivados halogenados (Cl, Br, I) de los hidrocarburos de la serie forménica, pueden obtenerse: algunos por la acción de los hidrácidos sobre los alcoholes (esterificación, § 62) y los más por la acción de los derivados halogenados de fósforo (§ 24,^o), o por la acción combinada del fósforo y el halógeno, sobre los alcoholes, aldehidos o acetonas.

c) Entre los derivados halogenados del CH_4 figuran el yodoformo y el cloroformo (§ 60).

Los hidrocarburos no saturados, por ejemplo el etileno, pueden dar derivados halogenados por adición.



o sea:



Aplicación. Precisamente del número de átomos de halógeno que puedan adicionarse a una molécula de un

hidrocarburo, se puede deducir el número de dobles enlaces de la correspondiente fórmula.

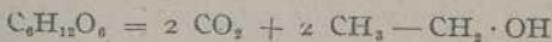
El tetracloruro de carbono CCl_4 , se ha estudiado en el § 29, 4.

§ 60. Alcoholes

1. **Alcohol etílico.** La fermentación de los zumos azucarados (especialmente del *mosto* de la uva) da origen a líquidos (como el vino) de los cuales, por destilación, puede separarse una substancia que se solidifica con mucha dificultad a muy baja temperatura y que hierve a unos 80° ; es el **alcohol etílico**, *espíritu de vino*, o alcohol vínico, disolvente de resinas y grasas, al cual por su propiedades químicas se ha asignado la fórmula $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ (o más explícitamente, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$).

a) La fermentación es producida por el desarrollo (crecimiento y multiplicación) de unos seres microscópicos (microbios), sembrados natural o artificialmente en el medio cuya descomposición por fermentación se pretende determinar. Los gérmenes, en las fermentaciones espontáneas, proceden ya del aire, ya de las mismas materias con que se ha preparado el zumo. Para la inseminación artificial de los mostos se emplean porciones de mosto en fermentación procedentes de operaciones anteriores (*levaduras*).

b) La fermentación alcohólica del azúcar de uva se verifica con arreglo a esta ecuación:



c) El alcohol vínico arde en el aire con llama azul. Los productos de la combustión son agua y anhídrido carbónico. ¿Ecuación?

d) También se obtiene alcohol por fermentación partiendo de la fécula o almidón (§ 65). — La fermentación que ocurre en la fabricación del pan es una fermentación alcohólica, y el CO_2 desprendido vuelve esponjosa la masa y forma los *ojos* del pan: el fermento se introduce arti-

ficialmente mediante la *levadura*, residuo de la panificación anterior.

Pan sin levadura. El efecto que se busca con la fermentación (acción microbiológica) de la masa de harina es puramente físico: el esponjamiento debido a las burbujas de CO_2 . De aquí que se haya pensado en obtener el mismo efecto por medios químicos (acción del ácido tartárico sobre el bicarbonato sódico incorporados en la masa) y aun por medios puramente físicos (burbujeo en la masa del gas proveniente de un tubo de CO_2 líquido: fig. 55).

e) La **cerveza** contiene 3 a 5 % de alcohol; el **vino** contiene 5 a 20 %; el **aguardiente** 30 a 50 %. — Ingeridas en pequeñas dosis las bebidas alcohólicas puras pueden ser beneficiosas para nuestro organismo; ingeridas en grandes cantidades son siempre de terribles efectos (alcoholismo).

f) El alcohol industrial contiene de 70 a 95 % de alcohol. El **alcohol desnaturalizado** contiene además substancias que le hacen repugnante a la bebida, con objeto de que sólo se pueda utilizar industrialmente y librarse así de los elevados impuestos con que en casi todas las naciones se han gravado las bebidas alcohólicas.

g) El alcohol vínico se puede reconocer mediante una reacción que se utiliza en la preparación de una substancia sólida, amarilla, de olor especial, muy empleada en medicina, llamada **yodoformo** ($\text{CH} \cdot \text{I}_3$). Tómense en un tubo de ensayo 10 gotas de lejía sódica o potásica y agréguense otras 10 gotas de solución de IK; en la mezcla disuélvase yodo hasta tener coloración amarilla; añádase la mitad de volumen de alcohol, caliéntese ligeramente en baño maría y déjese enfriar: se precipitarán escamas amarillas de yodoformo. — El **cloroformo**, de fórmula CHCl_3 (semejante a la del yodoformo), líquido volátil, empleado en medicina como anestésico, se prepara por reacción entre el alcohol, el hidróxido y el hipoclorito cálcico.

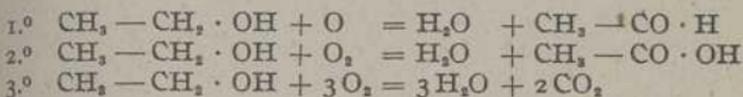
h) **Alcohol absoluto.** — Llámase así al alcohol completamente privado de agua; obtiéndese por destilación sobre cal viva del alcohol concentrado. Reconócese porque no devuelve el color azul al sulfato de cobre deshidratado (blanco). *Experimento.* Calcínese un cristal de sulfato de cobre en un crisolito de porcelana: perderá su brillo y su color azul. Si una vez frío se deja caer en alcohol común,

recuperará el color azul. Si se echa en alcohol absoluto, conservará el color blanco.

El alcohol absoluto expuesto al aire absorbe el vapor de agua de la atmósfera, y su grado queda así rebajado espontáneamente. (El grado de un alcohol da el tanto por ciento de alcohol absoluto que contiene; así, alcohol de 90° = alcohol de 90 %.)

2. Acción de los oxidantes sobre el alcohol etílico.

En la oxidación del alcohol etílico pueden distinguirse tres grados, correspondientes a estas tres ecuaciones:



a) La substancia de fórmula $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{H}$, obtenida en el primer grado de oxidación, es el **aldehído etílico** (o *aldehído acético*), líquido extremadamente volátil, de olor de serbas (§ 61,¹). En un tubo de ensayo tómanse unos 5 cm³ de una solución de dicromato potásico y añádase H_2SO_4 hasta que el líquido tome color rojo oscuro; déjese enfriar y añádase un volumen igual de alcohol absoluto: caliéntese en baño maría y obsérvese el olor (aldehído) y el cambio de color (reducción del dicromato a sal crómica).

b) La substancia de fórmula $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{OH}$, formada en el segundo grado de oxidación, es el **ácido acético**, líquido volátil, contenido en el vinagre, de propiedades ácidas energicas (§ 61,²). En un matraz que contenga solución de KMnO_4 acidulada con unas gotas de H_2SO_4 , viértase alcohol, y caliéntese en baño de arena, hasta decoloración; únase a un refrigerante (fig. 112) y destílese: ensáyese la reacción y obsérvese el olor de la porción destilada.

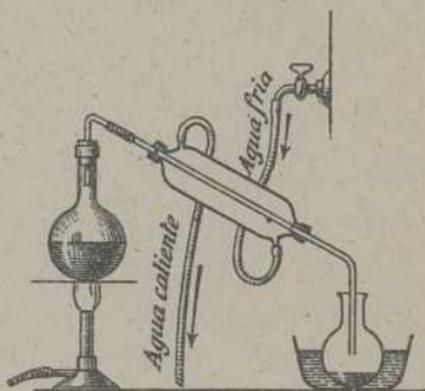
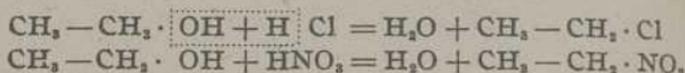


Fig. 112.
Aparato destilador con refrigerante.

c) El tercer grado de oxidación corresponde a la combustión completa del alcohol.

3. Acción de los ácidos sobre el alcohol. Es semejante a la que se verifica entre ácidos y bases:

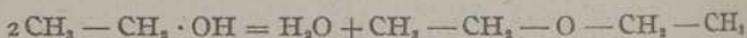


El $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ recibe el nombre de cloruro de etilo; el $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ el de nitrato de etilo; podrían considerarse estos cuerpos como sales del radical hidrocarburado (o radical alcohólico) C_2H_5 , etilo.

a) Obsérvese la semejanza con esta reacción: $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$. Así, los alcoholes son comparables a los hidróxidos metálicos.

b) Las sustancias formadas por la unión del anión de un ácido con un radical alcohólico, reciben el nombre de **ésteres** o **éteres sales**.

4. Deshidratación del alcohol. Puede realizarse mediante el ácido sulfúrico concentrado: éste determina la separación del agua, y el alcohol se convierte en óxido de etilo:



El óxido de etilo $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ recibe ordinariamente el nombre de *éter sulfúrico*, por emplearse en su preparación el ácido sulfúrico. Es un líquido que tiene muchas aplicaciones terapéuticas e industriales; hierve a unos 35° ; arde con llama brillante; disuelve las grasas, el yodo, etc.

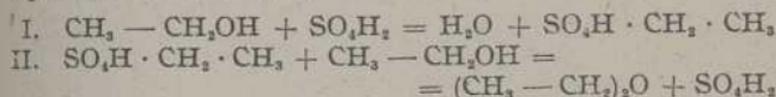
a) Por su constitución, el éter sulfúrico es comparable a los óxidos metálicos: $2 \text{KOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

b) Viértase en un tubo de ensayo $\frac{1}{2}$ cm³ de agua, 5 cm³ de alcohol absoluto y 5 cm³ de H_2SO_4 concentrado;

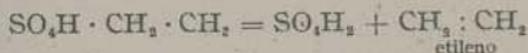
caliéntese el extremo inferior en baño de arena; cuando empiece un desprendimiento gaseoso (vapores de éter) déjese de calentar: obsérvese el olor de los vapores; enciéndanse.

c) La acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol no se reduce a una mera absorción o retención del agua, pues con los vapores de éter destila vapor de agua, y con una cantidad fija de SO_4H_2 se puede convertir en éter una cantidad desproporcionada de alcohol. Por esto, después de haberse creído durante mucho tiempo que la acción del ácido sulfúrico era puramente deshidratante, se consideró por BERZELIUS y MITSCHERLICH como acción catalítica (§ 54, 4).

La interpretación actualmente admitida la dió WILLIAMSON (1851): fórmase como producto intermedio un éter sal del ácido sulfúrico $\text{SO}_4\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (sulfato ácido de etilo o ácido etilsulfúrico) que reaccionando con más alcohol da el éter etílico y regenera el ácido sulfúrico; he aquí las dos reacciones:



Debe emplearse siempre un exceso de alcohol con respecto al ácido sulfúrico, y no hay que calentar por encima de 140° , pues a 150° el sulfato ácido de etilo se descompone así:



y se produce, en vez de éter, gas etileno. Este es precisamente uno de los procedimientos de preparación del etileno (reacción entre el alcohol etílico y un exceso de ácido sulfúrico).

d) Manéjese el éter con cuidado por su inflamabilidad; ensáyese su combustibilidad (al acercar una llama al éter contenido en una cápsula, se encenderá antes del contacto con la llama, por la abundancia de vapores combustibles que despide); obsérvese el frío producido por su rápida evaporación en los dedos mojados en éter; pruébese su poder disolvente sobre el yodo, sobre la grasa, etc.

e) Los óxidos de los radicales alcohólicos reciben el nombre de éteres óxidos o anhídros.

5. Alcoholes. El alcohol etílico puede considerarse derivado del etano por substitución de 1 átomo de hidrógeno por el oxhidrilo. De la misma manera puede derivarse una serie de alcoholes **substituyendo H por OH en los hidrocarburos** estudiados.

Limitándonos a los primeros términos de la serie forménica, tendremos los siguientes alcoholes:

$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	alcohol metílico o metanol
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	alcohol etílico o etanol
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$..	alcohol propílico o propanol
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$		alcohol butílico o butanol , etc.

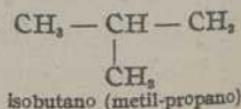
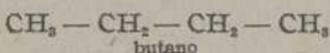
Observación. Se nombran los alcoholes terminando en **ol** los nombres de los correspondientes hidrocarburos.

a) En esta serie de alcoholes se presenta también la gradación de propiedades señalada en las series de hidrocarburos; la volatilidad, muy grande en los primeros términos, va atenuándose a medida que aumenta el peso molecular.

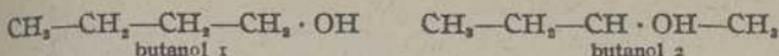
b) El primer término, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, o mejor $\text{H} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, se llama también alcohol de madera, porque se obtiene por destilación seca de la madera; se emplea como disolvente y por su volatilidad se ha empleado en los encendedores de esponja de platino (§ 54, 4).

c) A partir del tercer término, existen isómeros. Por ejemplo, del propano $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ puede derivarse el alcohol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ y el $\text{CH}_3 - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_3$; ambos son propanoles, y para distinguirlos se consideran numerados los eslabones de la cadena hidrocarburada, y al nombre se agrega el número correspondiente al eslabón que contiene el oxhidrilo: así, el primero se llamará **propanol 1** y el último **propanol 2**.

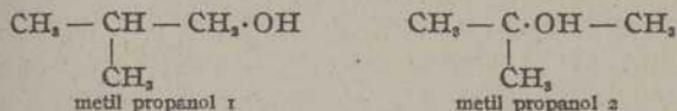
d) El número de isómeros correspondientes al **butanol** es más elevado, por presentar dos isómeros el hidrocarburo originario:



Del butano derivarán estos dos alcoholes:

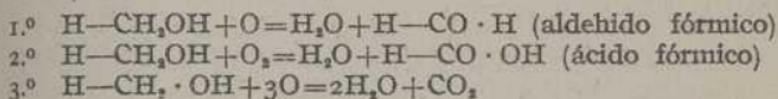


y del isobutano derivarán los siguientes:



6. **Función alcohol.** Con respecto a los oxidantes, a los ácidos y a los deshidratantes, todos los alcoholes funcionan de manera semejante al alcohol etílico.

a) Por ejemplo, el metanol, $\text{H}-\text{CH}_2\text{OH}$, por oxidación dará:



Exprésense en palabras estas transformaciones.

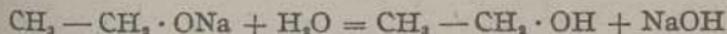
b) Con los ácidos, los alcoholes darán agua y ésteres.

c) Por deshidratación, darán éteres óxidos.

d) El H del OH alcohólico es reemplazado por el Na (o por el K) para dar **alcoholatos**:

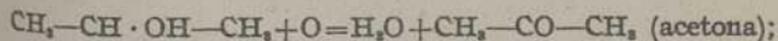


Los alcoholatos son descompuestos por el agua:



e) En resumen, los alcoholes se pueden considerar como hidróxidos de radicales hidrocarburoados.

f) Los alcoholes cuyo oxihidrilo ocupa un eslabón intermedio, no se oxidan de la manera expuesta para aquellos cuyo oxihidrilo ocupa un eslabón terminal:



en vez de dar aldehído, dan acetona.

Los alcoholes cuyo OH ocupa un eslabón que además de no ser terminal sirve de punto de partida de una ramificación lateral, p. ej. $\text{CH}_3 - \text{C} \cdot \text{OH} - \text{CH}_3$, no dan por



oxidación aldehidos ni acetonas.

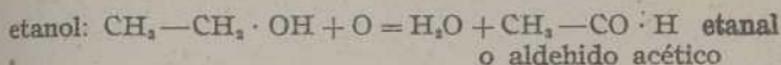
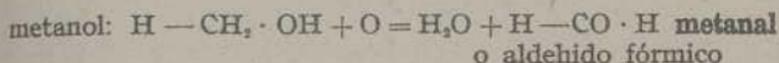
De aquí la división de los alcoholes en **primarios** (OH en eslabón terminal), **secundarios** (OH en eslabón intermedio) y **terciarios** (OH en eslabón ramificado).

7. Grupos funcionales. Para que un cuerpo posea la función alcohol primario, es decir, para que verifique el conjunto de reacciones características de los alcoholes primarios (dar aldehidos por oxidación, éteres por deshidratación y ésteres por la acción de los ácidos) es preciso que el OH alcohólico ocupe un extremo de la cadena hidrocarburada constitutiva de la molécula. Estando terminada la cadena hidrocarburada, en el hidrocarburo originario, por el eslabón $-\text{CH}_3$, la misma cadena, en el alcohol, terminará con el eslabón $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Por lo tanto, podremos decir que para que una substancia funcione como alcohol primario, debe poseer en la molécula el grupo atómico $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ que por esto recibe el nombre de grupo funcional de los alcoholes primarios.

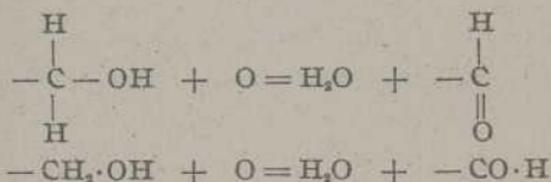
Por análogo razonamiento reconoceríamos como grupo funcional de los alcoholes secundarios el $-\text{CH} \cdot \text{OH}-$, y como grupo funcional de los alcoholes terciarios el $-\text{C} \cdot \text{OH}-$.

§ 61. Aldehidos y ácidos

1. Los **aldehidos** son producto del primer grado de oxidación de los alcoholes primarios; por ejemplo:



Esta oxidación convierte el grupo funcional terminal (monovalente) alcohol primario $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ en el grupo funcional terminal (monovalente) aldehido $-\text{CO} \cdot \text{H}$:



Observación. Los aldehidos se nombran substituyendo por la terminación **al** la terminación **ol** de los correspondientes alcoholes.

2. El aldehido más usado es el **metanal** o aldehido fórmico, gaseoso, cuya solución acuosa se halla en el comercio con el nombre de *formol* o *formalina*, y es un poderoso antiséptico.

a) Por su tendencia a oxidarse para transformarse en ácido, el *metanal* actúa como reductor. *Experimento.* En un tubo de ensayo perfectamente limpio, introdúzcase una solución amoniacal de plata (§ 59, pág. 267), y añádanse algunos cm³ de formol: calentando suavemente (baño maría), la plata reducida plateará las paredes del tubo. *Aplicación:* fabricación de espejos.

b) El metanal es combustible: caliéntese un poco de formol en una capsulita de porcelana (al aire libre) y enciéndanse los vapores.

c) El metanal se polimeriza con facilidad: evaporando hasta sequedad una porción de formol, se obtendrá un residuo blanco de composición $n(\text{H} - \text{CO} \cdot \text{H})$.

d) El metanal convierte a la albúmina, a la gelatina, a los fenoles, etc., en masas duras, elásticas, insolubles en agua. *Experimento.* Viértase clara de huevo en una copa que contenga formol. *Aplicaciones:* conservación de preparaciones anatómicas; fabricación de resinas y masas plásticas artificiales.

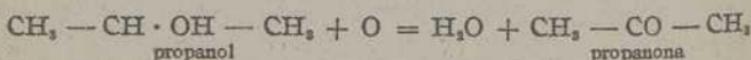
3. La **función aldehído** está caracterizada por las siguientes propiedades: 1.º Poder reductor, debido a la tendencia a transformarse en ácidos; 2.º Tendencia a la polimerización; 3.º Tendencia a combinarse con NH_3 o con los bisulfitos alcalinos para dar cuerpos cristalinos; 4.º Regeneración de los correspondientes alcoholes mediante el hidrógeno nascente, etc. Débense estas acciones al grupo funcional $-\text{CO} \cdot \text{H}$.

Reacción de Schiff. Los aldehídos, aun en mínima cantidad, dan color rojo violáceo por simple agitación a una solución diluída de fucsina previamente decolorada por una corriente de SO_2 (§ 20).

La preparación de laboratorio del **aldehído acético** se ha descrito en el § 60, 2ª. Industrialmente se obtiene combinando agua y acetileno, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, por la acción catalítica de una solución muy ácida (SO_4H_2) de sales de mercurio.

El combustible *meta* (pastillas blancas) es un polímero del acetaldehído, y sus vapores huelen a acetaldehído.

4. **Acetonas.** La oxidación de los alcoholes secundarios da origen a las acetonas o aldehídos secundarios:

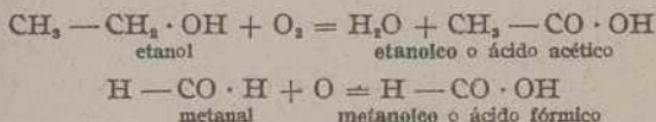


Las acetonas forman también series homólogas, con

gradación de propiedades. Por oxidación, las acetonas pueden dar ácidos, pero éstos son de menor número de átomos de carbono que la acetona primitiva.

La **acetona común** es la propanona, líquido que hierve a 56° y arde con llama azul. Se emplea para desnaturalizar el alcohol y como disolvente de diversas sustancias. Disuelve al acetileno (§ 59.^a).

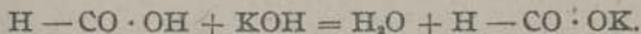
5. Ácidos orgánicos. Tienen su **origen** los ácidos orgánicos en el segundo grado de oxidación de los alcoholes primarios o en el primer grado de oxidación de los aldehídos:



Forman series homólogas, con gradación de propiedades, de igual manera que los correspondientes alcoholes o aldehídos: los primeros términos son líquidos volátiles; los términos cuyas moléculas contienen 10 átomos de carbono ya son sólidos.

Se nombran substituyendo por la terminación **oico** la terminación **ol** de los correspondientes alcoholes.

6. Acido fórmico. Es un líquido incoloro; hierve a 101° ; posee un olor fuerte; es cáustico y de reacción muy ácida. Con las bases se comporta como los ácidos inorgánicos, para dar origen a los formiatos o **metanoatos**:



a) Los iones del metanoico son $(\text{H} - \text{CO} \cdot \text{O})'$ y $\text{H} \cdot$

b) Actúa como reductor: $\text{H} - \text{CO} \cdot \text{OH} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Experimentos. 1.^o Repítase la reducción de la solución amoniacal de plata (pág. 283). 2.^o Agréguese algunas gotas de metanoico a una solución de HgCl_2 , y caliéntese; se

separará HgCl insoluble, blanco, y después Hg metálico gris. Estas reducciones van acompañadas de desprendimiento de CO_2 .

c) El H_2SO_4 concentrado deshidrata al metanoico: $\text{H} - \text{CO} \cdot \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. Verifíquese el experimento calentando en un tubo de ensayo y enciéndase en la boca del tubo el CO.

d) El nombre de fórmico es debido a existir naturalmente el metanoico en las hormigas rojas. *Experimento.* Pónganse unas hormigas sobre papel azul de tornasol y mólestense.

e) **Formiatos.** Únicamente uno de los átomos de H del ácido fórmico es sustituible por los metales, y precisamente el que forma parte del oxhidrilo (recuérdese lo expuesto en el § 27). Por lo tanto, el ácido fórmico es monoácido (§ 34.^a). Todos los formiatos son solubles en el agua. Con ácido sulfúrico diluido despiden olor de ácido fórmico.

7. Acido acético. Se forma en la destilación seca de la madera (y entonces se llama ácido piroleñoso) y en la oxidación del etanol del vino cuando éste se convierte en vinagre. Esta última transformación se debe a una fermentación: el fermento es el *Mycoderma aceti* (vulgarmente *madre del vinagre*) y para su desarrollo necesita el oxígeno del aire. La reacción que se verifica es ésta: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{OH}$. El ácido acético puro es un líquido de olor agradable, hierve a 118° ; cuando se ha solidificado por el frío, funde a unos 16° - 17° ; su reacción es fuertemente ácida. Sus sales reciben el nombre de **etanoatos** o acetatos: ejemplos: acetato potásico $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{OK}$; acetato de plomo $(\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{Pb}$.

a) ¿Cuáles son los iones del etanoico?

b) **Fermentación acética.** Siendo debidas las fermentaciones a seres vivientes (fermentos, levaduras), se comprenderá que sólo se produzcan a temperaturas, aunque algo elevadas, próximas a la ordinaria; un frío excesivo

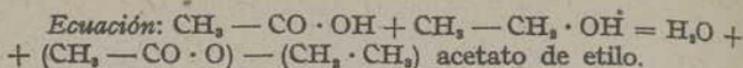
detiene la actividad de los fermentos; una temperatura elevada los mata (esterilización por el calor). — En la fabricación del vinagre se marca más el color rojo del vino, por el enrojecimiento de las materias colorantes debido al ácido. — El fermento, para su desarrollo, necesita consumir alcohol (el que convierte en etanoico); mas si no encuentra en el líquido alcohol, consume al mismo etanoico: $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{OH} + 2 \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$: el vinagre pierde con su ácido acético todo su valor.

c) **Acetatos.** Como el ácido fórmico, el ácido acético es también monoácido, pudiéndose substituir únicamente por los metales el hidrógeno oxhidrílico (§§ 27 y 34). Entre los acetatos sólo son poco solubles el mercurioso y el de plata. Todos ellos, tratados en caliente con ácido sulfúrico diluído, despiden olor de ácido acético.

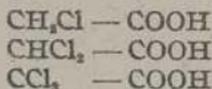
El acetato de calcio $(\text{CH}_3 - \text{COO})_2\text{Ca}$ se forma en la purificación del ácido piroleñoso. El de plomo recibe el nombre de azúcar de plomo, y su solución expuesta al aire se enturbia por formarse carbonato de plomo insoluble; por la misma razón resultan turbias las soluciones de acetato de plomo preparadas con agua de fuente. El de cobre cristaliza en hermosos cristales verdes (cristales de Venus); el *cardenillo*, formado por la acción del vinagre sobre el cobre en contacto del aire, es un acetato básico. Tratando con una solución de acetato sódico la de una sal férrica débilmente acidulada con ácido sulfúrico, se forma acetato férrico $(\text{CH}_3 - \text{COO})_3\text{Fe}$ de color rojo, por lo que el líquido toma este color; pero hirviendo la solución con exceso de reactivo, todo el hierro precipita en forma de acetato básico.

Debe ponerse cuidado en no preparar alimentos condimentados con vinagre en vasijas metálicas o esmaltadas con esmalte de mala calidad; en el primer caso formaría acetatos metálicos, y en el segundo, con el plomo atacable del mal esmalte, también formaría acetato de plomo. La plata no es atacada por el ácido acético.

d) El ácido acético forma con el alcohol el correspondiente ester (§§ 60,^a y 62): debe agregarse un poco de ácido sulfúrico. *Experimento.* Mézclense en un tubo de ensayo partes iguales de etanoico y etanol, agréguese un poco de ácido sulfúrico concentrado; calentando ligeramente se percibirá el olor agradable del acetato de etilo.



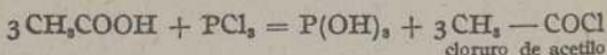
8. **Derivados halogenados del ácido acético.** Tres de los átomos de hidrógeno del ácido acético son sustituibles por el cloro (también por el bromo y por el yodo) para dar los **ácidos monocloracético, dicloracético y tricloracético**, que tienen un carácter fuertemente ácido y dan sales, ésteres, anhídridos, etc. Persiste, por lo tanto, en ellos la existencia del oxhidrilo, y sus fórmulas son:



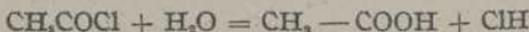
El hidrógeno naciente (§ 69) convierte estos ácidos en ácido acético.

a) Estas sustituciones del hidrógeno por los halógenos muestran que tres de los átomos de hidrógeno del ácido acético tienen el mismo carácter que los del metano, y por lo tanto forman el grupo monovalente $-\text{CH}_3$.

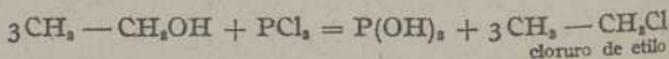
b) Pero tratando el ácido acético con tricloruro de fósforo (§ 26) éste toma 3 oxhidrilos (de tres moléculas de ácido acético) para dar ácido fosforoso, y se forma el cloruro del radical ácido llamado acetilo:



líquido incoloro que hierve a 55° y es destruído por el agua con formación de ácido acético y ácido clorhídrico:



Como el alcohol da con el tricloruro de fósforo una reacción semejante:



esa reacción del ácido acético muestra la existencia del oxhidrilo en su molécula.

Así también, como el otro átomo de oxígeno del ácido acético no es sustituible por el cloro, hay que admitir que no se halla enlazado con el hidrógeno en forma de oxhidrilo.

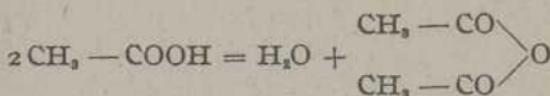
Advertencia. La propiedad de formar cloruros (bromuros y yoduros) de los radicales ácidos no es exclusiva de

los ácidos orgánicos: así el ácido sulfúrico $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ da

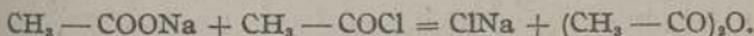
$\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$ y $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$; este último, llamado cloruro de sulfu-

rilo, con agua forma SO_3H_2 y ClH ; y se obtiene por la acción directa del cloro sobre el gas sulfuroso (§ 20) en presencia de un poco de alcanfor.

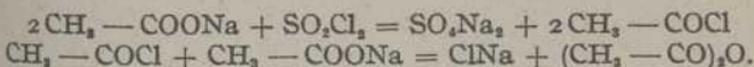
c) **Anhídrido acético.** Puede producirse por la acción de un deshidratante sobre el ácido acético:



pero es más práctico obtenerlo por la acción del cloruro de acetilo sobre el acetato sódico:



Industrialmente se aplica la reacción, que ocurre en dos fases, entre el acetato sódico y el cloruro de sulfurilo:



El anhídrido acético es muy empleado en los laboratorios de Química orgánica y en la industria (films, barnices, materias colorantes, perfumes, medicamentos). Es un líquido de fuerte olor, soluble sin alteración en agua fría (a pesar de ser anhídrido), y sólo por prolongada ebullición se transforma en ácido acético.

9. Función ácido. Las sustancias orgánicas de función ácida verifican las siguientes principales reacciones:

a) Su hidrógeno ácido (hidrogenión) se comporta como el de los ácidos minerales (ClH , SO_3H_2 , NO_3H , etc.).

b) Con los alcoholes forman ésteres, como los ácidos minerales.

c) Con los halógenos dan halogenuros de radicales ácidos.

d) Por deshidratación dan anhídridos; etc.

Estos caracteres son debidos al grupo atómico (grupo funcional) terminal (monovalente) $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{<OH} \end{array}$ llamado *carboxilo*.

10. Ácidos principales. Además del fórmico y el acético, citaremos, como derivados de la serie forménica, los siguientes:

ácido propiónico	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH}$	propanoico
» butírico	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH}$	butanoico
» valerianico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CO} \cdot \text{OH}$	pentanoico
⋮		⋮
» láurico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CO} \cdot \text{OH}$	dodecanoico
⋮		⋮
» palmítico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CO} \cdot \text{OH}$	hexadecanoico
» margárico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{15} - \text{CO} \cdot \text{OH}$	heptadecanoico
» esteárico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{CO} \cdot \text{OH}$	octodecanoico
⋮		⋮

Entre los ácidos sólidos, el esteárico es el más conocido, pues forma la masa de las velas o bujías esteáricas.

En la serie etilénica es interesante el ácido oleico, de fórmula con igual número de C que la del ácido esteárico, pero con 2 H menos, por existir en la cadena hidrocarburada el doble enlace etilénico.

a) Investíguese si el punto de fusión del ácido esteárico es superior o inferior al punto de ebullición del agua.

b) Probar si el ácido esteárico es soluble en alcohol, en agua, en éter. (Una gota de la solución producirá sobre un papel una mancha permanente.)

c) Pruébese la acidez de la solución etérea, añadiendo unas gotas de fenolftaleína (solución alcohólica) y agregando gota a gota una solución diluísima de sosa cáustica en agua: el color rojo no aparece con las primeras gotas.

§ 62. Grasas y jabones

1. De igual manera que en Química mineral existían sustancias, como el ácido sulfúrico SO_2 $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ que

por contener en la molécula dos hidrogeniones, podían desempeñar dos veces la función ácido (y así cabía neutralizarlo a medias, para formar sulfatos ácidos) y aun otras, como el ácido ortofosfórico PO_4H_3 , tres

veces ácido (y bases como la cal $\text{Ca} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, la alúmina

$\text{Al} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$, etc.), en Química orgánica existen también

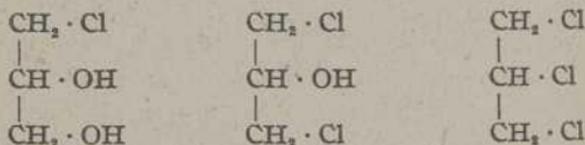
sustancias cuyas moléculas contienen dos o más grupos funcionales de la misma especie, y por lo tanto pueden desempeñar dos o más veces la misma función; se las llama **sustancias de función múltiple**.

2. Entre las sustancias de función alcohólica múltiple figuran el **glicol**, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (*etanodiol*); la **glicerina**, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ (*propanotriol*); la **eritrita**, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} - (\text{CH} \cdot \text{OH})_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ (*butanotetrol*); la **manita**, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} - (\text{CH} \cdot \text{OH})_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ (*hexanohexol*), etc. Son líquidos los dos primeros citados

y sólidos los dos últimos; todos ellos de sabor dulce, tanto más marcado cuanto mayor número de grupos alcohólicos encierra la molécula. El más importante es la glicerina, líquido incoloro e inodoro, espeso, higroscópico, soluble en todas proporciones en agua y alcohol, insoluble en el éter; hierve, a presión reducida, a unos 290°.

a) Los productos de la oxidación de la glicerina son muy variados, por poder coexistir en una molécula funciones alcohólicas, aldehídicas y ácidas. Uno de ellos es la *acroleína*, aldehído no saturado, $\text{CH}_2 : \text{CH} - \text{CHO}$, sustancia a la cual se debe el olor acre de los aceites (grasas) quemados.

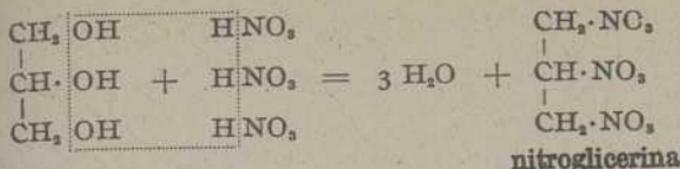
b) En la esterificación de la glicerina, mediante un ácido, pueden formarse tres distintos ésteres, según se esterifique uno, dos o los tres grupos alcohólicos. Por ejemplo, la esterificación de la glicerina por el ácido clorhídrico podrá dar estos tres distintos ésteres (*clorhidrinas*):



Cuestión. ¿Las dos primeras fórmulas permiten suponer la existencia de isómeros?

c) La glicerina, como otras sustancias orgánicas (por ejemplo ácido tartárico, § 63), tiene la propiedad de impedir la precipitación de los hidróxidos metálicos. Así, agregando glicerina a la solución de una sal de cobre, al tratar de precipitar el hidróxido mediante la potasa cáustica o la sosa cáustica (§ 40), se forma un líquido límpido intensamente azul.

3. Nitroglicerina. Esterificando la glicerina por la acción del ácido nítrico a baja temperatura, y con la contribución del ácido sulfúrico, se forma el éster trinitrico, según esta ecuación:



substancia líquida, aceitosa, densa, muy explosiva, de peligrosísimo manejo; sirve de base a diversas materias explosivas.

a) La mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, frecuentemente empleada en los laboratorios y en la industria, recibe comúnmente el nombre de **mezcla nitrosulfúrica** o *ácido nitrosulfúrico*.

b) La nitroglicerina tiene graves inconvenientes, derivados de su inestabilidad y de su fluidez, para ser usada como explosivo, y desde su descubrimiento por el italiano SOBRERO (1826) había ocasionado multitud de catástrofes, hasta que NOBEL (1866), en Suecia, descubrió casualmente que dejando empapar de nitroglicerina una substancia terrosa muy absorbente, los inconvenientes del explosivo se eliminaban: así se preparó la **dinamita**, pasta formada por 75 % de nitroglicerina y 25 % de tierra silíceo (tierra de infusorios o *Kieselguhr*). Posteriormente se ha perfeccionado la fabricación de la dinamita, llegando a tomar por substancia absorbente de la nitroglicerina, un explosivo sólido (dinamita de base activa).

4. Grasas naturales. Las grasas pueden clasificarse en:

1.º **grasas líquidas** o aceites; pueden éstos dividirse en secantes (p. ej. aceite de linaza) y no secantes (p. ej. aceite de olivas).

2.º **grasas pastosas** o mantecas.

3.º **grasas sólidas** o sebos.

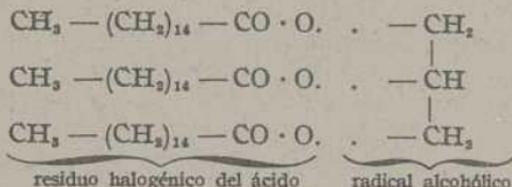
Son comunes a todas ellas los siguientes caracteres físicos: producen en el papel una mancha que no desaparece por el calor; son insolubles en el agua; son solu-

bles en alcohol, en el éter y en la bencina; son absorbidas por la arcilla.

(Aplicación de estas últimas propiedades: manera de quitar las manchas de grasa.)

Químicamente consideradas, las grasas son mezclas de esteres formados por la glicerina y diversos ácidos de la serie forménica y de la etilénica, especialmente los ácidos llamados grasos: *ácido palmítico*, *ácido esteárico* y *ácido oleico*.

El ester formado por el ácido palmítico con la glicerina se conoce con el nombre de **palmitina** y tiene la siguiente constitución:



Formúlense la **estearina** y la **oleína**.

a) La **oleína** es líquida; la **palmitina** y la **estearina** son sólidas. La oleína prepondera en las grasas líquidas; la estearina prepondera en las sólidas. — El aceite de olivas puede considerarse como una solución de grasas sólidas (especialmente palmitina) en grasas líquidas (especialmente oleína): por el frío aquéllas se precipitan.

b) Las grasas y aceites no secantes, en contacto del aire, se **enrancian**: tradúcese esta alteración en un aumento de la proporción de ácidos libres, que en la grasa fresca es muy pequeña. El olor y el sabor de las grasas no son debidos a los esteres (glicéridos) que los constituyen esencialmente, sino a otras sustancias; también el olor y sabor a rancio son debidos a otras sustancias distintas de los ácidos grasos que se forman en la misma alteración.

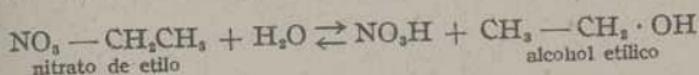
c) Los aceites secantes absorben el oxígeno del aire y se convierten en **barnices**.

La potencia secante aumenta por la cocción prolongada

con minio, litargirio (§ 45) o bióxido de manganeso. Amasando el aceite de linaza con minio, albayalde o creta, o con mezclas de estas sustancias, se preparan los *másticos* o *masillas*, empleados por vidrieros, metalistas, etc.

d) Extiéndase sobre un cristal una gota de aceite de olivas, y por separado otra gota de aceite de linaza, ¿qué diferencia se observará al cabo de algún tiempo? — Disuélvase una grasa rancia en una mezcla de 1 vol. de alcohol con 2 vol. de éter; agréguese una gota de solución de fenolftaleína, y compruébese la acidez agregando gota a gota un líquido ligeramente alcalino, formado por la adición de una gota de lejía de KOH a 10 cm³ de agua.

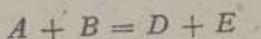
5. La esterificación es una reacción química reversible: los ésteres, convenientemente tratados por el agua, regeneran a los alcoholes y a los ácidos que les dieron origen. Por ejemplo:



Esta reacción, inversa de la eterificación (o esterificación), recibe el nombre de **saponificación**.

Equilibrios químicos. La esterificación y la saponificación constituyen el ejemplo más clásico de reacciones limitadas por un equilibrio químico que se establece entre las sustancias que reaccionan y los productos de la reacción; al mismo estado de equilibrio se llega partiendo de estas últimas para dar origen a las primeras.

a) **Velocidad de reacción.** Dando a la ecuación química esta forma general



aunque sólo se refiera a las proporciones ponderales de las sustancias que intervienen en la reacción, ya se puede comprender que la velocidad con que *A* reaccione con *B* depende de la probabilidad de que las moléculas de *A* vengán a hallarse en contacto con las moléculas de *B*, probabilidad tanto mayor cuantas más moléculas de *A* y de *B* estén contenidas en la mezcla (líquida o gaseosa) de estas dos sustancias o que contenga estas dos sustancias; y esos

números de moléculas son proporcionales a las respectivas concentraciones, o números de moles (§ 24) por litro.

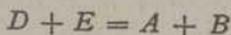
Si se representan estas concentraciones por C_a y C_b , podremos expresar su proporcionalidad a la velocidad de reacción v de esta manera:

$$v = k \cdot C_a \cdot C_b$$

siendo k un factor o coeficiente de proporcionalidad constante a una temperatura dada.

Como a medida que A y B van reaccionando sus concentraciones van disminuyendo, disminuye asimismo el valor de la velocidad, conforme la reacción progresa.

b) **Equilibrio.** Si la reacción general de que hemos partido es reversible, verificándose también en el sentido



se pueden aplicar los mismos conceptos de velocidad y concentraciones a las sustancias E y D , y tendremos:

$$v' = k' \cdot C_d \cdot C_e$$

que aumentará con las concentraciones C_d y C_e y por lo tanto variará en sentido inverso de v .

Aparecerá el equilibrio químico en el momento que $v = v'$, o sea

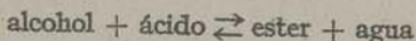
$$k \cdot C_a \cdot C_b = k' \cdot C_d \cdot C_e$$

igualdad a la que se puede dar esta forma:

$$\frac{C_d \cdot C_e}{C_a \cdot C_b} = \frac{k}{k'} = K$$

llamando K (*constante de equilibrio*) al cociente constante de las dos constantes k y k' . No se olvide que se supone invariable la temperatura.

c) **Aplicación a la esterificación.** Pasando de la reacción general considerada a la particular ya conocida de la esterificación:



y suponiendo que se parta de 1 mol de alcohol y 1 mol de ácido, si se alcanza el equilibrio cuando se ha formado x mol de ester, se habrá formado simultáneamente x mol

de agua y quedarán $1 - x$ mol de ácido y $1 - x$ de alcohol. Siendo V el volumen total del líquido, las concentraciones del ester y del agua serán ambas iguales a $\frac{x}{V}$ y las del alcohol y del ácido a $\frac{1-x}{V}$. La fórmula del equilibrio químico dará:

$$\frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V} \cdot \frac{1-x}{V}} = K \quad \text{o sea} \quad \frac{x^2}{(1-x)^2} = K.$$

Establecido el equilibrio, la determinación volumétrica (acidimetría, § 34) de la acidez del líquido muestra que los $\frac{2}{3}$ del ácido (y del alcohol) fueron esterificados; por lo tanto, $x = \frac{2}{3}$, $1 - x = \frac{1}{3}$ y $K = 4$. Al contrario de lo que sucede en la mayor parte de las reacciones, en ésta K varía muy poco con la temperatura (no así los coeficientes de velocidad k y k').

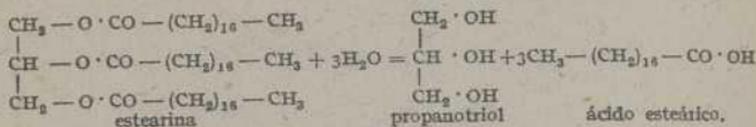
d) **Condiciones prácticas.** En general, nunca se hacen reaccionar el ácido y el alcohol (o el ester y el agua) en cantidades equimolares; además, como el alcohol (y aun el ácido) contienen agua, la introducción de m moles de alcohol supone la de n moles de agua, y entonces la reacción se inicia entre un mol de ácido, m moles de alcohol y n moles de agua, y el equilibrio ocurre entre $1 - x$ moles de ácido, $m - x$ moles de alcohol, x moles de ester y $x + n$ moles de agua, y se tiene:

$$\frac{x(x+n)}{(1-x)(m-x)} = K.$$

Obsérvese ahora que cuanto mayor sea n (manteniéndose constante m), mayor será el numerador, y por lo tanto mayor ha de ser el denominador para que la igualdad se verifique, lo cual exige que disminuya x (variación que además rebaja el valor del numerador): luego la adición de agua perjudica la esterificación y favorece la saponificación. Al contrario, cuanto mayor sea m (manteniéndose constante n), mayor será el denominador, y por lo tanto

mayor ha de ser el numerador para que la igualdad se verifique, y esto exige que aumente x (variación que además rebaja el valor del denominador): luego la adición de alcohol favorece la esterificación y perjudica la saponificación.

6. Los glicéridos constitutivos de las grasas son, como los esteres, susceptibles de saponificarse; así:

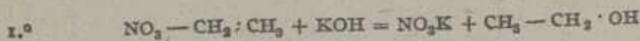


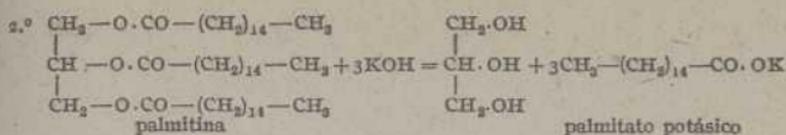
Para realizar prácticamente esta reacción, base de la fabricación de bujías esteáricas, se trata la estearina del sebo con vapor de agua. Consíguese también con agua líquida mediante el empleo de catalizadores, como el ácido sulfúrico y otras substancias (reactivo de Twitchell), o de fermentos especiales (saponificación biológica).

Puede emplearse la saponificación mediante la cal, pero entonces no se obtienen los ácidos grasos libres, sino sus sales cálcicas, que hay que tratar luego con ácido sulfúrico para separar los ácidos grasos. La saponificación mediante los hidróxidos metálicos está descrita a continuación.

Pero en la fabricación de bujías no puede emplearse más que los ácidos grasos sólidos (esteárico, palmítico), pero no los líquidos (oleico y otros) y por esto hay que expulsar estos últimos (generalmente por expresión) de la masa semisólida obtenida en la saponificación de las grasas naturales, antes de destinarla a la fabricación de bujías. — Existen métodos para volver sólidos (endurecer) por hidrogenación los ácidos grasos líquidos y las grasas líquidas, pues su fluidez es debida al carácter no saturado (con dobles enlaces) de su cadena hidrocarburada. Pero los ácidos grasos líquidos pueden destinarse a la fabricación de jabones.

7. La saponificación de los esteres se puede realizar mediante las bases o hidróxidos metálicos: en este caso los productos de la operación son el alcohol y la sal metálica del correspondiente ácido. Ejemplos:





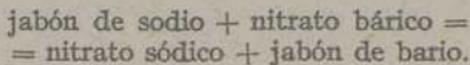
Esta saponificación de las grasas mediante los álcalis constituye la base de la **fabricación de jabones**.

8. Reciben el nombre de **jabones** las sales metálicas de los ácidos grasos. El jabón duro ordinario está formado por la mezcla de estearato, oleato... sódicos, en diversas proporciones; forman jabón más blando las mismas sales potásicas. Los jabones de los demás metales son insolubles en el agua.

a) Calientase un poco de grasa (aceite, manteca, sebo) con una solución diluída de sosa cáustica (en las fábricas de jabón se prepara esta lejía mediante $\text{CO}_2\text{Na}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$, § 33,^a), hasta que hayan desaparecido los ojos formados por la grasa en la superficie líquida. La grasa ha quedado convertida en jabón y glicerina, y ambas sustancias se mantienen disueltas (el jabón, como coloide). Para separar el jabón se agrega sal común: ésta, al disolverse, precipita el jabón de la solución coloidal (§ 53,^{5c}); así el jabón se separa de la glicerina y forma en la superficie del líquido una costra.

b) Disolviendo el jabón en glicerina caliente y dejando luego enfriar, se separará un jabón transparente (jabón de glicerina).

c) Repártase en varios tubos de ensayo la solución de jabón en agua destilada: agregando soluciones de sales de calcio, bario, cobre, plomo, etc., se obtendrán diversos precipitados de jabones insolubles en el agua:



Como el agua de fuente contiene siempre sales de calcio, *no se puede obtener con ella una solución límpida de jabón.*

9. Las soluciones acuosas de jabón presentan reacción alcalina (papel de tornasol): el agua en exceso ejerce sobre el jabón la acción hidrolizante (§ 43) y la solución contiene el ácido graso poco enérgico y la sosa, base enérgica, de acción predominante.

a) Con respecto a nuestra piel y a nuestros vestidos, se comporta la solución jabonosa como una solución muy diluida de sosa cáustica, cuya acción queda suavizada aun por la presencia del ácido graso. La grasa de la piel es emulsionada, y se desprenden las partículas extrañas que se mantenían adheridas. Interviene la baja tensión superficial del agua de jabón.

Agítense en un tubo de ensayo dos o tres gotas de aceite con una solución de jabón.

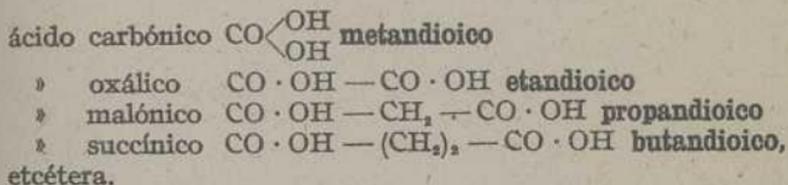
b) Análoga acción emulsionante ejercen sobre las grasas las soluciones de carbonatos alcalinos, especialmente en caliente (colada con ceniza). Si estos carbonatos contienen álcali cáustico, a la acción emulsionante se suma la acción saponificante.

c) Cuando el agua contiene una cantidad excesiva de sales cálcicas, magnésicas, etc., el jabón sódico es destruido a medida que se disuelve, por formarse el precipitado de jabón insoluble, y hasta que han sido precipitadas todas aquellas sales no puede el jabón sódico ejercer su acción: aquellas aguas reciben el nombre de crudas. — Cuando al lavarse las manos en un agua cruda, pretendemos quitar con agua el exceso de jabón que las cubre de espuma, pronto desaparece la suavidad del jabón por haber sido precipitado por las sales que lleva el agua en disolución; en cambio, enjuagando o aclarando con agua destilada no se consigue que desaparezca aquella suavidad, aun después de eliminada la espuma. — En la acción precipitante del jabón sobre las sales que ordinariamente lleva disueltas el agua, se funda un procedimiento de medición relativa de la crudeza de las aguas, conocido con el nombre de *hidrotimetría*: el grado hidrotimétrico de un agua se deduce de la cantidad de solución alcohólica de jabón que ha sido preciso añadir a una cantidad dada del agua para precipitar enteramente las sales: el término de la reacción se reconoce en que el agua que ha recibido el jabón, forma, por agitación, espuma persistente.

§ 63. Ácidos de función múltiple y de función mixta

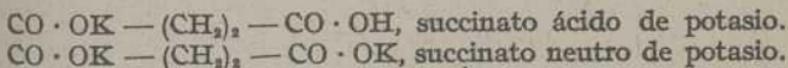
1. Existen ácidos orgánicos de función múltiple.

Los **biácidos**, p. ej., forman series homólogas; la de derivados de los hidrocarburos forménicos tendría por primer término el ácido carbónico, hipotético (a pesar de la importancia de sus sales, los carbonatos):



a) Los tres últimos son sólidos, cristalinos, solubles en el agua. *Problema.* Escribanse las fórmulas de sus anhídridos.

b) Los ácidos biácidos (como el SO_4H_2 o el CO_2H_2) pueden dar sales ácidas y sales neutras, por ejemplo:



c) ¿Cuáles son los iones del ácido malónico?

2. **Acido oxálico.** Se presenta sólido, cristalizado con 2 H_2O ; a 100° desprende esta agua. Calentado se descompone así: $\text{CO} \cdot \text{OH} - \text{CO} \cdot \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}$: este último gas puede encenderse. Lo descompone también el ácido sulfúrico, absorbiendo el agua y dejando en libertad CO_2 y CO . Actúa como reductor: calentando ligeramente, decolora la solución de permanganato

potásico acidulada con ácido sulfúrico. La solución acuosa de etandioico es marcadamente ácida y muy

venenosa. El oxalato cálcico $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array} \text{Ca}$ es insoluble en el agua.

a) 1.º Caliéntense gradualmente en un tubo de ensayo algunos cristales de ácido oxálico. 2.º Caliéntense algunos cristales de ácido oxálico con SO_4H_2 concentrado. 3.º Acidúlese con SO_4H_2 diluído una solución de MnO_4K , caliéntese ligeramente y viértase gota a gota una solución de $\text{CO} \cdot \text{OH} - \text{CO} \cdot \text{OH}$. 4.º Agréguese etandioico a una solución de Cl_2Au (§ 53).

b) Compárese el etandioico con el metanoico.

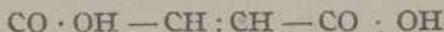
c) El ácido oxálico puede obtenerse muy puro, y por su estado sólido y por no ser higroscópico, puede tomarse de él, por pesada, una cantidad exacta. Por esto en los laboratorios, cuando se quiere empezar a preparar soluciones normales alcalinas y ácidas (§ 34), se parte con frecuencia de la solución normal de ácido oxálico, preparada directamente con facilidad.

d) **Oxalatos.** El oxalato ácido de potasio $\text{CO} \cdot \text{OH} - \text{CO} \cdot \text{OK}$ unido al ácido oxálico, existe en el zumo de las acederas; el oxalato de amonio, $\text{CO} \cdot \text{ONH}_4 - \text{CO} \cdot \text{ONH}_4$, se prepara neutralizando el etandioico con el amoníaco, y se utiliza como reactivo de las sales de calcio. A una solución diluída de una sal de calcio (p. ej., agua de yeso) agréguese unas gotas, primero de NH_3 y después de etandiato amónico: aparecerá un precipitado de etandiato cálcico, insoluble en ácido acético (a diferencia del etandiato bórico). Ensáyense con el mismo reactivo el agua de la fuente, la del río...

e) El ácido oxálico (y el bioxalato potásico) disuelven al óxido férrico. (Demuéstrese, preparando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por precipitación de una sal férrica mediante NH_3 , § 49.) *Aplicación.* Quitamanchas de herrumbre (y de tinta).

3. **Acidos maleico y fumárico.** Son los dos primeros términos de la serie de ácidos biácidos derivados de

los hidrocarburos etilénicos. Su importancia (teórica) es debida a que esos dos ácidos poseen diversas propiedades (y también las presentan diversas sus sales), a pesar de corresponder su composición a la misma fórmula de estructura:



Siendo imposible explicar estas y otras isomerías por fórmulas de constitución planas, se ha recurrido a establecer fórmulas químicas en el espacio (fórmulas estereoquímicas).

a) La estereoquímica representa al átomo de carbono mediante un tetraedro cuyos vértices corresponden a las cuatro valencias (fig. 113). Partiendo de este principio, la fórmula del metano será la representada en la figura 114; la del etano, la representada en la

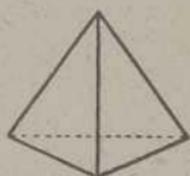


Fig. 113. Tetraedro del carbono.

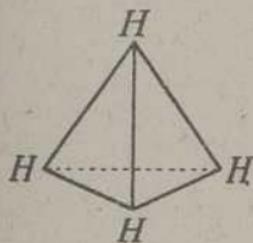


Fig. 114. Fórmula estereoquímica del metano.

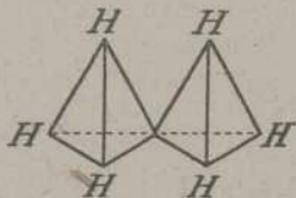


Fig. 115. Fórmula estereoquímica del etano.

figura 115; la del eteno (etileno), la representada en la figura 116; la del etino (acetileno), la representada en la figura 117.

Por substitución de dos H por dos $\text{CO} \cdot \text{OH}$ en la fórmula del etileno, tendremos la de los ácidos maleico y fumárico; y cabe realizar esta substitución de dos distintas maneras, que conducen a dos fórmulas distintas (figura 118).

Por la consideración del origen y transformaciones de

los ácidos maleico y fumárico, se ha asignado al maleico la primera fórmula, y el nombre de **butendioico-cis**; y al

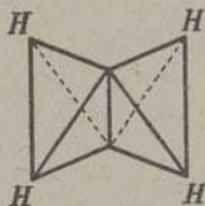


Fig. 116. Fórmula estereoquímica del eteno.

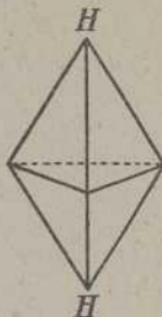


Fig. 117. Fórmula estereoquímica del etino.

fumárico, la segunda fórmula, y el nombre de **butendioico-trans**.

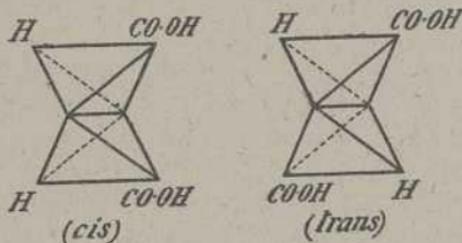


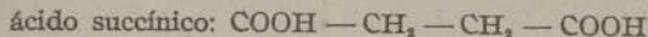
Fig. 118. Ácidos maleico y fumárico.

b) De acuerdo con las propiedades e isomerías de las correspondientes sustancias, la unión de dos tetraedros de carbono por un vértice, como en la figura 115, no introduce ninguna rigidez en el sistema; no así la unión por una arista, como en las figuras 116 y 118, y precisamente esta rigidez en la unión explica que las dos fórmulas de la figura 118 correspondan a dos sustancias distintas.

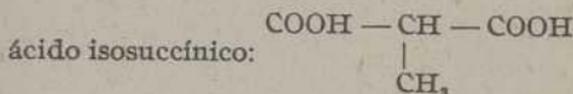
Esas mismas fórmulas permiten interpretar el porqué se consigue fácilmente la deshidratación del ácido maleico (fórmula *cis*) para convertirlo en anhídrido, ya que los carboxilos están en cierto modo contiguos, mientras que es más difícil deshidratar el ácido fumárico (fórmula *trans*) de

carboxilos a la máxima distancia, y aun entonces el anhídrido resultante es el maleico, como si la energía de la acción deshidratante hubiese vencido la rigidez del doble enlace, para convertir la forma trans en forma cis.

c) La reducción mediante el hidrógeno nascente (§ 69) convierte a uno y otro butendioico en **ácido succínico**, biácido, saturado, de la serie homóloga del ácido oxálico:



Habiendo desaparecido la rigidez del doble enlace, el ácido succínico ya no presenta isómeros estereoquímicos, pero presenta en cambio un isómero químico:



El ácido succínico ordinario se obtiene especialmente por destilación del *ámbar* (resina fósil), llamado también succino.

d) Así el ácido maleico como el fumárico se hallan en forma sólida, cristalinos; por el calor el ácido fumárico se sublima (a 200°) antes de deshidratarse; el maleico funde a 130° y hierve, deshidratándose, a 160°.

El ácido fumárico se halla bastante difundido en el reino vegetal.

4. Ácidos de función mixta. Existen sustancias susceptibles de ser esterificadas por los ácidos y susceptibles a su vez de esterificar a los alcoholes, es decir, que poseen a la vez las funciones ácido y alcohol, por existir en su molécula el grupo funcional de los ácidos y el de los alcoholes. De igual manera existen alcoholes-aldehidos, aldehidos-ácidos, alcoholes-acetonas, etc. Semejantes sustancias se denominan de **función mixta** y se suele aplicar el prefijo *oxi* a las que contienen grupos alcohólicos y el prefijo *oxo* a las que los contienen aldehídicos o cetónicos (CO divalente).

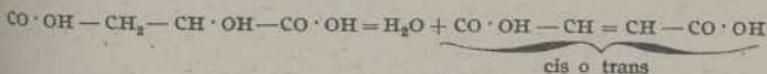
explica por la existencia del átomo de carbono asimétrico en su molécula; físicamente y aun químicamente apenas difieren entre sí: los tres son líquidos de iguales caracteres, pero uno de ellos es dextrógiro (desvía el plano de polarización de la luz hacia la derecha), el otro es levógiro (polarización rotatoria hacia la izquierda), y el último es ópticamente inactivo. Por lo demás, las solubilidades de algunas de sus sales discrepan algo, los fermentos muestran preferencias para producir uno u otro estereoisómero (con otras sustancias las preferencias son para destruir uno u otro estereoisómero), y así resulta posible la separación de especies químicas tan semejantes. El ácido láctico dextrógiro se halla en los jugos musculares de los animales, y por esto se llama *ácido sarcoláctico*. La forma inactiva es la que existe ordinariamente en la leche agria.

Las dos formas activas (levógira y dextrógira) corresponden a las dos formas enantiomorfas del carbono asimétrico. La forma inactiva, llamada también *racémica*, resulta de la mezcla en partes iguales de las dos formas activas.

b) El calor deshidrata al ácido láctico (y en general a los ácidos-alcoholes): la reacción puede interpretarse como una eterificación entre los grupos alcohólicos y los carboxilos de dos moléculas de ácido (para el ácido láctico) o de la misma molécula.

6. Acido málico. Se halla muy esparcido en el reino vegetal; lo contienen las manzanas verdes, las cerezas, etc., y especialmente las serbas. Es sólido y cristaliza con dificultad; es muy soluble en el agua y en el alcohol. Presenta isómeros estereoquímicos.

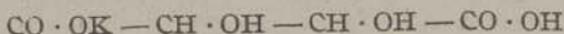
Por el calor se deshidrata:



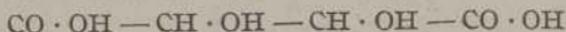
El ácido resultante es el maleico o el fumárico, según la temperatura a que se haya sometido el málico.

7. Acido tartárico. El vino, en los toneles que lo contienen, forma unas incrustaciones hasta de 1 cm de espesor, de color morado sucio; desprendense a golpes

de los toneles vacíos y forman el llamado tártaro. Disolviendo el tártaro en agua hirviendo, decolorando la solución con carbón vegetal en polvo, filtrando y dejando enfriar, se obtiene el crémor tártaro o tartrato ácido de potasio



correspondiente al ácido tartárico o butanodioldioico:



a) Por un tratamiento algo largo, aunque sencillo, se puede convertir el crémor tártaro en ácido tartárico. Este es un sólido cristalizado en prismas monoclinicos que se disuelven en el agua, comunicándole una reacción muy ácida. Funde a 135°. No es venenoso, ni el tartrato potásico tampoco. Convierte a los carbonatos (y especialmente al bicarbonato sódico) en tartratos, desprendiendo el CO_2 . *Aplicación.* A la preparación de limonadas efervescentes, polvos para bebidas gaseosas, etc.

b) El bitartrato potásico es muy soluble en el agua caliente, pero muy poco en la fría, y menos si a ésta se adiciona alcohol (por esto se precipita durante la fermentación vínica del mosto que lo contiene).

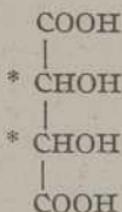
c) Los tartratos solubles dan un precipitado blanco con las sales de calcio; este precipitado es soluble en el ácido acético.

d) Neutralizando el crémor tártaro con KOH se tendrá el tartrato neutro de potasio; pero neutralizándolo con NaOH resulta la llamada sal de Seignette o tartrato sodopotásico: $\text{CO} \cdot \text{OK} - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CO} \cdot \text{ONa}$.

e) El ácido tartárico modifica la precipitación de algunas sales metálicas por los álcalis. Por ejemplo, una solución de sulfato de cobre daría con NaOH un precipitado insoluble en exceso de reactivo (§ 40,^{4b}; lo mismo sucede con la glicerina, § 62); pero si a la solución de la sal cúprica se añade regular cantidad de solución de ácido tartárico, el precipitado que dará la sosa cáustica se disolverá, por formarse un nuevo ion, en exceso de reactivo (como sin ácido tartárico habría hecho el amoníaco), y se

tendrá un líquido de color azul intenso, llamado licor de Fehling. Prepárese y guárdese esta solución, que ordinariamente se prepara con sal de Seignette, en vez de ácido tartárico.

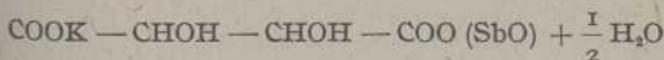
f) El ácido tartárico posee isómeros estereoquímicos, debidos, como los del ácido láctico, al carbono asimétrico. Pero la molécula de ácido tartárico



contiene dos carbonos asimétricos (los dos señalados con asterisco), y esto explica que los isómeros sean uno más que para el ácido láctico; así se conocen cuatro ácidos tartáricos: *dextrógiro* (ácido tartárico común) por ser dextrógiros los dos carbonos asimétricos; *levógiro*, por serlo los dos carbonos asimétricos; *inactivo*, por contener un carbono asimétrico dextrógiro y uno levógiro; *inactivo racémico* (ácido úvico), por estar formado por una mezcla en partes iguales de las dos variedades activas.

g) La solución de ácido tartárico, expuesta al aire, pronto se ve invadida por colonias microbianas que producen su fermentación (destrucción). Esos fermentos verifican también una acción electiva sobre las variedades estereoquímicas del ácido tartárico y se prestan a su separación.

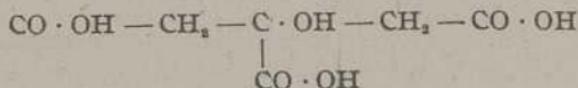
h) Empléase en medicina y en tintorería un tartrato doble de potasio y antimonilo (§ 28, 4)



llamado comúnmente *tártaro emético*. Obtíenese por la acción de una solución de crémor tártaro sobre el trióxido de antimonio.

8. **Acido cítrico.** La notable acidez del zumo del limón se debe al ácido cítrico, de propiedades físicas

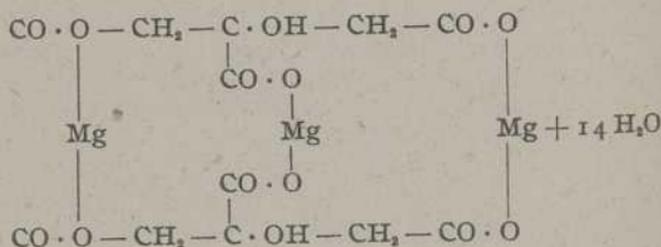
muy parecidas a las del ácido tartárico y de fórmula química



a) Mezclando el ácido cítrico (en solución) con el carbonato potásico en proporciones convenientes, se podrán obtener tres distintos citratos potásicos: mono, di y tripotásico; los tres son solubles en el agua.

b) En la industria, el más importante de los citratos es el de calcio, por ser el que se forma en el tratamiento de los zumos (de limón, etc.) para separar de ellos el ácido cítrico. El citrato de calcio, purificado por cristalización, se somete luego a una serie de operaciones análogas a las que sirven para obtener el ácido tartárico del crémor tártaro.

c) En medicina se emplea el citrato de magnesio; se forma disolviendo el óxido de magnesio en el ácido cítrico, y cristalizado tiene esta composición:

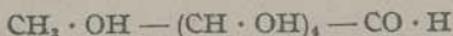


d) Por su aspecto y por su sabor son muy fáciles de confundir el ácido tartárico y el ácido cítrico, y éste se sofistica con frecuencia mezclándole ácido tartárico. Estando separados, cabe distinguirlos por el olor que despiden por destilación seca (calentándolos en un tubo de ensayo): el ácido tartárico da olor de azúcar quemado o de caramelo; el ácido cítrico da olor acre. Así se distinguen también los tartratos de los citratos.

§ 64. Azúcares

1. **Azúcar de uva.** Este azúcar, como sus isómeros, y como el azúcar de caña, la dextrina, el almidón, las gomas y la celulosa, se denominaba **hidrato de carbono**, por hallarse en su constitución el hidrógeno y el oxígeno en la misma proporción que en el agua. En efecto, la fórmula empírica de la **glucosa, dextrosa o azúcar de uva** es $C_6H_{12}O_6$, o sea $C_6(H_2O)_6$.

2. Sus cualidades químicas revelan que la glucosa es una substancia de función múltiple y mixta, a la que corresponde la siguiente fórmula:



es decir, cinco veces alcohol y una vez aldehído (es un oxi-oxo compuesto).

a) El sabor dulce de las substancias crece, en general, con el número de grupos funcionales alcohólicos contenidos en su molécula; pero hay substancias dulces (p. ej., la sacarina) que no son alcohólicas.

b) La función aldehídica comunica a la glucosa sus propiedades reductoras: hirviendo una solución de glucosa con licor de Fehling, se produce un precipitado amarillento de $CuOH$ o rojizo de Cu_2O por reducirse el Cu^{++} a Cu^+ . Vertiendo gradualmente sobre una porción fija del licor la solución de glucosa, hasta completa decoloración y precipitación, se puede deducir la riqueza de esta última. — La glucosa puede substituir al formol en el plateado de espejos (§ 61).

c) La glucosa, con los metales, forma glucosatos. Para preparar el de calcio, agítense algunos centímetros cúbicos de solución acuosa de glucosa al 50 % con lechada de cal agregada gota a gota: la cal se disolverá. Pero mediante una corriente de gas carbónico podrá precipitarse el car-

bonato cálcico y regenerarse la glucosa (análogamente se comporta la sacarosa).

d) Agregando sosa cáustica a una solución de glucosa hasta fuerte reacción alcalina y calentando el líquido, se va tiñendo de amarillo, pardo, pardo oscuro y por fin de negro. Así puede descubrirse la existencia de glucosa en los jarabes y otros líquidos azucarados.

e) La acción reductora del hidrógeno naciente convierte la glucosa en manita (§ 62,²). ¿Reacción?

3. La glucosa se halla en muchos frutos, particularmente en la uva: las masas blancas que se encuentran sobre las pasas son de glucosa. Encuéntrase también en la miel y, aunque en pequeña proporción, en la sangre y en el hígado. Contiénela la orina de los diabéticos, a veces en la proporción de 10 %.

4. La propiedad más notable de los zumos azucarados con glucosa, es la de entrar en **fermentación**, mediante las levaduras, para convertirse en alcohol y ácido carbónico (§ 60).

a) Puede estudiarse una fermentación agregando levadura de cerveza y un zumo azucarado (p. ej., miel) al agua y manteniendo el líquido a unos 30°. Verificando la operación en un matraz (fig. 119), cuyo tubo de desprendimiento penetre en agua

se observará el enturbiamiento de ésta por formación de CO_2 .

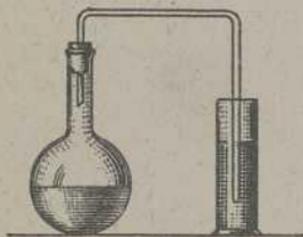


Fig. 119. La fermentación de la glucosa da CO_2 .

Substituyendo el tapón y su tubo por otros semejantes a la figura 1 y haciendo hervir el contenido del matraz, en la punta del tubo se podrán encender los vapores a causa del alcohol que contienen.

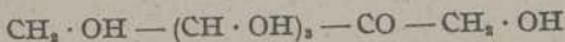
b) Las soluciones *concentradas* de glucosa no fermentan.

c) El organismo del microbio (levadura) convierte la glucosa en alcohol por la acción catalítica de una sustancia, la *zimasa* (BUCHNER, 1898), contenida en la masa

del fermento; rasgando, por trituración con arena, la envoltura del microbio y filtrando la masa resultante, se obtiene un líquido, *sin células vivas*, capaz de producir la fermentación alcohólica de la glucosa. Elevando la temperatura, la zimasa se coagula (como las albúminas, § 72) y pierde su notable propiedad.

d) Por fermentación alcohólica del mosto de uvas se obtiene el **vino** (estrújense unas uvas y pasando el zumo al matraz de la figura 119 se podrán realizar los experimentos descritos en a: la levadura se halla espontáneamente en el pellejo de la uva); por fermentación alcohólica de zumos azucarados procedentes de otros frutos, se obtienen otras bebidas alcohólicas, como la **sidra**. La **cerveza** se produce por fermentación alcohólica de la glucosa en que se convierte, al germinar la cebada, el almidón (§ 65) en ella contenido.

5. Fructosa. En los frutos y en la miel, la glucosa va acompañada de la fructosa o levulosa, de igual fórmula empírica y propiedades semejantes. Pero en su constitución no existe grupo aldehídico y en cambio figura uno cetónico:



a) La levulosa es más dulce que la glucosa; la glucosa es menos dulce que el azúcar de caña (la mitad).

b) La parte líquida de la miel (cuando ésta se desdobra espontáneamente en dos partes) está especialmente formada por levulosa; la parte sólida por glucosa.

c) Glucosa y levulosa poseen numerosos isómeros (estereoquímicos y químicos).

6. La sacarosa o azúcar de caña corresponde a la fórmula $\text{C}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{11}$; se halla en el comercio, ora cristalizada en pequeños cristales sueltos (fig. 87), ora en terrón, ora en grandes cristales (azúcar cande). Hállase especialmente en la caña de azúcar y en la remolacha, y de ellas se extrae, preparando por prensación o por difusión los zumos azucarados, tratándolos con cal para separar las substancias extrañas (defeca-

ción), precipitando con CO_2 la cal, clarificando con negro animal o con SO_2 , concentrando por ebullición en el vacío (para no elevar demasiado la temperatura), dejando cristalizar, y centrifugando. El residuo líquido, muy impuro, forma las *melazas*, y de él se obtiene por fermentación alcohol. (La fermentación de las melazas de caña da el *ron*: de las melazas de remolacha se obtienen otros productos.)

a) La fórmula de constitución de la sacarosa es algo complicada: no contiene ningún grupo aldehídico o cetónico: no reduce el licor de Fehling.

b) Sus soluciones, tratadas en frío por la cal, dan compuestos solubles.

Tres sacaratos distintos llega a formar la sacarosa con la cal: el monocálcico (una molécula de sacarosa por una de óxido de calcio), el bicálcico, (una de sacarosa por dos de cal) y el tricálcico (una de sacarosa por tres de cal). Los dos primeros son solubles en agua; el tercero, casi insoluble, se forma por ebullición de las soluciones de los primeros.

Agítese una solución de sacarosa (1 : 5) con lechada de cal, fíltrese y hiérvase el filtrado: precipitará el sacarato tricálcico $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Los sacaratos son descompuestos por el CO_2 con precipitación de CO_2Ca . (Aplicación: en las azucareras.)

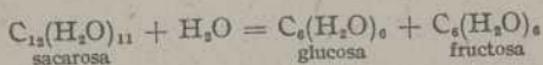
c) El SO_3H_2 concentrado carboniza la sacarosa (§ 22,^{1b}) y en esto se distingue de la glucosa, que no es carbonizada por el ácido sulfúrico. Esta propiedad de la sacarosa puede utilizarse para el reconocimiento del ácido sulfúrico libre en un líquido, pues evaporando este líquido al baño maría en una cápsula de porcelana, habiéndole agregado un poco de sacarosa, quedará en la cápsula una mancha negra de carbón.

d) **Acción del calor.** Póngase en un tubo de ensayo un poco de azúcar humedecido con un par de gotas de agua y caliéntese gradualmente. Se observará primero la formación, por fusión, de un líquido incoloro, del cual se desprende vapor de agua y va tomando color amarillo. Si ahora se vierte en un plato, da una masa sólida transparente, de sabor muy dulce: el caramelo de los confite-

ros; dejando el caramelo algunos días al abrigo del polvo, se vuelve opaco, por conversión en azúcar cristalino. — Si se continúa calentando el azúcar después de su fusión, el color se oscurece y se desprenden abundantes vapores: de vez en cuando tómesese una gota en el extremo de una varilla de vidrio: al principio esta gota se solidificará (pero el sabor de la masa ya no es tan dulce como antes), pero llegará un momento en que la gota, en vez de solidificarse, dará una masa pastosa, de sabor amargo: en este estado de *caramelo* sirve el azúcar para teñir vinagre, café, ron, etc. — Continuando la acción del calor, se desprenden gases combustibles y queda un residuo de carbón esponjoso.

e) Disuelto el azúcar en el agua, si la solución se concentra a fuego directo (es decir, elevando mucho la temperatura), el azúcar pierde la facultad de cristalizar, y por enfriamiento resulta un líquido espeso, llamado *jarabe*. En cambio cristaliza bien el azúcar de las soluciones concentradas al baño maría o en el vacío.

7. Los ácidos diluidos convierten a la sacarosa en una mezcla de glucosa y fructosa. En esta reacción los ácidos desempeñan el papel de catalizador y el azúcar sufre una hidratación:



a) Disuélvase 1 gramo de azúcar en 100 cm³ de agua; añádanse 10 gotas de HCl y caliéntese el líquido a 100° (baño maría) durante media hora, neutralícese exactamente el líquido con una solución diluida de carbonato sódico y ensáyese después con el licor de Fehling: reducción.

b) La sacarosa no experimenta directamente la fermentación alcohólica; para lograr que fermente debe *invertirse* antes el azúcar (se denomina *inversión* la transformación de la sacarosa en mezcla de glucosa y fructosa). Pero la levadura misma segrega una substancia llamada *invertina*, que verifica idéntica acción que los ácidos diluidos.

c) El nombre de inversión y el de azúcar invertido provienen de que, siendo la sacarosa dextrógira, la mezcla de glucosa y levulosa resultantes de la hidrólisis aparece

levógira, por preponderar el poder levógiro de la levulosa sobre el poder dextrógiro de la dextrosa.

d) La hidrolización de la sacarosa no es reversible: no se ha conseguido obtener sacarosa por deshidratación de una mezcla de glucosa y fructosa.

8. La **lactosa** o **azúcar de leche** es de composición análoga a la de la sacarosa y sufre por la acción de un fermento especial una fermentación que la convierte en ácido láctico (la leche se agria).

El fermento en cuestión no resiste el contacto del aire (al revés del que agria el vino, § 61,^{7b}). De aquí que la leche se conserve mejor en vasijas abiertas.

La lactosa reduce el licor de Fehling: su molécula debe contener grupos alhehídicos.

§ 65. Almidón. Celulosa

1. En las patatas, en la harina de los cereales, en las bellotas, en las castañas, etc., se encuentra la substancia llamada, según la procedencia, **fécula** o **almidón**, a la que se asigna la fórmula $C_6H_{10}O_5$, pero su constitución no está claramente definida. Por su composición, también se comprendía antes el almidón en el grupo de los hidratos de carbono.

a) Para obtener el **almidón de la harina** de trigo, amásense 50 gramos de harina con 25 cm³ de agua y déjese la pasta en reposo durante media hora. Después maláxese cuidadosamente la pasta recibiendo en ella un delgado chorro de agua y procurando que no se disgregue; el agua, recogida en un lebrillo, aparece turbia y blanca, y por sedimentación abandona el almidón. La masa amarillenta pegajosa que queda en la mano es gluten (§ 72).

b) **Obtención del almidón de patata.** Con el rallador redúzcase a pasta una patata; deslíase en agua fría y fil-

trese con un trapo: pasará el agua turbia, de la cual se obtendrá el almidón como en el caso anterior.

c) Los granos de almidón, vistos al microscopio, presentan aspecto distinto según la procedencia. Para observar la forma (figura 120) del de patata, basta cortar con el cortaplumas una patata y mojar un portaobjetos con el zumo que ha quedado adherido al cuchillo.



Fig. 120. Fécula de patata.

d) Deslíase en agua un poco de almidón y añádanse un par de gotas de tintura de yodo. ¿Color? —A la preparación microscópica de almidón agréguese una ínfima cantidad de tintura de yodo (convenientemente diluída en agua).

2. Por elevación de temperatura, el almidón desleído en agua se convierte en engrudo de almidón, que se diluye en todas proporciones en el agua, y es muy empleado para pegar papel.

a) El engrudo da con el yodo la misma coloración que el almidón; el color desaparece al calentar el líquido, pero reaparece cuando el líquido se enfría.

b) El engrudo no reduce el licor de Fehling.

c) El engrudo fermenta con gran facilidad: para conservarlo, pintores, encuadernadores y zapateros deben agregarle antisépticos: el más empleado es el sulfato de cobre (azul).

3. Sometiendo el almidón, sin agua, a una temperatura de 160-200°, se convierte en una masa blanca o amarillenta (véase la corteza del pan), soluble en el agua, insoluble en alcohol y en éter, llamada *dextrina*, empleada también como cola de pegar, más barata que la goma arábiga; el yodo la vuelve roja; no reduce al

licor de Fehling. Elevando más la temperatura, el almidón desprende gases combustibles y se carboniza.

a) Puede prepararse fácilmente dextrina calentando cuidadosamente almidón seco en un tubo de ensayo. Trátandolo con agua una vez frío se tendrá una solución de dextrina en la que podrán ensayarse sus reacciones y propiedades. Pero la dextrina es un producto industrial que se encuentra fácilmente en el comercio (empléase en el apresto de tejidos; en tintorería y estampado para espesar los líquidos; como sustituto de la goma arábiga, etc.).

b) Tratando con alcohol una solución acuosa de dextrina, ésta precipita en copos pegajosos.

c) Disolviendo dextrina en agua caliente, resulta por enfriamiento una masa blanca sólida, que puede emplearse como goma de pegar tomándola en pequeñas porciones con un pincel humedecido en agua; resulta menos quebradiza si mientras está líquida se le agrega un poco de azúcar o de glicerina, y se evita que fermente mediante unas gotas de esencia de clavos. Esta masa se halla en el comercio (*pasta blanca*).

4. Los ácidos diluidos ejercen sobre el almidón (como sobre la sacarosa) la acción de **hidratación catalítica**. Hirviendo durante una hora, con reposición del agua evaporada, engrudo muy diluido con unas gotas de H_2SO_4 o HCl , se logrará que el líquido resultante, una vez neutralizado el ácido, 1.º no se coloree con el yodo (ausencia de almidón); 2.º reduzca el licor de Fehling; el almidón ha sido transformado en glucosa.

El líquido glucósico obtenido recibe el nombre de *jarabe de almidón*. Conteniendo glucosa, es susceptible de experimentar la fermentación alcohólica: ésta es la base de la obtención industrial del alcohol, partiendo del almidón.

5. Un efecto semejante al de los ácidos diluidos producen sobre el engrudo ciertas **diastasas** o fermentos solubles, en especial la contenida en la saliva y la que se puede extraer del *malta* o cebada germinada.

a) A un tubo de ensayo que contenga engrudo, agréguese un poco de saliva y manténgase corto tiempo a la temperatura de 60-70°. Pruébese luego el líquido: 1.º con solución de yodo; 2.º con licor de Fehling.

b) En una cápsula de porcelana, prepárese un espeso engrudo de almidón; rebájese la temperatura hasta 70° y agréguese una cucharada de *malta*. Manténgase la temperatura a 70° hasta que la masa se haya vuelto flúida: ¿Sabor? ¿Acción del yodo? ¿Acción del licor de Fehling? — En realidad, el almidón se ha convertido en parte en glucosa y en parte en *maltosa*, azúcar del mismo grupo que la sacrosa, soluble en el agua, reductor del licor de Fehling y capaz de experimentar directamente la fermentación alcohólica. — Por adición de levadura de cerveza, el líquido obtenido fermentaría y sus azúcares se convertirían en CO₂ y alcohol.

c) **Obtención del malta.** Puede pedirse a un fabricante de cerveza. — O bien tómese un puñado de cebada y manténgase un día bañada en agua fría; sepárese después el agua y cúbranse los granos con un trapo, que se mantendrá húmedo; la cebada germinará: cuando las raicillas hayan adquirido una longitud aprox. de 1 cm, se someterán los granos a una temperatura de 60°, y por frotamiento se desprenderán las raicillas. El sabor de los granos ya no es harináceo, sino dulce. Para el uso, se triturarán estos granos con un molinillo de café.

d) La diastasa salivar (tialina) y la del malta tienen una importancia grandísima en Química biológica (§ 57.^{1d}); la primera hace soluble, y por consiguiente, absorbible por nuestro cuerpo, al almidón de los alimentos feculentos; la segunda solubiliza el almidón de las reservas de la semilla que ha de servir para el crecimiento de la nueva planta.

6. Celulosa. Por su composición, corresponde a la celulosa la misma fórmula bruta que el almidón. Es insoluble en los disolventes ordinarios: disuélvela en cambio el hidróxido cúprico amoniacal.

Forma las membranas de las células vegetales; el algodón, el lino, el papel de filtro (el papel ordinario

está encolado y lleva sales metálicas), la medula de saúco, son celulosa casi pura. La madera, la paja, etc., son celulosa impura.

Para separar las impurezas del algodón y reducirlo a **celulosa muy pura**, se lavará sucesivamente con: 1.º éter; 2.º alcohol; 3.º agua; 4.º potasa o sosa cáustica; 5.º agua; 6.º un ácido diluido; 7.º agua.

El licor cuproamoniacal o *licor de Schweitzer*, disolvente del algodón y del papel, se prepara haciendo pasar repetidamente una porción de amoníaco por torneaduras o retazos de cobre contenidos en un embudo o en un tubo estirado en punta. Cuando el líquido ha adquirido un color intensamente azul, disuelve fácilmente el papel de filtro y los copos de algodón en rama, y la adición de ácido clorhídrico reprecipita la celulosa en copos gelatinosos.

El mismo disolvente puede prepararse disolviendo hasta saturación en amoníaco concentrado hidróxido de cobre bien lavado.

7. Atacan a la celulosa las bases y los ácidos enérgicos concentrados; por esto no sirven los filtros de papel para filtrar lejías de potasa cáustica, ácido sulfúrico concentrado, agua regia, etc., particularmente si estos líquidos están calientes.

a) *Experimento.* Disuélvanse unos recortes de papel de filtro en una cantidad mínima de SO_4H_2 concentrado y frío; dilúyase la solución en 5 p. de agua (en cápsula de porcelana); hiérvase durante media hora, reponiendo el agua evaporada; neutralícese el líquido con NaOH o con creta (CO_2Ca) y ensáyese con el licor de Fehling. *Consecuencia.* La celulosa ha experimentado, como el almidón, la hidrólisis y se ha convertido en glucosa. *Aplicación.* Obtención del alcohol, partiendo de la celulosa.

b) Sumergido el papel de filtro durante quince segundos en una mezcla en volúmenes iguales de SO_4H_2 concentrado y agua, a la temperatura de 14° , introducido inmediatamente, al sacarlo de este baño, en agua fría, y lavado repetidamente, al secarse el papel queda convertido en **papel pergamino**.

c) Si mientras está húmedo todavía, el papel pergamino se trata con tintura de yodo, aparece la coloración azul característica del almidón.

8. La celulosa, cuya fórmula de constitución es desconocida — sólo se sabe que debe ser un polímero (§ 59,7) de $C_6(H_2O)_5$ — debe contener algunos grupos funcionales alcohólicos, pues posee algunas propiedades de los alcoholes; entre ellas la de dar ésteres con los ácidos. El más notable de estos ésteres es la **nitrocelulosa** o **algodón-pólvora**, del mismo aspecto que el algodón, pero con propiedades explosivas, como la nitroglicerina, y que se prepara por un procedimiento análogo también al de preparación de esta substancia.

a) **Preparación del algodón-pólvora.** El algodón, lavado como se ha dicho, sumérjase algunos minutos en la mezcla fría de 1 parte de NO_2H concentrado y 2 p. de SO_2H_2 concentrado; lávese luego durante mucho tiempo, hasta conseguir reacción neutra, al chorro de agua y déjese secar al aire.

b) **Propiedades del algodón-pólvora.** 1.º Tomándolo con unas pinzas, aproxímese un copo de nitrocelulosa a la llama; repítase el experimento colocando el copo en un tubo de ensayo y calentando ligeramente. 2.º Trátase en un tubo de ensayo otro copo de algodón-pólvora, con una mezcla en partes iguales de alcohol (etílico) y éter sulfúrico: disolución. Viértase el líquido sobre una placa de vidrio y obsérvese la formación de la película de colodión.

c) El colodión reducido a filamentos a través de una finísima hilera y sometido a desnitrificación da una variedad de *seda artificial*. Otra clase de seda artificial se fabrica mediante ciertos ésteres de celulosa. Análoga es la fabricación del papel diáfano (*celófana*: hojas de hidrato de celulosa).

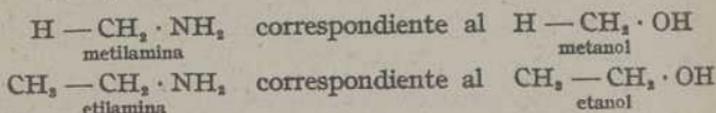
d) Las fibras de algodón, tratadas en frío con lejía concentrada de sosa cáustica y lavadas, se encogen, aumentan en espesor y en resistencia, presentan brillo de seda y adquieren más afinidad para las substancias colorantes: el algodón así tratado se denomina *mercerizado*.

9. **Gomas.** Composición análoga a la de los hidratos de carbono tienen las gomas, que fluyen de las plantas en forma de líquidos viscosos, insolubles en alcohol, más o menos solubles en el agua. Empleáanse en confitería y farmacia, en tintorería, etc.

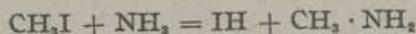
§ 66. Aminas. Amidas. Nitrilos

1. Existe una serie de compuestos, de fórmula que puede referirse a la de los alcoholes, con el OH alcohólico reemplazado por el grupo NH_2 también monovalente: reciben el nombre de **aminas**; los términos inferiores de la serie son gaseosos y recuerdan al NH_3 hasta por el olor. Como el NH_3 se unen íntegramente a los ácidos para formar sales.

Ejemplos de aminas:



a) Las aminas se pueden también considerar derivadas de la sustitución del hidrógeno del amoníaco por radicales alcohólicos. Por ejemplo, la metilamina puede obtenerse por reacción del NH_3 sobre el yoduro de etilo $\text{CH}_3 \cdot \text{I}$:



y pudiendo ser uno, dos o tres los átomos de H del NH_3 reemplazados por radicales alcohólicos, se han dividido las aminas en *primarias*, p. ej. $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, *secundarias*, por ejemplo $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, o bien $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$, y *terciarias*, por ejemplo $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, o bien $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$, o aun $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}$.

b) Las sales que las aminas dan con los ácidos son descompuestas por las bases enérgicas, de la misma manera que las sales amoniacales.

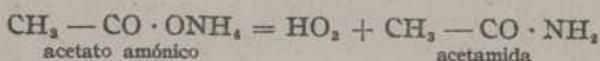
c) La trimetilamina $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ hierve a unos 100° ; se extrae de los residuos de la fabricación del azúcar de remolacha y se utiliza industrialmente en la fabricación del

carbonato potásico por un procedimiento análogo al de Solvay, de preparación del carbonato sódico (§ 35,^o): se emplea la trimetilamina en vez del NH_3 .

2. Las **amidas** son, respecto a los ácidos orgánicos, lo que las aminas respecto a los alcoholes. Pueden derivarse de la substitución del OH ácido por NH_2 , o bien de la substitución de los H del NH_3 por radicales ácidos. Así, tratando el etanoico por el Cl_3P (§ 26,^o), se forma el cloruro de etanoilo $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{Cl}$ y la reacción de esta substancia con el amoniaco da la acetamida: $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{Cl} + 2\text{NH}_3 = \text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{ClNH}_4$.

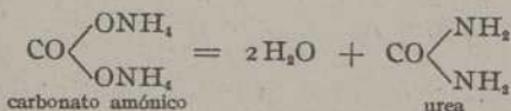
Las amidas, como las aminas, podrán dividirse en **primarias**, **secundarias** y **terciarias**, según el número de H amoniacaes substituídos por radicales ácidos.

También pueden derivarse (y obtenerse) las amidas por deshidratación parcial de las sales amónicas de los ácidos orgánicos:



esta deshidratación se logra por simple destilación seca.

3. **Urea.** La mayor parte del residuo orgánico de la evaporación de la orina reciente está constituido por urea, substancia sólida, incolora, cristalina, soluble en el agua; puede ser considerada químicamente como la amida del ácido carbónico:



a) La reacción inversa, o transformación de la urea en carbonato amónico por hidratación, ocurre espontáneamente (verificándose una verdadera fermentación) al aban-

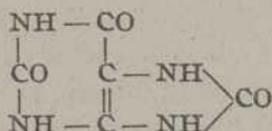
donar las soluciones de urea o la orina al aire: por esto la orina se vuelve amoniacal.

b) El ácido nítrico con la urea forma nitrato de urea; utilizase esta propiedad en la obtención de la urea partiendo de la orina.

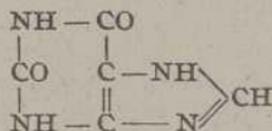
Concéntrase al baño maría, hasta consistencia siruposa, unos 10 cm³ de orina y déjese enfriar el residuo; agregando algunos cm³ de ácido nítrico concentrado incoloro aparecerá un precipitado de nitrato de urea, que puede separarse de las aguas madres y se hace cristalizar, para purificarlo, en un poco de agua caliente.

c) Los hipocloritos alcalinos (y en general los oxidantes) oxidan a la urea, convirtiéndola en agua, gas carbónico y nitrógeno; si el líquido es alcalino, absorbe el CO₂ y sólo se desprende el N: en esta reacción se funda la determinación cuantitativa de la urea, deduciendo el peso de ésta del volumen de nitrógeno resultante.

d) Corresponde a la urea una nutrida serie de derivados, muchos de ellos de gran interés. Por ejemplo, se puede reemplazar sus átomos de H por radicales alcohólicos, y reemplazando los mismos átomos de hidrógeno (del NH₂) por radicales ácidos, se obtienen los ureidos. A este último grupo puede atribuirse el ácido úrico que se ha hallado en ciertos cálculos vesicales y en la orina de algunos pájaros (los excrementos de las serpientes están casi totalmente compuestos por urato amónico); su constitución corresponde a esta distribución atómica:

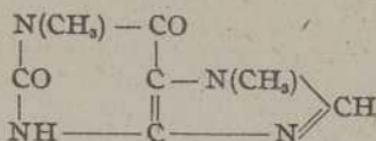


y por reducción, puede convertirse en **xantina**

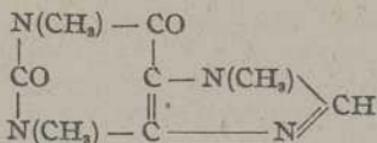


que se encuentra en algunos líquidos de origen animal, y también, aunque raramente, en algunos cálculos vesicales.

Esta sustancia ha servido para obtener artificialmente, por metilación (= substitución de H por CH₃) la **teobromina** (del cacao) o *dimetilxantina*

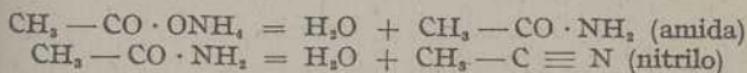


y la **cafeína** (del café y del té) o *trimetilxantina*

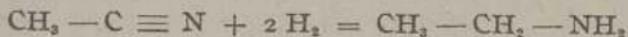


4. Nitrilos. La deshidratación de las amidas o la de las sales amónicas mediante un deshidratante enérgico, como el anhídrido fosfórico, conduce a la obtención de los **nitrilos**; el grupo funcional de estas sustancias es el monovalente $-\text{C}\equiv\text{N}$ y forman una numerosa serie: son líquidos, incoloros, de olor etéreo.

a) Formación de un nitrilo por deshidratación sucesiva de una sal amónica

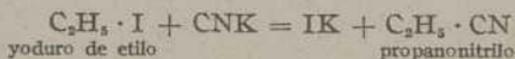


b) Por la acción del hidrógeno nascente (§ 69) los nitrilos dan origen a las aminas; por ejemplo, el etanonitrilo



se convierta en etilamina.

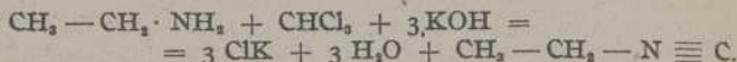
c) Los nitrilos pueden obtenerse por la acción de un yoduro de radical alcohólico sobre el cianuro potásico (CNK):



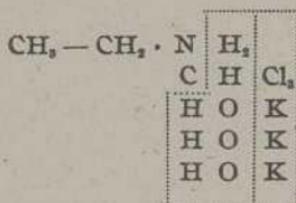
Pero si en vez del CNK se emplea el CNAg, los cuer-

pos resultantes, de igual composición que los nitrilos, tienen distintas propiedades, y particularmente un olor repugnante de cebolla podrida: en tal caso se tienen los **isonitrilos** o **carbilaminas** de grupo funcional $-\text{N} \equiv \text{C}$, en vez del $-\text{C} \equiv \text{N}$ de los nitrilos.

También se forman las carbilaminas por reacción entre las aminas, el cloroformo y la potasa cáustica:

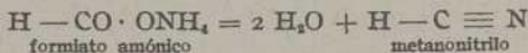


La explicación de esta reacción puede verse en el siguiente esquema:



Puede prepararse fácilmente una carbilamina en pequeña cantidad (la suficiente para mostrar con demasiada viveza el olor) vertiendo en un tubo de ensayo un poco de cloroformo, de anilina (§ 69) y de solución alcohólica de potasa cáustica.

5. Acido cianhídrico. El más sencillo de los nitrilos es el nitrilo fórmico, metanonitrilo, que se puede derivar de la deshidratación completa del formiato amónico



Es el metanonitrilo un líquido incoloro, de intenso olor a almendras amargas, que hierve a 26° y se disuelve en todas proporciones en el agua y en el alcohol. *Es uno de los venenos más enérgicos que se conocen:* basta una gota en el labio de un perro para producir casi instantáneamente su muerte.

Pero la propiedad más notable del metanonitrilo es la de neutralizar las bases para formar sales metálicas isomorfas con los cloruros, bromuros y yoduros, en las cuales el radical $\text{—C}\equiv\text{N}$ desempeña un papel perfectamente análogo al que desempeñan los átomos de Cl, Br, I, en las sales haloideas. Al radical CN, monovalente, se le ha llamado **cianógeno**, y se ha convenido en asignarle el símbolo particular Cy; al metanonitrilo, por su semejanza química con los hidrácidos, se le llama **ácido cianhídrico**, CyH, y sus sales reciben el nombre de **cianuros**.

Es, sin embargo, un ácido muy débil (poco ionizado).

a) El ácido cianhídrico, llamado también **ácido prúsico**, a pesar de ser un veneno tan terrible, se emplea, a dosis muy pequeñas, en medicina. Se aplica en agricultura como uno de los insecticidas más eficaces:

b) Puede prepararse el CyH por reacción del HCl sobre los cianuros metálicos.

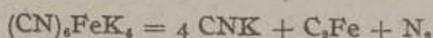
c) Hállase naturalmente en las hojas del laurel cerezo, en los huesos de las cerezas, en las almendras amargas formando el glucósido llamado **amigdalina**, que por la acción de un fermento soluble, la *emulsina*, contenido en los mismos órganos vegetales, experimenta una hidratación o hidrólisis (cuando se tritura la almendra), cuyo resultado es la formación de *glucosa*, **ácido cianhídrico** y *aldehído benzoico*.

d) Llámense **glucósidos** unas sustancias, del reino vegetal o del reino animal, que hidrolizándose por la acción de ciertos fermentos o de los ácidos diluidos, dan *glucosa* y otros compuestos: ejemplo de ellos es la amigdalina, ya citada. — Pueden considerarse como glucósidos la sacarosa, el almidón, etc. — Obsérvese la correlación entre los glucósidos y los glicéridos (grasas): Estos, por saponificación, dan glicerina y otras sustancias.

§ 67. Derivados del ácido cianhídrico

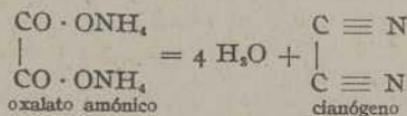
1. **Cianuros.** El cianuro más importante y empleado es el de potasio, CNK o CyK, cuya solución acuosa huele a CyH, presenta reacción básica (hidrólisis, § 43), y es descompuesta por el CO₂ del aire. Se emplea en los baños electrolíticos (§ 46,^a), en la obtención del oro (§ 53,^a) y es una substancia frecuentemente usada en los laboratorios. Hoy día se emplea también bastante el cianuro de sodio obtenido por electrólisis y semejante al potásico. Los cianuros de los metales pesados son insolubles en el agua. El de mercurio es soluble.

El cianuro potásico se puede obtener descomponiendo el ferrocianuro potásico por la acción del calor:



y separando el CNK por disolución en agua.

2. **Cianógeno.** Calentando el cianuro de plata o el de mercurio, queda libre el metal y se desprende un gas, que corresponde a la fórmula C₂N₂, es venenoso, huele a almendras amargas, se disuelve un poco en el agua y puede considerarse como el nitrilo oxálico:



Este gas tiene tendencia a polimerizarse, hasta en el acto de su formación, para convertirse en un cuerpo sólido (CN)_x, llamado paracianógeno. La misma solución acuosa

de C_2N_2 , se altera con el tiempo formándose paracianógeno y además oxalato amónico, por verificarse la reacción anterior en sentido inverso.

El cianógeno es con respecto al ácido prúsico lo que los elementos halógenos son con respecto a los hidrácidos.

3. Una propiedad muy notable del cianión CN' es la de formar con gran facilidad **aniones complejos**. A esto es debida la solubilidad en exceso de reactivo de muchos cianuros metálicos precipitados por el CyK . Las sales correspondientes a estos aniones complejos reciben el nombre de argentocianuros, cuprocianuros, ferrocianuros, ferricianuros, platinocianuros, etc. Los más interesantes son los ferro y ferricianuros.

4. **Ferrocianuros.** Precipítese con CyK una solución de una sal ferrosa y disuélvase el precipitado en exceso de reactivo; se habrá formado el ferrocianión $(CN)_6Fe''''$ y por evaporación del líquido podría separarse la sal potásica $(CN)_6 \cdot FeK_4 \cdot 3 H_2O$, prusiato amarillo, empleada como reactivo del ferroión y del ferriión (§ 49,^o).

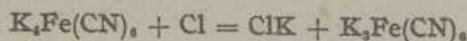
a) El ferrocianuro potásico, que se preparaba calentando con hierro despojos animales en contacto del aire y tratando el residuo con agua, se extrae principalmente de las masas de purificación del gas del alumbrado.

b) El ferrocianuro férrico o azul de Prusia es soluble en la potasa cáustica: $Fe_4[(CN)_6Fe]_3 + 12 KOH = 4 Fe(OH)_3 + 3 K_4Fe(CN)_6$, por regenerarse el ferrocianuro potásico.

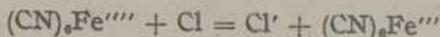
c) El ácido ferrocianhídrico, $(CN)_6FeH_4$, precipita en forma de cristalitos blancoazulados, cuando se trata con ClH concentrado una solución concentrada de ferrocianuro potásico. Es una substancia muy inestable.

5. **Ferricianuros.** Tratando con corriente de Cl una solución de ferrocianuro potásico, el anión

$(\text{CN})_6\text{Fe}''''$ se convierte en ferricianión $(\text{CN})_6\text{Fe}'''$ según esta ecuación:



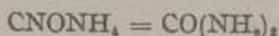
o entre iones:



el líquido toma un color más rojizo; la sal que de él puede separarse, ferricianuro potásico o prusiato rojo, es la que hemos empleado como reactivo de los iones Fe'' y Fe''' (§ 49,⁴).

La **constitución** de estos complejos se trató de explicar muy diversamente hasta hallar su interpretación cumplida en la teoría de la coordinación de WERNER (§ 54,⁹).

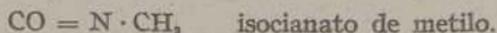
6. Cianatos. Los agentes oxidantes convierten a los cianuros en *cianatos*, sales del ácido ciánico CyOH ; la más importante de ellas es el cianato amónico CNONH_2 , fácilmente soluble en agua; pero abandonada esta solución, el cianato se transforma lentamente en urea (rápidamente si se calienta):



a) El ácido ciánico también da origen a ésteres, p. ej.,



b) Conócese un isómero del ácido ciánico que corresponde a la fórmula $\text{CO} = \text{NH}$; llámase ácido isociánico y sus ésteres isocianatos:



7. Sulfocianatos. Así como los cianuros alcalinos se combinan con el oxígeno para convertirse en cianatos,

se pueden unir también con el azufre, para dar lugar a los sulfocianatos (o sulfocianuros):



a) Se emplea el CNSK como reactivo del Fe^{+++} pues da con él una coloración intensamente roja.

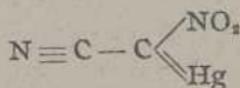
b) A una solución de CyK contenida en una cápsula de porcelana, agréguese sulfuro amónico hasta que el líquido tome color amarillento; caliéntese luego hasta sequedad; el residuo trátase con unas gotas de agua acidulada con ClH , y añadiendo una gota de Cl_3Fe se producirá la coloración roja de sulfocianuro férrico. El sulfuro amónico ha transformado el CyK en CySK.

c) El CySK es muy delicuescente; su disolución en agua produce un gran descenso de temperatura; por evaporación del agua se recupera la sal.

d) También el ácido sulfocianico da ésteres (sulfocianatos) y se conocen también isosulfocianatos: uno de éstos es la esencia de mostaza.

8. **Fulminatos.** Se prepara el fulminato de mercurio, empleado como cebo en todas las pólvoras, disolviendo 1 parte de Hg en 12 p. de NO_2H y agregando 91 p. de alcohol de 90° . Se calienta la mezcla al baño maría hasta que se depositan cristales de fulminato. Estos deben manejarse y triturarse siempre estando húmedos, pues cuando secos, estallan al menor choque.

a) La fórmula empírica del fulminato de mercurio es $\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Hg}$: parece tratarse, por lo tanto, de un isómero del cianato de mercurio; pero su verdadera constitución debe ser ésta:



b) La dinamita y muchas pólvoras modernas no estallan (arden a veces tranquilamente) por simple elevación de temperatura y en cambio lo efectúan con gran energía cuando les sirve de cebo la explosión del fulminato.

c) El fulminato de plata se prepara como el de mercurio.

9. **Otras funciones nitrogenadas.** Las oximas están caracterizadas por el grupo $=N \cdot OH$. Las hidrazonas proceden de la substitución del H por radicales alcohólicos

en el $\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ \text{---} \\ | \\ NH_2 \end{array}$. Las iminas contienen el grupo $=NH$ saturado por un solo radical alcohólico divalente. Las imidas contienen el mismo grupo $=NH$ satisfecho por un radical ácido divalente; las cianamidas contienen el grupo $NC \cdot N =$.

Existen además diversas funciones orgánicas en que entran S, P, Sb, As, y hasta muchos metales. *Ejemplo* de compuestos órgano-metálicos: el zinc-etilo $Zn < \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}$ líquido que hierve a 118° , se inflama espontáneamente al aire y arde con llama blanca.

En una misma substancia pueden también coexistir las funciones nitrogenadas con las oxigenadas; existen, por ejemplo, **funciones mixtas aminas-ácidas**, como el glicocola, $CH_2 \cdot NH_2 - CO \cdot OH$, primer término de la interesante serie de los aminoácidos (§ 72), etc.

10. **Síntesis química orgánica.** Había sido creencia general la imposibilidad de producir artificialmente, por unión de los elementos y sucesivas transformaciones, en el laboratorio (*in vitro*) los compuestos orgánicos; y que éstos únicamente podían obtenerse por extracción de los seres vivientes donde se habían producido (producción *in vivo*), o por transformaciones de los mismos: en todo caso se reconocía la necesidad del origen orgánico. Esta creencia dió a la química del carbono el nombre de orgánica, que ha conservado después (§ 57.^{ta}).

Pero desde que WOEHLER, en 1828, logró la síntesis u obtención *in vitro* de la urea, por transformación del cianato amónico, el número de substancias orgánicas producidas sintéticamente aumentó sin cesar. Hoy día son pocos los compuestos de carbono cuya obtención artificial no se haya logrado; podemos citar entre los principales que han resistido a la síntesis algu-

nos hidratos de carbono y sustancias albuminoides (§ 72).

Además, por síntesis química se ha logrado la preparación de un gran número de **compuestos orgánicos jamás encontrados en los seres vivos** (§ 57,^{2b}).

Ejemplos sencillos de síntesis: a) Del *acetileno*: se forma al saltar el arco eléctrico, entre electrodos de carbón, en atmósfera de hidrógeno. b) Del *ácido cianhídrico*: se forma al saltar el arco eléctrico, entre electrodos de carbón, en una mezcla de N y H. c) Del *metano*: acción del cobre sobre una mezcla de CS_2 y SH_2 (dos compuestos inorgánicos que a su vez pueden obtenerse por síntesis directa): $CS_2 + 2 SH_2 + 8 Cu = 4 SCu_2 + CH_4$; asimismo se produce metano sintético haciendo pasar una mezcla de CO y H_2 por níquel reducido (catalizador) calentado a 250° : $CO + 3 H_2 = H_2O + CH_4$; también se puede considerar como síntesis del metano la acción del agua sobre el carburo de aluminio: $C_3 Al_4 + 12 H_2O = 4 Al(OH)_3 + 3 CH_4$. En este sentido también se puede considerar como sintética la obtención vulgar del acetileno con carburo de calcio y agua.

§ 68. Fenoles

1. **Derivados bencénicos.** La substitución del H de los hidrocarburos cíclicos por diversos radicales, da origen a numerosas series de compuestos.

Quando el H substituído pertenece a las cadenas **hidrocarburadas lineales** que parten del anillo central, se tienen las mismas funciones que cuando la substitución se verifica en hidrocarburos forménicos, es decir, se forman alcoholes, aldehidos, ácidos, anhídridos, etc. Pero cuando el H substituído estaba directamente unido a los átomos de carbono constitutivos del anillo, hexágono o núcleo bencénico (o naftalénico, etc.), aparecen

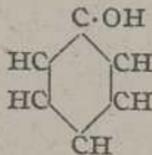
substancias de funciones que no se presentan en la serie forménica, como fenoles, quinonas, etc.

El conjunto de derivados de los hidrocarburos forménicos, etilénicos y acetilénicos, recibe el nombre de **serie forménica, grasa, acíclica o alifática**. El conjunto de derivados de los hidrocarburos bencénicos (naftalénicos, etc.) constituye la llamada **serie bencénica, aromática, cíclica u homocíclica**.

2. Acido féénico. Cuando está totalmente purgado de agua, el ácido féénico es un cuerpo sólido, cristalino, que funde a unos 40° y hierve a unos 180° . Es soluble en 20 partes de agua fría, y muy soluble en el alcohol y en el benceno. *A pesar de llamarse ordinariamente ácido, no enrojece al tornasol.*

a) Existe en pequeñísima cantidad en la orina; se forma en la destilación seca de la madera, del carbón de piedra, de los huesos. Se extrae del alquitrán de hulla; tratando los aceites ligeros (que pasan a $150-200^{\circ}$) con sosa cáustica, y luego el líquido con un ácido (H_2SO_4 o HCl), se precipita el ácido féénico, poco soluble en el agua.

b) El estudio de sus propiedades químicas y su misma síntesis ha conducido a atribuir al ácido féénico la siguiente constitución:



o abreviadamente:



Contiene el grupo $\equiv \text{C}\cdot\text{OH}$, de los alcoholes terciarios, y en efecto, tiene muchas propiedades comunes con estas substancias: es un **fenol**, capaz de esterificarse (aunque la

esterificación no se verifica por la acción directa de los ácidos, sino por los ácidos en estado nascente); además los ésteres resultantes son difícilmente saponificables.

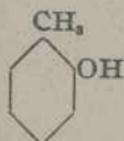
c) El hidrógeno oxhidrílico es en los fenoles más fácilmente sustituible por los metales que en los alcoholes y esta substitución da compuestos (fenatos) más estables que los alcoholatos (los fenatos no son destruidos por el agua, § 60,°).

Cuando para separar el fenol ordinario (ácido fénico) de los aceites de alquitrán se agregaba sosa cáustica, formábase fenato sódico y éste era luego destruido por el ácido agregado. — He aquí el origen de la denominación «ácido» fénico, dada al fenol ordinario.

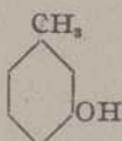
d) **Reconocimiento del fenol ordinario.** 1. A una solución de fenol agréguese algunas gotas de solución de Cl_2Fe : ¿coloración? — 2. A una solución de fenol agréguese un tercio de su volumen de NH_3 , y luego algunas gotas de una solución diluída de cloruro de cal: ¿coloración? — 3. Introdúzcase una astilla de madera de pino en una solución de ClH , mójese luego en fenol y expóngase al sol: ¿color? Esta reacción es debida a un glucósido (§ 66°) llamado *coniferina* existente en la madera de las coníferas.

3. Los fenoles están caracterizados por el grupo $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$, con la condición de que el C pertenezca a un hexágono bencénico. Según el número de grupos funcionales $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$ que contenga la molécula, se dividen en monoatómicos, diatómicos, triatómicos.

a) El primer término de la serie de fenoles monoatómicos es el fenol ordinario; le siguen los **cresoles**, producto de la substitución de un H bencénico en el tolueno (§ 59, 3^b), y de los cuales se conocen tres isómeros:



ortocresol
o ortometilfenol

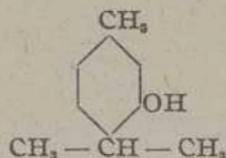


metacresol
o metametilfenol



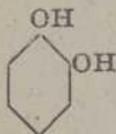
paracresol
o parametilfenol

El *timol*, o ácido tímico, de la esencia del tomillo, es también un fenol monoatómico, que corresponde a la siguiente fórmula derivada de la del cimeno (§ 59,°):

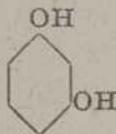


El isómero del timol llamado *carvacrol* tiene el OH en el vértice inmediato al CH₃.

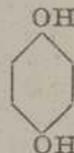
b) Tres difenoles existen derivados del benceno:



pirocatequina
u ortodifenol



resorcina
o metadifenol



hidroquinona
o paradifenol

Por su carácter reductor, sus soluciones se emplean como reveladores fotográficos.

1.º Las soluciones acuosas de los tres difenoles trátense en caliente con licor de Fehling. — 2.º Trátense con solución de Cl₂Fe: ¿coloraciones?

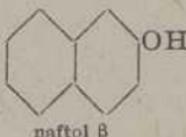
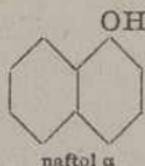
La *orcina* es un difenol correspondiente al tolueno; constituido así: C₆H₃(OH)₂CH₃; funde a 106°. En contacto del aire se vuelve roja. Con el cloruro de cal da coloración púrpura y después amarilla. Tratada por el amoníaco, en contacto del aire, da la materia colorante llamada *orchilla*, que también se extrae, como el *tornasol*, de ciertos líquenes.

c) El *pirogalol* o ácido pirogálico es un trifenol; es sólido, incoloro, funde a 132°. Se disuelve muy bien en el agua; menos en el alcohol y en el éter. Las soluciones acuosas, especialmente si están alcalinizadas, absorben rápidamente el O del aire, y se vuelven pardas. *Aplicación*: al análisis de gases. — Es muy reductor. *Aplicación*: como revelador, en fotografía.

d) Casi todos los fenoles cambian de color por la acción del Cl₂Fe y por la del aire: estos cambios son probablemente debidos a la oxidación. Todos los fenoles son reductores

y su estabilidad disminuye a medida que en su molécula aumenta el número de oxhidrilos.

4. Naftoles. Los derivados de la sustitución por OH del H de la naftalina reciben el nombre de naftoles. Al mononaftol le corresponden dos isómeros:

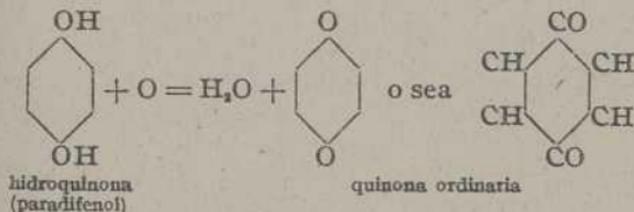


Son sólidos, de aspecto bastante distinto, pero solubles ambos en alcohol, en éter y en las soluciones alcalinas.

a) Trátense las soluciones alcalinas: 1.º con cloruro de cal; 2.º con cloruro férrico. ¿Coloraciones?

b) Se conocen también dos **dinaftoles**: α y β .

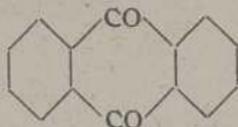
5. Quinonas. Análogo el grupo funcional fenol al grupo funcional alcohol terciario, los fenoles no dan, por oxidación, aldehidos ni ácidos (§ 61, *6f*). Pero los difenoles en que los dos OH están en posición para, dan, por oxidación, unas sustancias de función comparable a las cetonas, que reciben el nombre de **quinonas**. Por ejemplo:



a) La quinona ordinaria es un sólido que funde a 115º poco soluble en el agua, muy soluble en alcohol y éter. Los agentes reductores (hidrogenantes) transforman la **quinona en hidroquinona**.

b) La hidroquinona es muy soluble en agua, en alcohol y en éter; funde a 169° pero calentada bruscamente desprende H y se convierte en quinona.

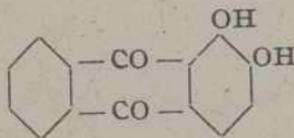
6. También la naftalina y el antraceno pueden dar quinonas. Es particularmente interesante la **antraquinona**:



substancia muy estable, producida por oxidación (mediante el ácido crómico) del antraceno.

a) Con la fórmula anterior y la del antraceno (§ 59) a la vista, escribese la fórmula de estructura completa de la antraquinona.

b) Entre los derivados de la antraquinona figura la importantísima substancia colorante llamada **alizarina**:



que se extraía antes de la raíz de rubia, pero hoy día se obtiene por síntesis. La alizarina sublimada se presenta en forma de prismas rojo-anaranjados con reflejos metálicos, solubles en alcohol, en éter y en las soluciones alcalinas; funde a 290° y se sublima con facilidad. Con ciertos óxidos metálicos forma lacas (§ 48, 6).

La alizarina en la raíz de rubia forma parte de un glucósido que se desdobra por la acción de los ácidos diluidos, de los álcalis o de los fermentos.

1.º Disuélvanse unos cristallitos de alizarina en alcohol muy diluido; y pruébese la acción de algunas gotas de solución: α) de alumbre; β) de alumbre de hierro; γ) de sosa cáustica.

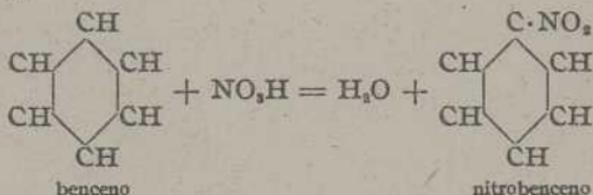
2.º *Rojo de alizarina sobre lana.* En una solución hirviente de 1 parte de alumbre y 1 de crémor tártaro en

10 p. de agua destilada, manténgase durante $\frac{1}{2}$ hora la lana y luego lávese en agua destilada fría. Calientese hasta la ebullición la lana así preparada en el baño formado por agua destilada y una pequeña cantidad de alizarina. — *Para obtener color violeta sobre la lana*, el alumbre ordinario del primer baño se substituye por alumbre de hierro.

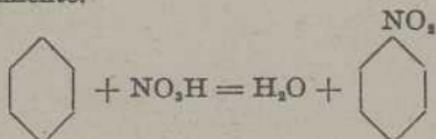
§ 69. Derivados nitrogenados del benceno

1. **Derivados nitrados.** El más sencillo de los derivados nitrados de la bencina, la **nitrobencina**, se obtiene por el mismo procedimiento empleado para obtener la nitroglicerina (§ 62,³) y el algodón-pólvora (§ 65). La nitrobencina es un líquido amarillo que da vapores venenosos. Huele fuertemente a almendras amargas, pero no es la verdadera esencia de almendras amargas; comercialmente se conoce con el nombre de *esencia de mirbana*. Es insoluble en el agua, pero soluble en el alcohol, en el éter y en el benceno. Hierve a unos 210°.

La reacción de preparación de la nitrobencina es la siguiente:



o abreviadamente:



Esta acción del NO_3H permite también diferenciar (§ 59,³) la bencina de hulla de la de petróleo.

Preparación. En un vaso de unos 300 cm³ de cabida pónganse 10 cm³ de H₂SO₄ concentrado; manteniendo el vaso sumergido en agua fría, añádanse lentamente 20 cm³ de HNO₃. Una vez fría la mezcla, viértanse en ella gota a gota, agitando y evitando que la temperatura aumente, unos 10 cm³ de benceno. Terminada la disolución, decántese el líquido en otro vaso que contenga unos 200 cm³ de agua: en el fondo del vaso se recogerá el nitrobenzeno. Decántese la mezcla nitrosulfúrica, lávese con agua el producto y al fin sepárese de las últimas porciones de agua.

Si se repite, con menores cantidades de substancia, la operación anterior, sin enfriar la mezcla, vertiendo muy lentamente sobre ella el benceno, hirviendo después durante algunos minutos, al arrojar el producto en el agua fría se separará un sólido, **dinitrobenzol**, del cual se conocen los tres isómeros orto, meta y para. — Formúlense.

Otros derivados nitrados del tolueno, nafteno, etc., tienen aplicaciones en la fabricación de explosivos.

2. Acido pícrico. La acción del ácido nítrico sobre el fenol ordinario le convierte fácilmente en **trinitrofenol** o ácido pícrico C₆H₂(NO₂)₃(OH) (según la nomenclatura internacional, *trinitro-2-4-6-fenol-1*). Es un sólido amarillento, muy amargo, fusible a 122°₅, soluble en el agua, pero mucho más en el alcohol y en el éter. Basta 1 mg de ácido pícrico para dar color amarillo a un litro de agua. El H oxhidrílico es sustituible por los metales y por las bases orgánicas, para dar **pícratos**, casi todos insolubles.

a) Escríbase la fórmula de constitución del ácido pícrico.

b) Caliéntense algunos centímetros cúbicos de ácido fénico con otras tantas gotas de ácido nítrico. Aparecerá la coloración amarilla debida al ácido pícrico. Escríbase la ecuación de la reacción verificada.

c) Un poco de ácido pícrico, calentado bruscamente, estalla; así el ácido como los pícratos, constituyen la base de gran número de substancias explosivas.

d) La seda y la lana quedan teñidas por simple inmersión en las soluciones de ácido pícrico: de aquí su aplicación en tintorería. — Las fibras vegetales (algodón) necesitan mordentarse (con alumbre y crémor tártaro) para ser teñidas por el ácido pícrico. (Los colores que se fijan a las fibras sin necesidad de mordientes reciben el nombre de *colores substantivos*.)

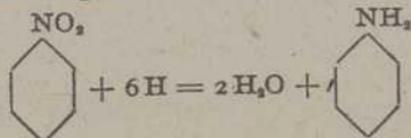
e) Los falsificadores emplean a veces ácido pícrico para dar sabor amargo a ciertas bebidas (cerveza, etc.): unas hebras de seda constituyen un excelente reactivo para descubrir el fraude, pues tomarán color amarillo permanente y resistente al lavado.

f) La acción del NO_2H sobre las sustancias orgánicas forma con frecuencia ácido pícrico. A esta sustancia y otros derivados nitrados del grupo bencénico es debido el color amarillo de las manchas producidas por el NO_2H sobre la piel o los vestidos.

g) El ácido pícrico es venenoso. Su solución acuosa saturada tiene en medicina doméstica aplicación para suprimir el dolor y evitar la formación de ampollas en la piel, en los casos de quemaduras leves.

3. Anilina. Tratando nitrobenceno por H naciente (es decir, por Zn granulado + ácido clorhídrico o acético) se obtiene anilina o fenilamina, líquido incoloro, que con el tiempo o por la acción del aire se vuelve amarillento y pardo; hierve a 182° ; es algo soluble en agua y más en alcohol, en éter y en bencina. Tiñe ligeramente de azul al tornasol. Como todas las aminas, únese con los ácidos para formar sales. La importancia de la fenilamina estriba en ser punto de partida de la fabricación de numerosas materias colorantes. En el comercio se halla más o menos pura con el nombre de *aceite de anilina*.

a) Ecuación según la cual se prepara la anilina:



b) Trátase una solución de anilina con otra de hipoclorito cálcico: ¿coloración? — Añádase un poco de sulfhidrato amónico: ¿coloración?

c) Mézclese en una cápsula de porcelana unas gotas de anilina, o de una sal de anilina, con H_2SO_4 concentrado, y añádanse algunas gotas de solución de dicromato potásico: ¿coloración?

Oxidando de diversas maneras las sales de anilina se obtiene el **negro de anilina** muy importante para la tintura del algodón. *Aplicación:* Puede darse un excelente tinte negro a las mesas de madera del laboratorio (tinte preferible a toda clase de pintura) preparando estas dos soluciones: *A, Solución de anilina:* Cloruro de anilina 50 g, cloruro amónico 20 g, agua 200 g; *B, Líquido oxidante:* Sulfato de cobre 50 g, clorato potásico 25 g, agua 300 g, y dando a la madera (nueva o lavada con sosa), primero una capa del líquido *A* y a los veinte minutos una del *B*, a las veinticuatro horas otra del *A* y a los veinte minutos otra del *B*. Por fin, al día siguiente una mano de aceite de linaza disuelto en éter o en gasolina.

d) Humedézcase con HCl diluido una viruta de madera y luego trátase con la solución acuosa de una sal de anilina: ¿coloración? — Demuéstrese en el cartón la existencia de pasta de madera.

e) En el § 66,⁴ se ha descrito la manera de convertir la anilina en carbilamina.

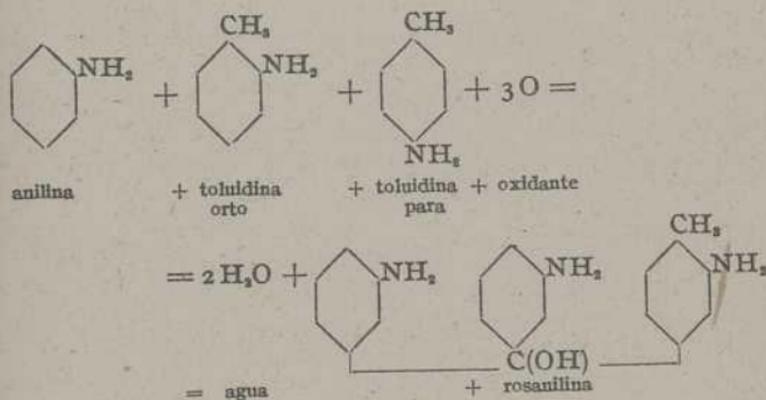
⁴**Estado naciente.** Los elementos químicos en el momento en que se separan de sus combinaciones presentan una actividad superior a la ordinaria, que se explica admitiendo que en este momento los átomos se hallan sueltos y con fuerte tendencia a contraer uniones, tendencia que más tarde se debilitará porque los átomos del elemento, no habiendo encontrado átomos extraños con quienes unirse, se habrán unido entre sí. Según esta explicación el *estado naciente* de los elementos puede llamarse también *estado atómico* y el estado ordinario, *estado molecular*. — En particular el hidrógeno naciente produce reducciones que el hidrógeno ordinario es incapaz de producir.

Ejemplos. 1. El hidrógeno procedente de un aparato ordinario de producción (§ 10,¹⁰) no decolora una solución

de permanganato; el producido en el seno de la solución, mediante zinc y un ácido, la decolora.—2. Reconocimiento del As por la acción del H nascente (§ 28, ^{1a}). — 3. Las acciones reductoras del agua oxigenada (§ 12, ⁷) pueden explicarse porque el oxígeno atómico que el H₂O₂ desprende roba oxígeno a otras sustancias para convertirse en oxígeno molecular.

4. Las **toluidinas** C₆H₄(NH₂) (CH₃) orto, meta y para, las **naftilaminas** α y β, la **difenilamina** NH(C₆H₅)₂, etc., dan origen también a materias colorantes de mucha importancia industrial.

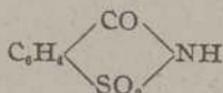
a) **Ejemplo de preparación de colores de anilina. Preparación de la fucsina.** En un tubo de ensayo seco póngase una pequeña porción de cloruro mercúrico, junto con dos o tres gotas de **anilina** comercial (la cual contiene también toluidinas) y caliéntese con cuidado. Déjese enfriar y añádase agua o alcohol ligeramente acidulados con HCl (o con ácido acético). La magnífica coloración obtenida se debe a la fucsina o clorhidrato de rosanilina. *Ecuación:*



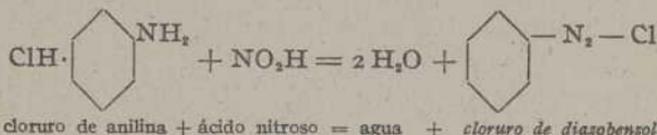
En la preparación industrial de esta sustancia el agente de oxidación empleado es el ácido arsénico.

b) Entre las numerosísimas sustancias de constitución relacionada con la de la anilina, de las cuales sirven unas para la obtención de materias colorantes, empleadas

en tintorería, y otras son medicamentos muy usados, puede colocarse la **sacarina**, substancia sólida 300 veces más dulce que la sacarosa, poco soluble en el agua fría, muy soluble en el agua caliente, de uso generalmente prohibido en bebidas y alimentos; el organismo la expulsa sin alteración: no es alimenticia, como el azúcar, pero en exigua cantidad no es tóxica; es antiséptica; tiene la siguiente constitución:



5. Cuando sobre una sal de una amina aromática se hace actuar, observando ciertas precauciones, el ácido nitroso, se forman unos compuestos especiales constituídos por el radical cíclico de la amina, enlazado por dos átomos de nitrógeno al residuo halogénico del ácido de la sal empleada. Por ejemplo:



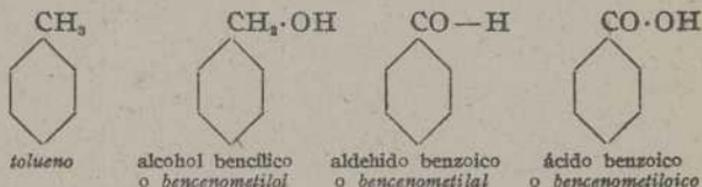
Estas substancias caracterizadas por el grupo $-\text{N}_2-$ reciben el nombre de **compuestos diazoicos**. Son inestables, explosivos, y sirven de base para la preparación de importantes materias colorantes.

Los **compuestos azoicos** se diferencian de los diazoicos en que el grupo $-\text{N}_2-$ está unido a dos núcleos cíclicos, p. ej. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (benceno-azo-benceno o azobenzol); $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (benceno-azo-fenol, etc.). Son más estables que los diazoicos y sirven también de base a la preparación de importantes materias colorantes.

Respecto a la manera de estar unidos los dos N en los compuestos azoicos y diazoicos, se admite por unos que se verifica así: $-\text{N}=\text{N}-$ con los dos N trivalentes, y por otros que un nitrógeno actúa como pentavalente $=\text{N} \equiv \text{N}$.

§ 70. Alcoholes, aldehidos y ácidos bencénicos

1. Siendo el tolueno el más sencillo de los hidrocarburos en que el núcleo bencénico está unido a un radical hidrocarburado forménico, los más sencillos alcohol, aldehido y ácido bencénicos, serán los *derivados del tolueno* $C_6H_5 \cdot CH_3$:

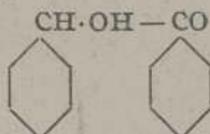


Entre estas tres sustancias habrá las relaciones conocidas entre las mismas funciones de la serie grasa o forménica; por ejemplo, se pasará de alcohol a aldehido y a ácido por sucesivas oxidaciones y se verificarán estas transformaciones a la inversa por sucesivas reducciones.

a) El **alcohol bencílico** es un líquido de olor agradable, que hierve a 206° . No se mezcla con el agua, pero sí con el alcohol y con el éter. — Conócense muchos derivados de este alcohol.

b) El **aldehido benzoico** es la verdadera esencia de almendras amargas. Fórmase por la acción de la emulsina sobre la amigdalina (§ 66.^a). Conócense distintos procedimientos prácticos de preparación artificial o sintética. Es un líquido de olor muy agradable, que hierve a 179° ; no es venenoso y se emplea en perfumería y en la fabricación de algunas materias colorantes. El extraído de las almendras amargas, que contiene siempre un vestigio de ácido cianhídrico, se polimeriza espontáneamente para dar

una substancia cristalina e insoluble llamada *benzoína*:



c) El ácido benzoico existe en el benjuí, en los bálsamos de Perú y de Tolú y en la orina fermentada de los herbívoros. Es sólido, funde a 121° y se sublima a 145° .

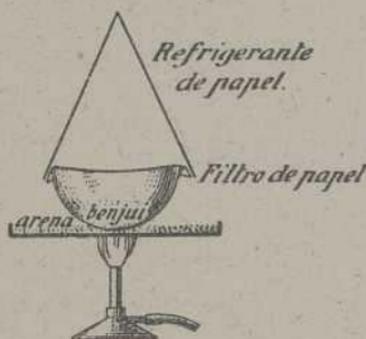
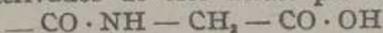


Fig. 121. Obtención del ácido benzoico.

Poco soluble en el agua fría, soluble en la caliente, muy soluble en el alcohol y en el éter. Aprovechando su volatilidad, puede obtenerse con gran sencillez partiendo del benjuí, filtrando los vapores con papel de filtro (figura 121) y condensándolos en un cucurucho de papel. (El mismo procedimiento es aplicable a la naftalina y otras substancias sublimables).

Calentado con cal da bencina (escríbase la correspondiente ecuación: se forma además CaCO_3). — Sus sales, benzoatos, son casi todas solubles en agua. Conócense numerosísimos derivados de este ácido: por ejemplo, el ácido



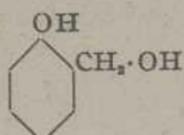
hipúrico



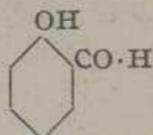
substancia que

existe en la orina de los herbívoros, e hidratada por los ácidos o álcalis diluidos, da ácido benzoico y glicocola (§ 67.^a). Escríbase la correspondiente ecuación química.

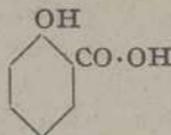
2. Si el radical CH_3 , unido a un núcleo bencénico y sucesivamente transformado en $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, $\text{CO} \cdot \text{H}$ y $\text{CO} \cdot \text{OH}$, fuera el correspondiente al ortocresol (§ 68.^a), se obtendrían las siguientes substancias de función mixta:



alcohol salicílico



aldehido salicílico



ácido salicílico

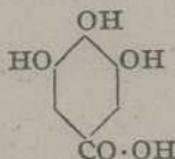
a) El alcohol salicílico, llamado también *saligenina*, procede naturalmente de la hidratación de un glucósido, la *salicina*, de la corteza del sauce (una molécula del glucósido + $H_2O = 1$ molécula de glucosa + 1 molécula de saligenina). La saligenina se presenta en cristales fusibles a 82° y sublimables. La salicina es muy amarga y sirve para adulterar el sulfato de quinina: se reconoce en que se tñe de rojo por el ácido sulfúrico concentrado.

b) El aldehido salicílico existe naturalmente en la esencia de la reina de los prados (*Spiraea*); es un líquido de olor agradable, bastante soluble en el agua. El Cl_3Fe le da una coloración violeta (fenol).

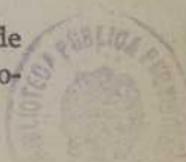
c) El ácido salicílico forma parte de diversas esencias. Se presenta en agujas fusibles a 158° . Es poco soluble en el agua, pero mucho en el alcohol y en el éter. El Cl_3Fe da una coloración violeta. Se emplea como antiséptico en la conservación de alimentos y bebidas fermentescibles. Los salicilatos se emplean en medicina. El salol es el ester del ácido salicílico y el fenol ordinario. — Calentado bruscamente, el ácido salicílico se convierte en fenol y CO_2 ; compruébese. Escribáse la ecuación de saponificación del salol por hidratación.

Escribáse las fórmulas de los isómeros meta y para del ácido salicílico.

3. Entre los cuerpos de función mixta, polifenoles-ácidos, figura el ácido gálico:

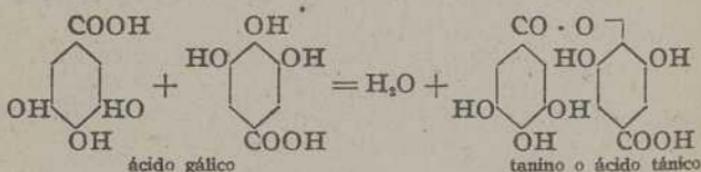


Cristaliza con una molécula de agua, que pierde a 100° ; es soluble en el agua y muy soluble en el alco-



hol y en el éter. A 200° se descompone en pirogalol y CO₂ (compárese esta descomposición con la del ácido salicílico). — Con el Cl₂Fe da un color negro azulado; el agua de cal da color azul y después verde. Es un poderoso reductor, que se oscurece rápidamente en contacto del aire.

Taninos. Son sustancias amorfas, fácilmente solubles en agua, de sabor astringente, que precipitan las sales férricas, la gelatina, los alcaloides, etc. Su acción sobre la gelatina les da aplicación al curtido de pieles. Todos ellos se extraen de los vegetales. Químicamente, los de más elevado peso molecular son glucósidos. — El tanino ordinario, que es el más sencillo, existe en las agallas, excrecencias producidas en las hojas y ramas de los robles por la picadura de ciertos insectos. Por su constitución puede considerarse como resultante del ataque de un OH fenólico del ácido gálico por el COOH de otra molécula del mismo ácido:



Para que esta reacción ocurra a la inversa, con objeto de convertir el tanino natural en ácido gálico, las agallas machacadas rociadas con agua se exponen al aire y después con agua hirviente se extrae de ellas el ácido gálico.

Tinta de escribir. La propiedad del ácido tánico (y del ácido gálico) de dar con las sales férricas precipitados intensamente negro-azulados, se ha empleado y sigue empleándose para la preparación de las más usadas tintas de escribir, consistentes en la mezcla de dos soluciones, la de caparrosa (§ 49,^{3d}) y la tánica, a la que se agregan un densificante (p. ej., goma) y un antiséptico (p. ej., ácido fénico) para evitar la formación de mohos. Este líquido no da trazos negros sobre el papel, pero el contacto del

aire, que convierte la sal ferrosa en sal férrica, los ennegrece. — Para que el color primitivo del trazo sea más visible y más agradable, se disuelve en la tinta alguna substancia colorante soluble (p. ej., carmín de índigo), color que nada tiene que ver con el subido color negro que va tomando el escrito.

Una excelente tinta (propuesta por LOEWENTHAL y SCHROEDER y adoptada como normal en diversos Estados para los documentos oficiales) se prepara con esta solución: agua tibia 500 cm³, ácido tánico puro 23,4 g, ácido gálico cristalizado 7,7 g; se deja enfriar y se agregan (disueltos separadamente en agua fría) sulfato ferroso 30 g, ácido clorhídrico concentrado 7,5 g, goma arábiga 10 g, ácido fénico 1 g, agua hasta completar un litro, carmín de índigo hasta color suficiente. Déjase en reposo por cuatro días en local fresco y se decanta. — El ácido clorhídrico retarda la oxidación y evita la sedimentación. — Esta tinta normal, diluída con un volumen igual de agua pura, tendría aproximadamente la composición de la mayor parte de las mejores tintas para pluma estilográfica que se encuentran en el comercio.

Las tintas de color consisten en soluciones gomosas de colores de anilina.

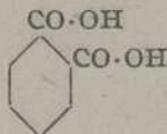
Curtido de las pieles. Los taninos convierten las pieles de los animales en unos productos más resistentes, impermeables e imputrescibles, llamados cueros. La operación recibe el nombre de curtido y se ha practicado desde muy antiguo, utilizando los productos vegetales ricos en substancias tánicas, como los tallos y hojas del zumaque, las agallas, las cortezas de encina, la madera de quebracho, etc. Hoy día se hallan en el comercio extractos *curtientes*, obtenidos de estas materias y otras menos ricas en tanino, por extracción con agua caliente y decoloración.

No son las substancias tánicas las únicas capaces de convertir la piel en cuero (y en cambio el ácido tánico no curte) y en la industria se emplean el alumbre (que da un curtido menos estable), el bicromato de potasio (que da el excelente *curtido al cromo*, § 51,^o), ciertas grasas (curtido al aceite, gamuceria), etc.

El carácter astringente y desinfectante (función fenólica) de los taninos explica también su empleo en medicina (diarreas, quemaduras).

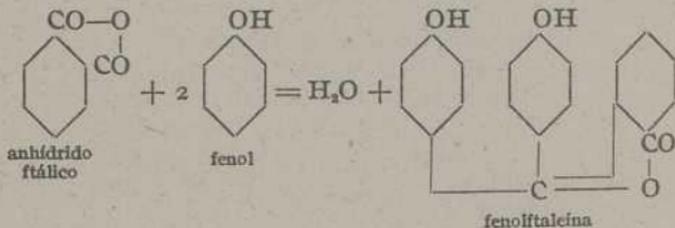
Experimento. En diversas capsulitas de porcelana o pequeños pucheros de hierro esmaltado, prepárense, hirviendo con agua, extractos de diversos productos vegetales: corteza de encina, de roble, de castaño, de castaño de Indias; hojas de zumaque; agallas; granos de café sin tostar. Ensáyense los extractos con solución de cloruro férrico para saber cuáles contienen sustancias tánicas.

4. Entre los **ácidos bencénicos biácidos** figuran los ácidos ftálicos orto, meta y para, de los cuales el más importante es el **ortoftálico**:

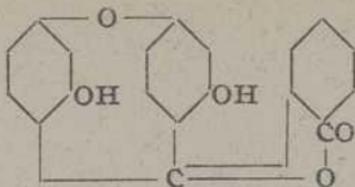


sólido, poco soluble en el agua fría, que funde a 213° y a mayor temperatura se descompone en agua y anhídrido.

a) Este **anhídrido ftálico** calentado con los fenoles, especialmente en presencia del ácido sulfúrico, da las **fenolftaleínas**, sustancias que con los álcalis dan coloraciones que son destruidas por los ácidos. La más usada (en medicina como purgante; en química como indicador, § 34^a) es la ftaleína del fenol ordinario, sólida, incolora, fusible a 250° , poco soluble en agua, soluble en alcohol; se forma así:



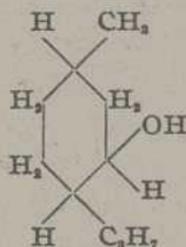
b) La ftaleína de la resorcina o **fluoresceína**:



se presenta en forma de agujas rojas, que al calor se descomponen antes de fundirse, son insolubles en el agua y en el alcohol y se disuelven en los álcalis dando líquidos amarillo-rojizos con fluorescencia verde. — La acción del bromo, en presencia del alcohol, substituye 4 átomos de H de la fluorescencia por 4 átomos de bromo, y la convierte en eosina, materia colorante roja muy empleada. — Otras varias materias colorantes se derivan también de las fenoltaleínas.

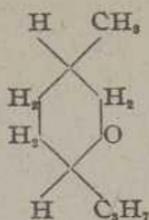
5. Alcanfores. Pueden considerarse derivados los alcanfores de los hidrocarburos terpénicos (§ 59^a), a los que acompañan en muchos productos vegetales. Los hay también de anillo sencillo y de anillo con puente, y contienen oxígeno alcohólico o cetónico. Son generalmente sólidos.

a) Entre los alcanfores de anillo sencillo figura el **mentol** o alcanfor de la menta, que funde a 42° y hierve a 213°. Huele fuertemente a menta y por sus transformaciones químicas hay que asignarle la fórmula:



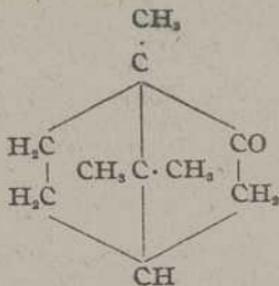
Compárese esta fórmula con las de los terpenos de la página 271 y con la del timol (§ 68.^a).

La reducción del mentol (o terpanol) lo convierte en el correspondiente hidrocarburo (o terpano), y en cambio por oxidación se transforma en mentona (o terpanona):

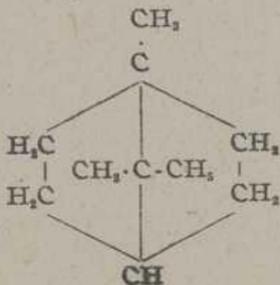


b) El **alcanfor** es sólido, cristalino, de fuerte olor. Funde a 175° y hierve a 204° . Se volatiliza aún a la temperatura ordinaria. Es insoluble en el agua, soluble en el alcohol y en el éter. Flotando en el agua de superficie límpida, se agita y gira (torbellinos de alcanfor). — Arde con llama fuliginosa. — Tiene aplicaciones en medicina y en la industria.

En cuanto a su **constitución**, después de haber sido muy discutida, se ha podido establecer de acuerdo con sus variadas síntesis, como expresa la siguiente fórmula, debida a BREDT:



y es pues la cetona correspondiente a un hidrocarburo saturado, de anillo con puente (§ 59, ^{6a}) llamado canfano:



Por reducción del alcanfor se obtiene el **borneol** o alcanfor de Borneo, que es el correspondiente alcohol.

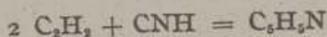
Obtención del alcanfor. Está contenido en la esencia del *Laurus camphora* o árbol del alcanfor, que se cultiva especialmente en el Asia oriental, aunque se hayan hecho ensayos de cultivo en pequeña escala en la Europa meridional. La madera de estos árboles se hierve con agua hasta que el alcanfor flota en este líquido; a veces se destila la madera en corriente de vapor. Para la obtención artificial del alcanfor se parte de los terpenos, y en especial del aceite de trementina. — Llámanse también *alcanfor artificial* al clorhidrato de pineno resultante de la acción del ClH gaseoso y seco sobre la esencia de trementina desecada y destilada: tiene el mismo aspecto y el mismo olor que el alcanfor natural. Pero como el clorhidrato de pineno resulta ser idéntico al cloruro de bornilo (obtenido por esterificación del borneol con ácido clorhídrico), hay que admitir que cuando el ClH se adiciona al pineno, el anillo del pineno se convierte en el anillo del canfano (escríbanse las correspondientes ecuaciones), y en este descubrimiento se fundó la síntesis del alcanfor.

Celuloide. Mezclando íntimamente el alcanfor con el algodón-pólvora y sometiendo a fuerte presión se obtiene el celuloide, masa córnea, translúcida, que a 125° se reblandece: esta propiedad se utiliza para moldearlo. Pueden incorporarse diversos colorantes en la masa. Su principal inconveniente consiste en la inflamabilidad.

§ 71. Compuestos heterocíclicos

1. Del alquitrán de hulla y del *aceite animal de Dippel* (líquido obtenido por destilación seca de los huesos no desengrasados: el residuo de la destilación es el *negro animal* o *carbón de huesos*, § 29,^{1c}) puede extraerse la **piridina**, líquido incoloro, de olor desagradable y penetrante, que hierve a 115°, es muy soluble en el agua, *tiñe ligeramente de azul al papel de tornasol*,

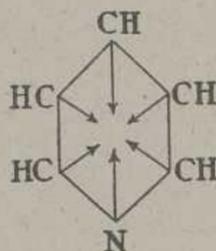
es insoluble en los álcalis y da sales bien definidas al unirse a los ácidos (a semejanza de las aminas). Su síntesis fué lograda por RAMSAY calentando una mezcla de acetileno y ácido cianhídrico:



De la comparación de esta síntesis con la de la bencina:

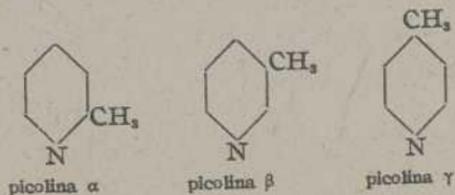


de la estabilidad de la piridina, en virtud de la cual no fija Cl, Br ni otros elementos por adición, y de la acción del H naciente que fija en la piridina primero 2 átomos y luego 4 más, se ha inducido que se podía atribuir a la piridina la constitución:



o sea la de la bencina con un N en vez de un radical CH. Estos núcleos cíclicos, en cuya constitución entran elementos distintos del carbono, se llaman **heterocíclicos**. (Son **homocíclicos** el de la bencina, el de la naftalina, e'c.)

Derivados de la piridina y de carácter igualmente básico son las **picolinas** (tres isómeros, α , β y γ):

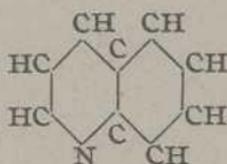


las **olidinas** o trimetilpiridinas, que también existen en el aceite de Dippel, las **lutidinas** o dimetilpiridinas, etc.

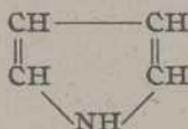
Todas estas bases pirídicas son muy venenosas.

Experimentos. Sacúdanse unas gotas de piridina con algunos centímetros cúbicos de agua: ¿es soluble? Ensáyese la reacción en dos distintas porciones, con fenolftaleína y con tornasol. — La solución acuosa de piridina da con Cl_2Fe precipitado de hidróxido férrico. — La piridina es precipitada por los reactivos generales de los alcaloides (p. ej., tanino, ácido pícrico).

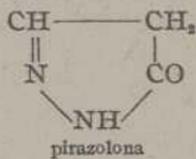
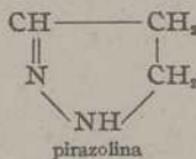
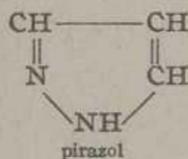
2. La **quinoleína** acompaña a la piridina en el aceite de Dippel y en el alquitrán de hulla; también se obtiene destilando con KOH la quinina, la estricnina, etc. Es una base y presenta numerosos derivados. Sus propiedades y su síntesis han conducido a la fórmula semejante a la de la naftalina:



3. Al **pirrol**, que también se ha hallado en el aceite de huesos, se le ha asignado la fórmula pentagonal:

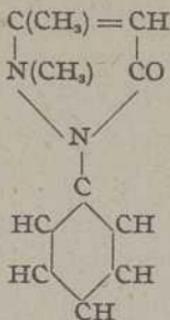


y de él se derivan estos otros núcleos:



De la pirazolona deriva uno de los medicamentos

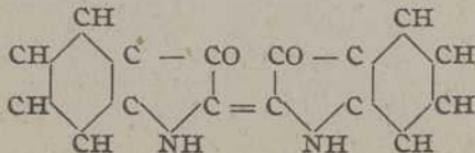
antineurálgicos y antitérmicos más usados: la **antipirina**



Reactivos. El pirrol da coloración roja a una viruta de madera impregnada de ácido clorhídrico. Calientese con agua en un tubo de ensayo una pequeña cantidad de aceite de Dippel: en los vapores la viruta humedecida con ClH se volverá roja (*rojo de pirrol*).

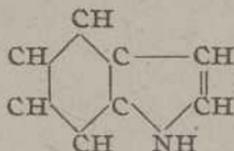
La solución de antipirina se tiñe en rojo con el cloruro férrico.

4. **Indigo o añil.** La hidratación de un glucósido llamado **indicán** (que se encuentra en varias plantas leguminosas del género *indigofera* — cultivadas en la India, en Egipto y en la América del Sud—y en la hierba pastel, *Isatis tinctoria*, que se cultiva en Europa) da una glucosa e **indigo**, materia colorante empleada en pintura por los antiguos griegos y romanos, y en tintería por los indios y los egipcios (1500 años antes de Cristo). La síntesis del indigo fué lograda por BAEYER (1880) y el indigo sintético ha reemplazado casi enteramente al natural. Al indigo le corresponde la siguiente fórmula:



El añil es insoluble en el agua y en general en los disolventes neutros; su disolvente mejor es el ácido sulfúrico fumante y concentrado. El hidrógeno nascente y otros reductores convierten al añil en **índigo blanco**, cuya molécula contiene dos átomos más de H que el índigo azul, insoluble. La solución incolora, de índigo blanco, expuesta al aire, da índigo azul, que se precipita.

a) El núcleo bencénico-pirrólico de que parece derivar el índigo:



recibe el nombre de **índol** y corresponde a un compuesto que se produce en la putrefacción de las sustancias albuminoides causada por ciertos fermentos. Tiene olor fecal cuando está impuro, pero huele a flores y se emplea en perfumería cuando está puro.

b) La insolubilidad del índigo en los disolventes comunes y la paradójica necesidad de emplear sustancias reductoras, que lo decoloren, para aplicarlo a la tintura, explican que hasta el siglo XVI no se descubriera en Europa un procedimiento para teñir con añil.

Experimentos:

1. Introdúzcase en un tubo de ensayo una pequeña cantidad de índigo del comercio en polvo y agréguese zinc en polvo y solución de NaOH. Calentando se formará paulatinamente una solución incolora. Una vez obtenida, viértase un poco en una cápsula de porcelana: en contacto del aire, de nuevo se volverá azul.

2. Pueden emplearse otros reductores: en un matraz introdúzcanse algunos gramos de índigo en polvo y un peso igual de glucosa; añádase alcohol del comercio y caliéntese al baño maría hasta ebullición. Llénese luego el matraz hasta el cuello con alcohol diluido y ciérrase bien; al cabo de un par de días se hallará convertido el

contenido en solución de índigo blanco. Impréguese en esta solución lana o algodón previamente lavados y expónganse al aire. — En la industria la *cuba de índigo* se prepara generalmente con caparrosa (reductor) y cal (para alcalinizar el líquido con objeto de que disuelva el índigo blanco formado por reducción).

c) Calentado bruscamente, el añil da vapores purpúreos. Sometido a la destilación seca da, entre otros compuestos, anilina (de aquí el nombre de esta sustancia).

d) Por la acción del ácido sulfúrico fumante, el añil queda convertido en un compuesto disulfónico (llámanse ácidos sulfónicos los derivados por la substitución de un hidrógeno de hidrocarburo por el grupo SO_3H monovalente) que da sales solubles: la sal sódica, soluble y azul, es el *carmin de índigo* del comercio.

5. Alcaloides. Desígnanse con el nombre de **alcaloides** unas bases orgánicas nitrogenadas especialmente existentes en diversas partes de los vegetales (semillas, savia, corteza, hojas, etc.); son venenos violentos: por su acción a veces medicamentosa, pero siempre enérgica, sobre el organismo animal, se les denomina también *principios activos* de las plantas. Con los ácidos forman sales perfectamente definidas. Conócense algunos en cuya constitución no entra el oxígeno (nicotina, conicina, espartefina, etc.) y son líquidos volátiles; los restantes contienen oxígeno y son sólidos fijos.

Respecto a su constitución, hemos visto ya que la **cafeína** y la **teobromina** (§ 66) podían considerarse como derivados úricos; pero la mayoría de alcaloides contiene núcleos heterocíclicos nitrogenados, hasta el punto de haberse definido estas sustancias como **derivados pirídicos**, **quinoleicos** y **pirrólicos**. La constitución de diversos alcaloides ha sido comprobada por su síntesis.

Ejemplos de alcaloides. a) La **quinina** $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ se

extrae, junto con otros alcaloides, de la corteza de la quina; es amarga, insoluble en el agua; su sal más interesante es el sulfato, poco soluble en agua fría, pero muy soluble en la caliente: también se disuelve en agua fría si se añaden unas gotas de H_2SO_4 , y entonces el líquido adquiere fluorescencia azul. La principal utilidad de esta sal es su uso medicinal, para combatir las fiebres palúdicas. b) La **cocaína** $C_{17}H_{21}NO_4$, de las hojas de las cocáceas, cuyo clorhidrato se emplea como anestésico local. c) La **nicotina** $C_{10}H_{14}N_2$, aceitosa, de olor fétido; veneno violentísimo, que existe en el tabaco y se acumula en las pipas de los fumadores. d) La **morfina** $C_{17}H_{19}NO_3$, del opio, sólida, blanca, cristalina; sus sales se emplean en medicina como calmantes y soporíferos. e) La **estricnina** $C_{21}H_{27}N_3O_9$, de la nuez vómica, veneno terrible, productor de violentas convulsiones y contracciones tetánicas. f) La **brucina** $C_{23}H_{28}N_2O_4$, también de la nuez vómica, empleada como reactivo de los nitratos, por dar con ellos, en presencia de H_2SO_4 , coloración roja. g) La **atropina** $C_{17}H_{23}NO_3$, de la belladona, que tiene la propiedad de dilatar la pupila.

En las plantas no se encuentran los alcaloides libres, sino combinados con los ácidos, y para ponerlos en libertad hay que desalojarlos de sus sales mediante los hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos y extraerlos con disolventes apropiados.

No todas las familias vegetales contienen alcaloides, y como es raro que un mismo alcaloide se encuentre en especies vegetales pertenecientes a distintas familias, llega a ser posible caracterizar determinadas familias por la presencia de ciertos alcaloides.

Reactivos de los alcaloides. Existen reactivos generales de los alcaloides, como el tanino y el ácido pícrico, que los precipitan casi todos: para distinguirlos se emplean otros diversos reactivos que producen distintas coloraciones con determinados alcaloides o grupos de alcaloides. *Reconocimiento de la brucina:* Con ácido nítrico concentrado da una coloración roja (§ 25, 4). *Reconocimiento de la estricnina:* En una capsulita de porcelana se cubren unos granos de estricnina (o una sal de este alcaloide) con ácido sulfúrico concentrado, y se agrega un cristalito de bicromato potásico: moviendo ligeramente el líquido aparecen unas estrías azules.

6. En la formación de núcleos heterocíclicos, además del nitrógeno pueden intervenir el oxígeno, el azufre, el arsénico, el fósforo, el antimonio, el bismuto, el silicio, el estaño, el plomo, etc. Por ejemplo, el *furfurano* de núcleo pentagonal con 4C y 1O; la *pirona*, hexagonal con 5C y 1O; el *tiofeno*, con 4C y 1S, etc.

No pueden confundirse con los núcleos cíclicos las cadenas cerradas de átomos homogéneos o heterogéneos formadas en ciertas reacciones, como en la producción de anhídridos internos; estas cadenas se abren y cierran con facilidad y no presentan la estabilidad o robustez de los verdaderos núcleos cíclicos.

§ 72. Substancias albuminoideas

1. Reciben el nombre de **substancias albuminoideas** unas combinaciones de C, H, O, N, S y a veces P y otros elementos, que se hallan en todos los seres vivos. Son sólidas, no volátiles, unas solubles y otras insolubles en el agua. Preséntanse ordinariamente en estado coloide (§ 53,⁵), y por esto se han declarado incristalizables; pero algunas pueden cristalizar en condiciones especiales.

Las substancias albuminoideas se transforman y alteran con facilidad extraordinaria (de aquí la denominación de materias **proteicas** o **proteínas**, nombre derivado del de *Proteo*, dios mitológico polimorfo).

Su desdoblamiento hidrolítico, producido por ebullición con ácidos diluídos (p. ej., ClH) o por las diastasas o enzimas proteolíticas, da como productos finales diversos aminoácidos (p. ej. glicocola, § 67,⁹) de la serie acíclica, de la serie cíclica y de la heterocíclica. La naturaleza y la proporción de los aminoácidos que producen las diversas albúminas permiten establecer entre ellas analogías más o menos íntimas.

a) Los métodos empleados para aislar entre sí las distintas albúminas dan resultados en general tan incompletos, que el peso molecular de la mayor parte de ellas es desconocido. Para algunas se han señalado pesos moleculares que se elevan a 30000.

b) Al quemarse, las albúminas despiden olor a cuerno quemado; por destilación seca dan el aceite animal de Dippel (§ 71).

c) La putrefacción de las materias albuminoideas produce ácidos amidados, aromáticos y grasos, indol, cresoles, aminas, hidrógeno sulfurado.

d) Las albúminas se coagulan más o menos fácilmente por la acción del calor y por la del alcohol concentrado.

e) Ciertos fermentos, como la **pepsina** del jugo gástrico, convierten las albúminas en **peptonas**, substancias albuminoideas de constitución más sencilla, solubles en el agua y no coaguladas por el alcohol concentrado.

f) Calentando la solución de una albúmina con potasa o sosa cáustica y una gota de solución de sulfato de cobre, dan una coloración azul violeta (*reacción del biuret*, llamada así por ser característica de esta substancia, el biuret, de fórmula $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2$, que se forma por condensación de 2 moléculas de urea y separación de NH_3 , cuando se calienta la urea a 160°).

g) Las albúminas son insolubles en el éter, en la bencina, en la gasolina y en los aceites.

h) Son precipitadas por las sales de Pb, Ag, Pt; son coaguladas por el tanino, los fenoles, el ácido pícrico... El ferrocianuro potásico precipita todas las albúminas solubles, menos las peptonas y la gelatina.

i) El NO_2H concentrado las tiñe de amarillo (*reacción xantoproteica*).

j) El NO_2Hg con vapores nitrosos, al precipitar las albúminas, las tiñe de rojo o de rosa.

2. Las substancias proteicas constituyen la trama de todos los tejidos de los seres vivos, el protoplasma

y el núcleo de las células animales y vegetales. Y sus numerosas especies, aparte de corresponder a los caracteres y reactivos comunes señalados, presentan la mayor diversidad.

Ejemplos de albúminas. 1.º En el huevo: a) Trátase la cáscara con HCl, ¿cuál es la substancia mineral predominante en la composición de la cáscara?—b) Pruébese de disolver un poco de clara de huevo en agua destilada y en solución diluida de ClNa: ¿cuándo se disuelve más fácilmente? Quedarán sin disolver las películas (membranas de las células, llenas de albúmina, que constituyen la clara de huevo).—c) Trátase la solución con HCl o $\text{CH}_3\text{—CO—OH}$ diluidos: no se coagula. Caliéntese a 60-70º: coagulación. — d) Caliéntese con KOH: desprendimiento de NH_3 .—e) **Peptonización:** Prepárese una solución acuosa con 1 % de pepsina y 0,3 % de HCl, y divídase en dos porciones: en una introdúzcase un fragmento grande de clara de huevo endurecida por el calor y en la otra otro fragmento igual previamente triturado; manténganse a 37-39º: ¿cuál se disuelve primero? (Efecto de la masticación.) — f) Trátense las soluciones con alcohol, con tanino, con NO_2H . — g) La yema del huevo contiene una albúmina fosforada.

2.º En la sangre: a) Dejando expuesta la sangre al aire se forma un coágulo rojo separado de un líquido amarillento llamado *suer*o; éste por el calor se coagula por contener albúmina.—b) El coágulo está formado por fibrina coagulada que aprisiona a los glóbulos rojos: si la sangre reciente la hubiésemos mantenido en agitación mediante una varilla, sobre ésta se hubieran formado los filamentos de fibrina (otra proteína) coagulada y la mayor parte de glóbulos habrían quedado en el suero. — c) Los glóbulos rojos (obsérvese en el microscopio una gota de sangre) contienen otra proteína, el *estroma*, teñida por la *hemoglobina*. — d) Si hacemos burbujear oxígeno por una solución de hemoglobina, esta proteína se apoderará de aquel gas para convertirse en oxihemoglobina; una corriente de CO_2 desalojaría a su vez al O: esta propiedad es del mayor interés a los fenómenos de la respiración y circulación.

Así la hemoglobina, producto de la reducción de la oxihemoglobina, prepondera en la sangre venosa; la segunda prepondera en la sangre arterial. Ciertos gases,

como el óxido de carbono y el ácido cianhídrico, desprendiendo el oxígeno de la oxihemoglobina, forman una combinación estable con la hemoglobina; a esto se debe la toxicidad de esos gases. — La sangre azul de los pulpos posee en vez de hemoglobina (que contiene hierro) otra albúmina, llamada hemocianina, que contiene cobre, y combinándose con el oxígeno de modo análogo a la hemoglobina, da oxihemocianina de color intensamente azul.

3.º En la leche: a) La leche de vaca tiene la siguiente composición: agua 87,22 %; proteínas 3,66 %; grasa 3,62 %; lactosa 4,82 %; sales 0,68 %. — b) Déjese expuesta al aire la leche recién ordeñada: se formará una capa pastosa, de color amarillento, llamada *crema*: está formada por glóbulos de grasa y sirve para la preparación de la manteca. — c) La leche desnatada es de color azulenco; divídase en dos partes, hiérvase una de ellas: se formará una débil película de albúmina coagulada por el calor. — d) A la otra porción de leche desnatada añádase gota a gota ácido acético: se precipitará coagulada otra proteína, de constitución muy compleja, llamada *caseína*, que se utiliza para la fabricación del queso. También coagulan a la caseína la *caseasa*, *cuajo* o *presura*, fermento que se halla en el cuarto estómago de los rumiantes (también forma parte del jugo gástrico del hombre y se encuentra en la flor de ciertos cardos). — e) El líquido acuoso (*suerro*) separado de la caseína abandonará, por evaporación, a la lactosa o azúcar de leche. Cuando la leche se agria (lactosa convertida en ácido láctico) la caseína se cuaja. La ebullición de la leche contribuye a su conservación, destruyendo las levaduras causantes de la fermentación de la lactosa; pero si la leche está algo ácida, al calentarse se acelerará la coagulación.

4.º En el reino vegetal: a) El líquido claro obtenido después de haberse precipitado la fécula, en la preparación del almidón de patata (§ 65, ^{1b}), sométase a la ebullición: se formarán copos insolubles de albúmina coagulada por el calor. — b) El *gluten* de la harina de trigo es también una proteína. — c) Hirviendo durante mucho tiempo la harina (puré) de legumbres en agua, se disuelve en ella la *legumina*, proteína parecida a la caseína de la leche: fíltrese el líquido y precipítese la legumina con ácido acético. — d) La *clorofila* es también una substancia albuminoidea de constitución muy compleja formada en las hojas de los vegetales por la acción de la luz; y bajo esta misma acción toma del

aire el CO_2 y el agua y realiza la síntesis de la **fécula**, que servirá al vegetal como punto de partida para la formación de los restantes hidratos de carbono que se hallarán en sus distintos órganos. *Ecuación:* $6 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6 \text{O}_2$; reacción endotérmica, que se realiza con una considerable absorción de energía solar.

3. La **gelatina** extraída de los huesos y de la piel por ebullición prolongada en el agua, o rápidamente por la acción del agua a más de 100° es una materia albuminoidea de propiedades algo distintas de las albúminas.

La gelatina se hincha en el agua y la masa obtenida, por enfriamiento, da una jalea (aplicación en confitería). Las gelatinas impuras (cola ordinaria) sirven para el encolado de la madera, etc.

La gelatina es precipitada por el sublimado corrosivo y por el tanino, pero no por los ácidos minerales.

Las sustancias albuminoideas contenidas en los huesos, pieles, etc., se llaman **colágenos**, y vienen a ser los anhídridos de las colas y gelatinas en que se convierten por ebullición con agua. La misma transformación experimentan en el estómago. En los productos finales de la hidrólisis de estas sustancias prepondera la glicocola y falta la tirosina, aminoácido de la serie cíclica que siempre se encuentra entre los productos de la hidrólisis de las albúminas análogas a la de huevo.

Los colágenos de la piel son los que por el curtido experimentan un cambio irreversible y dejan de ser gelatinizados por el agua hirviente.

En los tendones y ligamentos de los organismos animales existe la sustancia albuminoidea llamada **elastina**, análoga a los colágenos, soluble en potasa cáustica concentrada, y en caliente en el ácido sulfúrico diluido.

También tiene cierta analogía con la sustancia colágena de los huesos la **queratina**, componente fundamental de cuernos, pezuñas, uñas, plumas, pelos y **epidermis** de los animales; resiste a la acción de los ácidos, pero no a la de los álcalis. El jugo gástrico no la altera. Da algunas de

las reacciones de las albúminas, p. ej., la xantoproteica (manchas amarillas producidas por el ácido nítrico en la piel).

Substancias albuminoideas relacionadas con estas últimas son la *esponjina* (de las esponjas), la *conchiolina* (de las conchas) y la *fibroína*, que es el principal componente de la seda.

4. Los **fermentos solubles o diastasas o enzimas** tienen también cierta analogía con las substancias albuminoideas. Son sólidos, blancos, amorfos, solubles en el agua, en la glicerina, y precipitables de su solución por el alcohol concentrado; pero el coágulo obtenido se puede redisolverse en agua. No son precipitados por el tanino ni por el Cl_2Hg , y no los tiñe el NO_2H .

Entre los fermentos solubles animales figura la **tialina**, de la saliva, que sacarifica la fécula (§ 65,^a); la **pepsina**, del jugo gástrico, que peptonifica la albúmina; la **triptasa** del páncreas contribuye a peptonificar la albúmina; la **lipasa**, también del páncreas, que saponifica las grasas, etc. Entre los fermentos solubles vegetales figuran la **amilasa**, de la cebada germinada; la **emulsina**, de las almendras amargas, etc.

5. Pueden distinguirse las **albúminas sencillas** o proteínas, de las **albúminas complejas** o **proteidos**. La complejidad de estos últimos se revela en que por hidrólisis dan proteínas y otras substancias orgánicas. (Compárese esta hidrólisis con la de los glucósidos, § 66,^{sd}.)

Así los fosfoproteidos, entre los que se cuenta la **caseína** de la leche, dan por hidrólisis albúmina y combinaciones orgánicas de fósforo poco conocidas todavía; la hemoglobina da albúmina y un derivado pirrólico que contiene hierro, llamado hematina. Al grupo de las albúminas complejas corresponden también las toxialbúminas y las diastasas.

Las **albumosas** o **peptonas** son aún más sencillas que

las proteínas; provienen del desdoblamiento hidrolítico de éstas, y en cambio su propio desdoblamiento produce directamente aminoácidos, sin productos intermedios. Dan algunas reacciones de las albúminas, p. ej., la del biuret.

6. Síntesis de las albúminas. Constituyendo los aminoácidos los últimos términos del desdoblamiento de las proteínas, cabe pensar si por la unión de aminoácidos será posible obtener sustancias análogas a las albuminoideas. Esa condensación de los aminoácidos ocurre por reacción del carboxilo de una molécula con el grupo amidógeno de la otra para formar unos productos llamados **péptidos**: dipéptidos, tripéptidos, y en general polipéptidos. Y en efecto, los términos elevados de las series de polipéptidos presentan grandes analogías con las proteínas más sencillas, especialmente con las albumosas y peptonas.

Siendo las sustancias proteicas, junto con las grasas y los hidratos de carbono, la base de la alimentación humana, su síntesis hace entrever la posibilidad de producir nuestros alimentos artificialmente, sin tomarlos de los otros organismos vivientes. Da más verosimilitud a tal posibilidad el profundo desdoblamiento o desmenuzamiento molecular a que nuestro organismo somete las albúminas antes de absorberlas, como si no cesara hasta obtener los núcleos que las albúminas extrañas tienen de común con las de nuestro organismo para recomenzar con esos núcleos la reconstrucción de albúminas propias de nuestro cuerpo.

ÍNDICE ALFABÉTICO

A

- Aceite de vitriolo, 80.
Aceites, 293.
Acero, 221, 222.
Acetatos, 286.
Acetileno, 119, 265, 333.
Acetiluros, 267.
Acetonas, 281, 284.
Acidez, 140.
Ácido acético, 277, 285, 286.
— benzoico, 346.
— bromhídrico, 53.
— butírico, 290.
— carbónico, 122, 301.
— cianhídrico, 326, 333.
— cianico, 330.
— cítrico, 309.
— clorhídrico, 49, 50, 51.
— cloroplatínico, 239.
— crómico, 227.
— esteárico, 290.
— fénico, 334.
— ferricianhídrico, 330.
— ferrocianhídrico, 329.
— fluorhídrico, 53.
— fórmico, 285.
— fumárico, 302.
— gálico, 347.
— hidrosulfuroso, 84.
— hipocloroso, 60.
— hiposulfuroso, 84.
— hipúrico, 346.
— isocianico, 330.
— isosuccínico, 305.
— láurico, 290.
— maleico, 302.
— málico, 306, 307.
— malónico, 307.
— margárico, 290.
— metaestánnico, 206.
Ácido nitrosulfúrico, 293.
— oxálico, 301.
— palmítico, 290.
— pícrico, 340.
— pirogálico, 336.
— piroleñoso, 286.
— propiónico, 290.
— prúsico, 327.
— salicílico, 347.
— succínico, 301, 305.
— sulfhídrico, 68.
— sulfocianico, 331.
— sulfúrico, 77, 81, 82.
— sulfuroso, 71.
— tánico, 348.
— tartárico, 306, 307.
— tímico, 336.
— tiosulfúrico, 83.
— úrico, 324.
— úvico, 309.
— valerianico, 290.
— yodhídrico, 53.
Ácidos, 51, 56, 167.
— alcoholes, 306.
— cloroacéticos, 288.
— del antimonio, 112.
— del arsénico, 110, 111.
— del boro, 113, 114.
— del cloro, 59, 62.
— del fósforo, 103, 104, 105.
— del nitrógeno, 92 a 98.
— ftálicos, 350.
— lácticos, 306, 307.
— orgánicos, 285.
— silícicos, 133, 134.
— sulfónicos, 358.
Acroleína, 292.
Actinio, 256.
Afinidad, 74, 189.
Ágata, 132.
Agua, 40 a 44.

- Agua de bromo, 55.
 — de cal, 148.
 — de cloro, 48.
 — de cristalización, 79, 243.
 — fuerte, 96.
 — oxigenada, 44.
 — regia, 97.
 Aguarrás, 271.
 Aire, 20, 24, 28.
 — líquido, 122.
 Alabastro, 80.
 Albayaide, 199.
 Albuminoides, 360.
 Albumosas, 366.
 Alcalimetría, 142.
 Álcalis, 87, 137.
 Alcaloides, 358.
 Alcanfores, 351, 353.
 Alcoholes, 281.
 Alcoholes, 275, 280, 345.
 Aldehidos, 283, 345.
 Aleaciones fusibles, 208.
 Alfarería, 214.
 Algodón-pólvoa, 321.
 Alzarina, 338.
 Almagre, 214.
 Almidón, 316.
 Alotropía, 65.
 Alquimia, 107.
 Alumbre, 80, 212, 226.
 Aluminatos, 211, 213.
 Aluminio, 209.
 Alunita, 213.
 Amalgamas, 195.
 Amatista, 131.
 Amianto, 135, 171.
 Amidas, 323.
 Amigdalina, 327.
 Amilasa, 365.
 Aminas, 322.
 Aminoácidos, 332.
 Amoníaco, 85.
 Amonio, 87, 241.
 Análisis, 9, 70, 143, 244.
 Anfíbol blanco, 171.
 Anhídrido acético, 289.
 — bismútico, 208.
 — bórico, 114.
 — carbónico, 122.
 — crómico, 228.
 — estánnico, 207.
 — ftálico, 350.
 — permangánico, 233.
 — plúmbico, 198.
 — silícico, 131.
 Anhídridos, 56.
 — de cloro, 63.
 — del arsénico, 110, 111.
 — del azufre, 71, 80.
 — del fósforo, 103.
 — del nitrógeno, 94, 95.
 Anhídrita, 80.
 Anhídroles, 279.
 Anilina, 341.
 Anión, 171.
 Anticloros, 61, 83.
 Antimoniatos, 112.
 Antimonillo, 112.
 Antimonio, 111.
 Antimonita, 11.
 Antipirina, 356.
 Antraceno, 270.
 Antracita, 262.
 Antraquinona, 338.
 Añil, 356.
 Apatito, 106.
 Arcillas, 213.
 Argirosa, 202.
 Argo, 28, 84.
 Arsenamina, 108.
 Arsénico, 108, 109.
 Arsenitos, 110.
 Arsina, 108.
 Asbesto, 135, 171.
 Átomo: constitución electrónica, 257.
 Átomos, 18, 257.
 Atropina, 359.
 Augitas, 135.
 Aurosol, 237.
Avogadro: principio, 89.
 Azabache, 262.
 Azúcar de leche, 316.
 Azúcares, 311.
 Azufre, 64, 68.
 Azul de montaña, 179.
 — de Prusia, 329.
 Azurita, 179.

B

- Baeyer*: 268, 356.
 Bario, 149.
 Barita, 149.
 Baritina, 80.
 Barnices, 295.
 Bases, 87, 138.
 Bauxita, 212.
Becquerel: radiactividad, 255.
 Benceno, 267.
 Bencina, 264, 267.

Benzoatos, 346.
 Benzoína, 346.
 Benzol, 267.
Berzelius: eterificación, 279.
 Bicarbonatos, 123, 146, 147, 241.
 Biotita, 135.
 Bióxido de bario, 143, 149, 231.
 Bismuto, 208.
 Bisulfitos de sodio y de potasio, 144.
 Bisulfuro de arsénico, 109.
 Bitartrato potásico, 308.
 Bluret, 361.
 Blanco de zinc, 173.
 Blenda, 68, 174.
 Boratos, 114.
 Bórax, 114, 248.
 Borneol, 353.
 Boro, 112.
Boyle: composición del aire, 28.
 Braunita, 231.
 Brevio, 256.
 Bromo, 54.
 Bromuros, 54, 144.
 Bronce, 179, 205.
 Brucina, 359.
 Butandiolco, 301.
 Butandioldiólico, 306.
 Butanoico, 290.
 Butanol, 280.
 Butanoldiólico, 306.
 Butanotretol, 291.
 Butendiolcos, 304.

C

Cadmio, 208.
 Cafeína, 325.
 Cal, 147, 148, 214.
 Calamina, 175.
 Calcedonia, 132.
 Calcio, 147, 149.
 Calcita, 123, 147.
 Calcopirita, 67, 179, 219.
 Caliche, 97.
 Calomelanos, 197.
 Calor de combustión, 126.
 — de formación, 127.
 Camaleón mineral, 232.
 Canfano, 352.
 Caolín, 135, 213.
 Caparrosa, 80.
 Carbilaminas, 326.
 Carbonatos, 123, 144, 147, 168, 174,
 178, 219.
 Carbones minerales, 261.

Carbono, 114, 118, 258.
 Carborundo, 131.
 Carboxilo, 290.
 Carburos, 131, 151.
 Cardenillo, 287.
 Carmín de índigo, 358.
 Carnalita, 144, 168.
 Casaca, 363.
 Caseína, 363.
 Casiterita, 207.
 Catálisis, 239.
 Catión, 171.
 Caucho, 272.
Cavendish: 29, 44, 85.
 Celófana, 321.
 Celuloide, 353.
 Celulosa, 319.
 Cementos, 170, 214.
 Ceniza de estaño, 208.
 Centro de simetría, 157.
 Cerámica, 214.
 Cerusita, 199.
 Cerveza, 276, 313.
 Cesio, 147.
 Cianamidas, 332.
 Cianatos, 330.
 Cianógeno, 327, 328.
 Cianuros, 327, 328.
 Cinabrio, 68, 197.
 Citral, 273.
 Citratos, 310.
 Clorato potásico, 59.
 Cloro, 46.
 Clorofila, 363.
 Cloroformo, 276.
 Cloroplatinato amónico, 239.
 Cloruro amónico, 91, 241.
 — de arsénico, 109.
 — de azufre, 67.
 — de boro, 113.
 — de cal, 151.
 — de carbono, 119.
 — de metilo, 274.
 — de nitrógeno, 85.
 — de silicio, 130.
 — platínico, 239.
 — potásico, 144.
 — sódico, 52, 144.
 Cloruros. (V. los metales respecti-
 vos.)
 Cloruros, 52.
 — de antimonio, 111.
 — de fósforo, 102.
 Cobaltita, 225.
 Cobalto, 224, 225.

- Cobre, 175, 179, 180.
 Cocaína, 359.
 Colágenos, 364.
 Colargol, 237.
 Coloides, 355.
 Colodión, 321.
 Colofonia, 272.
 Coloides, 133, 236.
 Combinaciones químicas, 4, 6.
 Comburente, 30.
 Combustión, 19 a 25, 36, 120, 126.
 Complejos metal-amónicos, 243.
 Componentes, 5.
 Composición centesimal, 15.
 Compuestos, 5, 8.
 — acíclicos, cíclicos, etc., 334.
 — azoicos, 344.
 — diazoicos, 334.
 — heterocíclicos, 353.
 Conchiolina, 365.
 Coniferina, 335.
 Conservación de los elementos, 9.
 — de los pesos, 3.
 Constitución de la materia, 17.
 Copelación, 202.
 Corindón, 212.
 Corriente secundaria, 184.
 Crémer tártaro, 308.
 Cresoles, 335.
 Creta, 123, 147.
 Criolita, 213.
 Crioscopia, 187.
 Cripto, 28, 84.
 Cristal, 152.
 — de roca, 131.
 Cristales, 153.
 — asociados, 163.
 — de Venus, 287.
 — enantiomorfos, 160.
 — gemelos, 163.
 — hemiédricos, 160.
 — holoédricos, 160.
 — meriédricos, 160.
 Cristalización, 164.
 Cristalografía, 154.
 Cromatos, 227.
 Cromita, 230.
 Cromo, 226.
 Cuaajo, 363.
 Cuantivalencia, 74, 76.
 Cuarzo, 131.
 Cuerpos cristalizados, 164.
 — simples: tabla, 14.
 Cuprita, 179.
 Curtido, 229, 349.

D

- Delleuescencia, 168.
 Descomposiciones químicas, 4.
 Densidades de gases, 88.
 Destilación del agua, 43.
 — seca, 81, 116.
 Dextrina, 317.
 Dextrosa, 311.
 Dializador, 133.
 Diamante, 115.
 Diasporo, 212.
 Diastasis, 318, 365.
 Dicromatos, 227.
 Difenilamina, 343.
 Difenilo, 270.
 Difenoles, 336.
 Dimetilxantina, 325.
 Dinaftoles, 337.
 Dinamitas, 293.
 Dinitrobenzol, 340.
 Disociación, 148, 185.
 Disolución de los gases, 121.
 Diyodamida, 86.
 Dodecanoico, 290.
 Dolomita, 123, 168.

E

- Ebonita, 272.
 Ecuaciones químicas, 13.
 Eflorescencia, 148.
 Ejes cristalográficos, 162.
 — de simetría, 155.
 Elastina, 364.
 Electrólisis, 180.
 Elementos, 8, 14, 249.
 Emulsina, 327, 365.
 Enantiomorfía, 160, 306.
 Encendedores, 240, 252.
 Engrudo de almidón, 317.
 Enzimas, 365.
 Eosina, 351.
 Epigénesis, 171.
 Epsomita, 168.
 Equilibrios químicos, 295.
 Equivalentes, 12, 141, 182.
 Eritrita, 291.
 Escayola, 151.
 Esencias, 271, 273, 331, 339.
 Esmaltita, 225.
 Esmeraldas, 213.
 Esmeril, 213.
 Espato flúor, 54.
 Espato pesado, 80.

Espinela, 213.
 Esponjina, 365.
 Estado naciente, 342.
 Estalactitas, 147.
 Estalagmitas, 147.
 Estannatos, 207.
 Estaño, 205.

Estearina, 294.
 Esteatita, 170.
 Estereoquimia, 303.
 Esteres, 278, 295.
 Estibamina, 111.
 Estibina, 112.
 Estricnina, 359.
 Estronciana, 149.
 Estroncio, 149.
 Etanal, 283.
 Etandioico, 301.
 Etanodiol, 291.
 Etanoico, 285.
 Etanol, 280.
 Eteno, 265.
 Éteres, 278, 279.
 Etilamina, 322.
 Etilbenceno, 269.
 Etileno, 264.
 Etino, 265.
 Extractos curtientes, 349.

F

Fayance, 215.
 Fécula, 316.
Fehling: licor, 309.
 Feldespatos, 134, 213.
 Fenantreno, 271.
 Fenatos, 335.
 Fenilamina, 341.
 Fenoles, 333.
 Penolftaleínas, 139, 350.
 Fermentación, 275, 286, 312.
 Fermentos solubles, 365.
 Ferricianuros, 329.
 Ferrocianuros, 329.
 Fibrina, 362.
 Fibroína, 365.
 Flogisto, 29.
 Flúor, 54.
 Fluoresceína, 350.
 Fluoruros, 54, 130.
 Forma cristalina, 153.
 Formalina, 283.
 Formiatos, 285.
 Formol, 283.
 Fórmulas químicas, 13, 75.

Fosfamina, 101.
 Fosfatos, 106, 157, 213.
 Fosfina, 101.
 Fosfitos, 104.
 Fosforita, 106.
 Fósforo amarillo, 99, 101, 167.
 Fotografía, 83, 203, 229.
 Fructosa, 313.
 Ftaleínas, 250.
 Fucsina, 343.
 Fuegos fatuos, 101.
 Fuerza contraelectromotriz, 183.
 — electromotriz, 183.
 Fulminatos, 331.
 Fundición, 221.
 Furfurano, 360.
 Fusión, 114.

G

Galena, 67, 199, 202.
 Ganga, 209.
 Gas Blau, 128.
 — de aceite, 128.
 — de agua, 128.
 — de aire, 128.
 — de los pantanos, 260.
 — mixto, 128.
 — pobre, 128.
 Gases nobles, 28, 84.
 Gasógenos, 128.
 Gasolina, 264.
 Gelatina, 364.
 Geles, 237.
 Glicerina, 291.
 Glicol, 291.
 Glucosa, 311.
 Glucosatos, 311.
 Glucósidos, 327.
 Gluten, 316, 363.
 Gomas, 322.
 — bicromatadas, 229.
 Grafito, 115, 118.
 Granates, 135, 213.
 Grasas, 291, 293.
 Gredas, 214.
 Gres, 215.
 Gris de zinc, 173.
 Grisú, 260.
 Grupos funcionales, 282.

H

Halógenos, 57.
 Hausmanita, 231.

Heflo, 28, 37, 84, 254.
 Hematites, 219.
 Hemicedria, 160.
 Hemimorfía, 161.
 Hemocianina, 363.
 Hemoglobina, 362.
 Heptadecanoico, 290.
 Hexadecanoico, 290.
 Hexanohexol, 291.
 Hidrácidos, 53, 57.
 Hidrargillita, 212.
 Hidratos. (V. los metales respectivos).
 Hidratos de carbono, 311.
 Hidrazonas, 332.
 Hidrocarburos, 259, 264.
 — derivados halogenados, 274.
 Hidrogenión, 190.
 Hidrógeno, 34 a 37.
 Hidrólisis, 191.
 Hidroquinona, 336, 337.
 Hidrosulfitos, 83, 84.
 Hidrotimetría, 300.
 Hidróxidos. (V. los metales respectivos).
 Hidroxilión, 190.
 Hidruro de boro, 113.
 Hielo seco, 122.
 Hierro, 172, 216, 230.
 Hipocloritos, 60, 61, 151.
 Hipofosfitos, 104.
 Hiposulfito sódico, 83, 165.
 Hipótesis atómica, 18.
 Hojalata, 205, 216.
 Hollín, 117.
 Hornblendas, 135.
 Hullas, 262.

I

Imidas, 332.
 Iminas, 332.
 Indicán, 356.
 Índigo, 356.
 Índol, 357.
 Inflamación, 100.
 Inversión del azúcar, 315.
 Iones, 181.
 Ionio, 256.
 Iridio, 240.
 Isocianatos, 330.
 Isodimorfismo, 168.
 Isomería, 273, 303, 306.
 Isomorfía, 163.
 Isonitrilos, 326.

Isopreno, 272.
 Isotopía, 256.

J

Jabón de saastre, 170.
 — de vidrieros, 234.
 Jabones, 291, 299.
 Jaspe, 132.

K

Kekule: benceno, 267.
 Kieselguhr, 132.
 Kieserita, 168.

L

Laca, 214.
 Lactosa, 316, 363.
 Lana filosófica, 172.
 Latón, 179.
Lavoisier: 3, 29, 44.
 Leche, 363.
 Legumina, 363.
 Lejía de hipoclorito, 61.
 Levaduras, 275.
 Licor cuproamoniacal, 320.
 — de Fehling, 309.
 — de Schweitzer, 320.
 Lignito, 262.
 Limonita, 219.
 Lino, 319.
 Lipasa, 365.
 Liquidación de los gases, 121.
 Litargirio, 198.
 Litio, 147.
 Litopón, 174.
 Litidinas, 355.

Li

Llama, 22, 29, 33, 39, 146, 246, 248.

M

Maclas, 163.
 Madera, 320.
 Magnesla, 169.
 Magnesio, 166.
 Magnesita, 123, 168.
 Magnetita, 219.
 Malaquita, 179.
 Malta, 318.
 Maltosa, 319.
 Manganatos, 231.

Manganeso, 230.
 Manita, 291.
 Mañecas, 293.
 Margas, 214.
 Mármol, 123, 147.
 Mascot, 198.
 Masillas, 295.
 Mayólica, 215.
 Melazas, 314.
Mendeleef: 250.
 Mentol, 351.
 Mentona, 351.
 Mercurio, 194.
 Metaantimonitos, 112.
 Metahidrato de bismuto, 208.
 Metal blanco, 179.
 Metales, 136, 249.
 Metaloides, 249.
 Metanal, 283.
 Metandiolo, 301.
 Metano, 260, 333.
 Metanoico, 285.
 Metanol, 280.
 Metanonitrilo, 326.
 Metilación, 325.
 Metilamina, 322.
 Metilfenoles, 335.
 Mezclas, 6.
 — explosivas, 30, 97.
 Micas, 135, 213.
 Minio, 198.
 Molécula-gramo, 90.
 Moléculas, 18.
 Monedas, 179, 200, 224, 234.
 Mordiente, 214.
 Morfina, 359.
 Moscovita, 135.

N

Naftalina, 270.
 Naftilaminas, 343.
 Naftoles, 337.
 Negro animal, 117.
 — de humo, 117.
 Neo, 28, 84.
 Neutralización, 139.
 Nicotina, 359.
 Níquel, 223.
 Nitrato de urea, 324.
 Nitratos, 97.
 — (V. los metales respectivos.)
 Nitrilos, 325.
 Nitritos, 95.
 Nitro, 97.

Nitrobencina, 339.
 Nitrobenzol, 339.
 Nitrocelulosa, 321.
 Nitrógeno, 28, 84.
 Nitroglicerina, 292.
 Nítruros, 113, 131, 167.
 Nomenclatura, 57, 59, 63.
 Número atómico, 252.
 — de coordinación, 243.
 Números proporcionales, 12.

O

Ocre, 213.
 Octodecanoico, 290.
 Oleína, 294.
 Oligisto, 219.
 Olivino, 135, 171.
 Orcina, 336.
 Orquilla, 336.
 Oro, 234.
 Oropimente, 109.
 Ortofosfatos, 105.
 Osmio, 240.
 Oxácidos, 57.
 Oxalatos, 302.
 Oxidácidos, 306.
 Oxidocloruro de fósforo, 102.
 Oxido. (V. los metales respectivos.)
 — de aluminio, 209.
 — de bismuto, 208.
 — de carbono, 125.
 — de etilo, 278.
 — de mercurio, 27.
 Oxidos de antimonio, 112.
 — de cobre, 11, 176, 178.
 — de nitrógeno, 93.
 Oxígeno, 24, 25, 38.
 Oxihemocianina, 363.
 Oxihemoglobina, 362.
 Oxilita, 144.
 Oximas, 332.
 Ozono, 40.

P

Paladio, 240.
 Palmitina, 294.
 Pan, 275.
 Papel, 319.
 — de tornasol, 57.
 Papeles fotográficos, 205.
 Par voltaico, 173.
 Parafina, 264.
 Parámetros en los cristales, 162.
 Pasta blanca, 318.

Pátina, 175.
 Pedernal, 132.
 Pentanolco, 290.
 Pepsina, 361, 365.
 Péptidos, 366.
 Peptonas, 361, 366.
 Percloratos, 62.
 Pergamino, 320.
 Permanganato potásico, 232.
 Permutitas, 135.
 Peróxido de bario, 149.
 — de cloro, 60.
 — de hidrógeno, 44.
 Peso atómico, 13.
 — molecular, 15, 88, 188.
 Pesos de combinación, 10.
 Petróleo, 264.
 Pez griega, 272.
 Pico de estaño, 208.
 Picolinas, 354.
 Piedra caliza, 147.
 — de chispa, 132.
 — de choque, 132.
 — filosofal, 107.
 — imán, 219.
 — infernal, 98, 200.
 — litográfica, 214.
 Pirazol, 355.
 Pirazolina, 355.
 Pirazolona, 355.
 Piridina, 353.
 Piritas, 67, 179, 219.
 Pirocatequina, 336.
 Pirogalol, 336.
 Pirolusita, 231, 234.
 Pirona, 360.
 Pitrol, 355.
 Plata, 200.
 Plateado, 202, 283, 311.
 Platino, 238.
 Platinsol, 237.
 Pléyades de elementos, 256.
 Plombagina, 116.
 Plomo, 197.
 Polimería, 273.
 Polimorfía, 163.
 Polipéptidos, 366.
 Polonio, 254.
 Pólvora de caza, 97.
 — fotográfica, 167, 210.
 Porcelana, 215.
 Potasa, 137, 144.
 Potasio, 136.
 Potencia eléctrica, 184.
 Precipitaciones, 192.

Presión osmótica, 188.
 Presura, 363.
 Propandiolco, 301.
 Propanoico, 290.
 Propanol, 280.
 Propanoólicos, 306.
 Propanotriol, 291.
 Propiedades aditivas, 5.
 Proporciones constantes, 5.
 — definidas, 5.
 — múltiples, 10.
 Proteidos, 365.
 Proteínas, 360.
 Prusiatos, 329, 330.
 Ptilina: véase Tialina.
 Púrpura de Cassius, 235.

Q

Queratina, 364.
 Química biológica, 259.
 Quinina, 358.
 Quinoleína, 355.
 Quinonas, 337.

R

Radiactividad, 253.
 Radicales, 75.
 Radio, 253.
 Radon, 254.
Ramsay: 29, 85, 354.
Rayleigh: 29, 85.
 Reacciones, 1, 41, 44, 71, 87, 139.
 Rejalgar, 109.
 Resorcina, 336.
 Rodio, 240.
 Ron, 314.
 Rosanilina, 343.
 Rubí, 213.
 Rubidio, 147.
 Rutenio, 240.

S

Sacaratos, 314.
 Sacarina, 344.
 Sacarosa, 313.
 Sal amarga, 168.
 — común, 52, 144.
 — de Calatayud, 168.
 — de fósforo, 106, 249.
 — de Glauber, 144.
 — de Seignette, 308.
 — de la Higuera, 168.

Sal fumante, 49 a 51.
 — gema, 52.
 — sosa, 145.
 Sales, 56, 72, 79, 169.
 — amónicas, 87.
 — de antimonio, 112.
 Saligenina, 347.
 Salitre, 97.
 Salol, 347.
 Sangre: albúminas, 362.
 Saponificación, 295.
 Saturnismo, 198.
 Schonita, 168.
 Sebos, 293.
 Seda artificial, 321.
 Selenio, 84.
 Sensibilidad de un reactivo, 193.
 Serpentina, 170.
 Seudomorfia, 164.
 Siderita, 219.
 Sidra, 313.
 Sílex, 132.
 Silicatos, 133, 134, 170, 213.
 Sílice, 131.
 Silicio, 129.
 Siliciuro de hidrógeno, 130.
 Síntesis, 9, 332.
 — química orgánica, 332.
 Sistema periódico, 250.
 Sistemas cristalinos, 154.
 Smittsonita, 175.
 Sodio, 136.
 Soldadura, 241.
 Soles, 237.
 Soluciones coloidales, 236.
 — normales, 142.
 Soplete, 39, 40, 245.
 Sosa, 137, 145.
 Sublimación, 108.
 Sublimado corrosivo, 196.
 Sustancias amorfas, 153.
 — compuestas, 8.
 — cristalinas, 153.
 — elementales, 8, 14.
 — simples, 8.
 Substituciones metálicas, 188.
 Succinatos, 301.
 Sulfato de quinina, 359.
 Sulfatos, 79, 80. (V. también los metales respectivos.)
 Sulfitos, 71, 144.
 Sulfoarsenuro de hierro, 109.
 Sulfocianatos, 330.
 Sulfocianuros, 331.
 Sulfuro de antimonio, 112.

Sulfuro de boro, 113.
 — de carbono, 119, 129.
 — de fósforo, 102.
 — de silicio, 131.
 — ferroso, 3 a 7, 15, 16.
 Sulfuros. (V. los metales respectivos.)
 Sulfuros de arsénico, 109.
 — de bario y de estroncio, 151.
 — de cobre, 67, 178.
 — de fósforo, 102.
 — naturales, 67.
 Superfosfato, 106.

T

Talco, 170.
 Taninos, 348.
 Tártaro, 308.
 Tartratos, 308.
 Telurio, 84.
 Tensión de disociación, 148.
 — electrolítica, 173.
 Teobromina, 325.
 Termita, 211.
 Terpanol, 351.
 Terpanona, 351.
 Terpenos, 271.
 Tetartoedria, 160.
 Tialina, 319, 365.
 Tierra cocida, 216.
 — de Colonia, 262.
 — sombra, 262.
 Timol, 336.
 Tintas, 225, 348, 349.
 Tintura de tornasol, 56.
 — de violetas, 56.
 — de yodo, 55.
 Tiofeno, 360.
 Tiosulfato sódico, 83.
 Tirosina, 364.
 Tolueno, 269.
 Toluidinas, 343.
 Tonometría, 188.
 Topacio, 131, 213.
 Torio, 256.
 Tornasol, 57.
 Transformaciones químicas, 1, 3.
 Tremolita, 171.
 Tricloruro de arsénico, 109.
 — de boro, 113.
 Trifenilmetano, 270.
 Trifenol, 336.
 Trimetilamina, 322.
 Trimetilxantina, 325.
 Trinitrofenol, 340.

Trióxido de antimonio, 112.
 — de arsénico, 109.
 Triptasa, 365.
 Turba, 261.
 Turmalinas, 213.
 Turquesa oriental, 213.

U

Ultramicroscopio, 236.
 Uranio, 255.
 Urea, 323.
 Ureidos, 324.

V

Valencias, 75.
 Vaselina, 264.
 Velocidad de reacción, 295.
 Verde de montaña, 179.
 — de Scheele, 110.
 Vidrio, 152.
 — soluble, 133.
 Vinagre, 286.
 Vino, 276, 313.
 Vitriolo, 80, 178.
 Volumetría, 143.
 Vulcanización, 272.

W

Wohler, urea, 332.

X

Xantina, 324.
 Xantoproteína: reacción, 361.
 Xenó, 28, 84.
 Xilenos, 269.

Y

Yeso, 80, 151.
 Yodo, 54.
 Yodoformo, 276.
 Yoduro de almidón, 317.
 — potásico, 54, 144.
 Yoduros, 54.
 — de mercurio, 10, 11, 16, 54.
 — de nitrógeno, 85.

Z

Zafiro, 213.
 Zimasa, 312.
 Zinc, 171.
 Zinc-etilo, 332.

ÍNDICE ANALÍTICO

Págs.

CAPÍTULO PRIMERO. — *Las reacciones químicas.*

§ 1. — Objeto de la Química	1
§ 2. — Conservación de los pesos	3
§ 3. — Proporciones definidas	5
§ 4. — Substancias simples y compuestas	8
§ 5. — Proporciones múltiples y pesos de combinación.	10
§ 6. — Fórmulas y ecuaciones químicas	13

CAP. II. — *El aire.*

§ 7. — Combustiones en el aire	19
§ 8. — Composición del aire	24
§ 9. — Las llamas	29

CAP. III. — *El agua.*

§ 10. — El hidrógeno	34
§ 11. — El oxígeno	38
§ 12. — Compuestos de oxígeno e hidrógeno.....	40

CAP. IV. — *Los metaloides.*

§ 13. — El cloro	46
§ 14. — Acido clorhídrico	49
§ 15. — Halógenos	53
§ 16. — Acidos y anhídridos	56
§ 17. — Oxácidos del cloro	59
§ 18. — El azufre	64
§ 19. — Acido sulfhídrico	68
§ 20. — Anhídrido sulfuroso	71
§ 21. — Cuantivalencia	74
§ 22. — Acido sulfúrico.....	77
§ 23. — Nitrógeno y amoniaco	84
§ 24. — Densidades de gases	88
§ 25. — Acido nítrico	92
§ 26. — Fósforo	99
§ 27. — Ácidos del fósforo	103
§ 28. — Arsénico, antimonio, boro	108
§ 29. — Carbono	114
§ 30. — Productos de la combustión del carbón.....	120
§ 31. — Calor de combustión	126
§ 32. — Silicio	129

CAP. V. — *Los metales.*

§ 33. — Potasio y sodio	136
§ 34. — Bases	138
§ 35. — Compuestos del sodio y del potasio	143
§ 36. — Calcio	147
§ 37. — Cristales	153
§ 38. — Magnesio	166
§ 39. — Zinc	171
§ 40. — Cobre	175
§ 41. — Electrólisis	180
§ 42. — Disociación electrolítica	185
§ 43. — Hidrólisis. Precipitaciones	191
§ 44. — Mercurio	194
§ 45. — Plomo	197
§ 46. — Plata	200
§ 47. — Estaño. Bismuto	205
§ 48. — Aluminio	209
§ 49. — Hierro	216
§ 50. — Níquel y cobalto	223
§ 51. — Cromo	226
§ 52. — Manganeso	230
§ 53. — Oro	234
§ 54. — Platino. Amonio	238
§ 55. — Ensayos por la vía seca	244
§ 56. — Clasificación de los elementos	249

CAP. VI. — *Combinaciones del carbono.*

§ 57. — Química orgánica	258
§ 58. — Hidrocarburos saturados	259
§ 59. — Hidrocarburos no saturados	264
§ 60. — Alcoholes	275
§ 61. — Aldehidos y ácidos	283
§ 62. — Grasas y jabones	291
§ 63. — Ácidos de función múltiple y de función mixta.	301
§ 64. — Azúcares	311
§ 65. — Almidón. Celulosa	316
§ 66. — Aminas. Amidas. Nitrilos	322
§ 67. — Derivados del ácido cianhídrico	328
§ 68. — Fenoles	333
§ 69. — Derivados nitrogenados del benceno	339
§ 70. — Alcoholes, aldehidos y ácidos bencénicos	345
§ 71. — Compuestos heterocíclicos	353
§ 72. — Sustancias albuminoideas	360

ÍNDICE ALFABÉTICO	367
-------------------------	-----

EDITORIAL GUSTAVO GILI, S. A.

Calle de Enrique Granados, 45. — BARCELONA

Compendio de Física y Química, por J. KLEIBER y el Dr. J. ESTALELLA.

4.^a ed. Un vol. de 406 págs., de 20×13 cms., con 381 grabados y una lámina en color.

Elementos de Química, por el profesor G. OSTWALD.

3.^a ed. Un vol. de 464 págs., de 20×13 cms., con 76 grabados.

La Escuela de Química, por el profesor G. OSTWALD.

Un volumen de 556 págs., de 20×13 cms., con 74 grabados.

Química popular, por el Dr. R. MEYER. Un volumen de 304 págs., de 20×13 cms., con grabados.

Tratado de Química, para los cursos de las Escuelas técnicas superiores y para los de ampliación, por el Dr. W. MECKLENBURG. Un vol. de 752 págs., de $23 \frac{1}{2} \times 15$ cms., con 102 grabados y una tabla de espectros.

Curso de Química industrial, por F. H. THORP. Un volumen de 712 págs., de $23 \frac{1}{2} \times 15$ cms., con 137 grabados.

Ciencia recreativa. *Enigmas y problemas, observaciones y experimentos, trabajos de habilidad y paciencia*, por el Dr. J. ESTALELLA. 3.^a ed. Un volumen de 518 págs., de 23×15 cms., con 882 grabados.

Manual del ingeniero químico. *Enciclopedia teórico-práctica del director de industrias químicas*, compilada por la ACADEMIA «HÜTTE», E. V., de Berlín. Un vol. de 20×13 cms., con 1080 páginas, 535 grabados y numerosas tablas.

Tratado de Química analítica aplicada. *Métodos y normas para el examen químico de los principales productos industriales y alimenticios*, por el profesor V. VILLAVECCHIA, director de los laboratorios químicos de las Aduanas de Italia, con la colaboración de los Dres. G. FABRIS, A. BIANCHI, G. ARMANI, G. ROSSI, G. SILVESTRI, G. BOSCO, R. BELASIO, F. BARBONI y A. CAPPELLI. 2.^a tirada. Dos volúmenes de 25×16 cms., con 1382 págs., 163 grabados y 120 tablas.

Tratado de análisis químico, cualitativo y cuantitativo,

por el profesor Dr. A. CLASSEN, director de los Laboratorios de la Escuela Superior de Aquisgrán. Traducción de la 7.^a ed. alemana. Un vol. de 806 págs., de $23 \frac{1}{2} \times 15$ cms., con 57 grabados.

Elementos de Ciencias Físicas y Naturales, por el doctor

E. FONTSERÉ. 5.^a edición. Un vol. de 294 págs., de 20×14 cms., con 774 grabados y 270 temas para constatar verbalmente o por escrito, y un léxico de palabras técnicas.

Curso de Zoología, por el profesor Dr. O. SCHMEIL. Un volumen de 544 páginas, de 23×15 cms., con 1141 grabados y 44 láminas.

Curso de Botánica, por el profesor Dr. O. SCHMEIL. Un volumen de 482 páginas, de 23×15 cms., con 1064 grabados y 37 láminas.

Tratado popular de Física, por los Dres. KLEIBER y KARSTEN. 7.^a ed. Un volumen de 590 págs., de 20×13 cms., con 540 grabados y una lámina en color.

Tratado de Física, por O. MURANI, profesor del Real Instituto Técnico de Milán. Dos volúmenes de $23 \frac{1}{2} \times 15$ cms.

TOMO I: Mecánica. Acústica. Termología. 694 páginas, con 592 grabados.

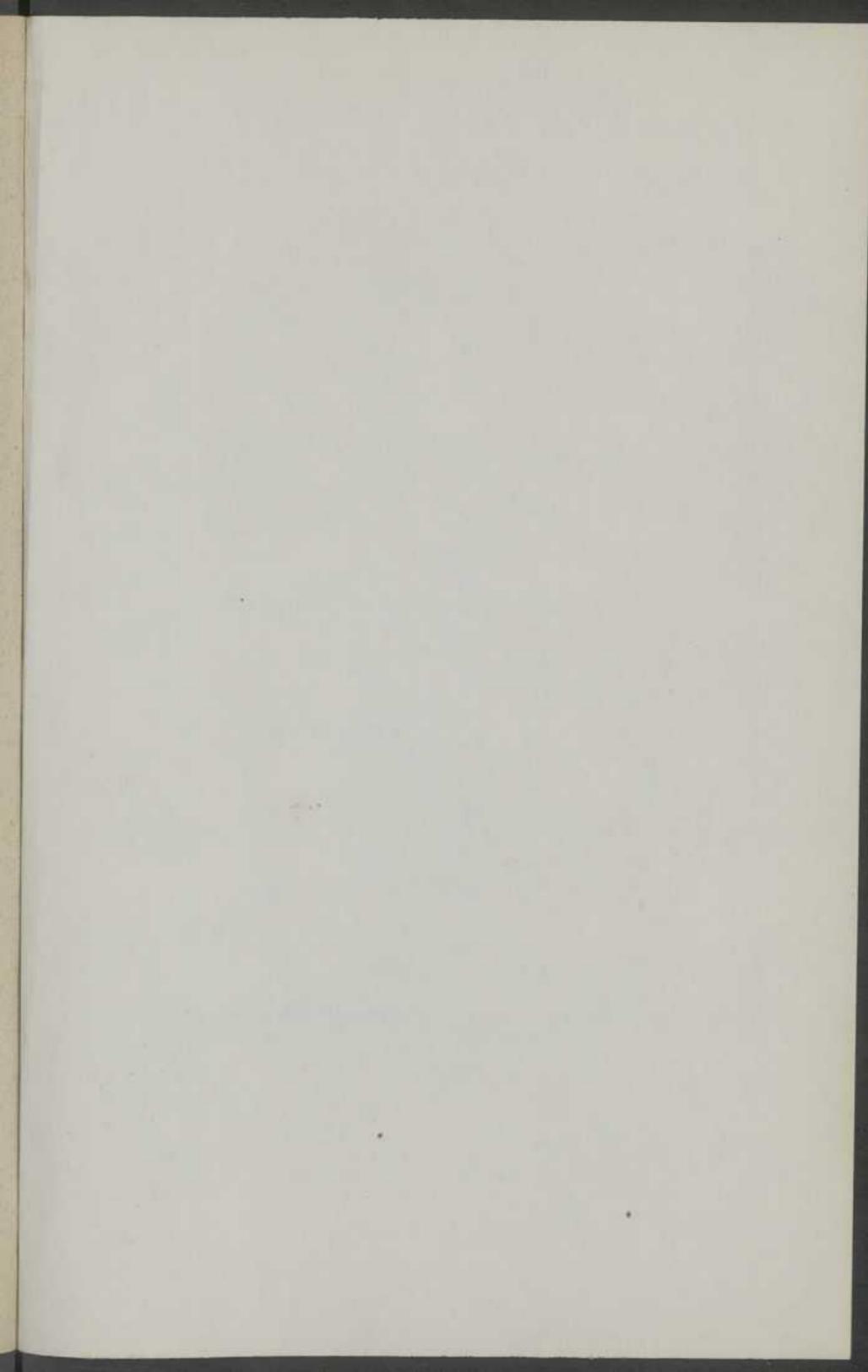
TOMO II: Óptica. Electricidad. 904 págs., con 803 grabados.

Física moderna. *Exposición sintética, al alcance de todos, de las últimas conquistas de la Física contemporánea,* por el Dr. C. CASTELFRANCHI. Un vol. de 980 págs., de 25×16 cms., con 210 grabados.

Problemas de Física. *Colección que contiene los del «Tratado popular de Física» de Kleiber-Karsten y las tablas empleadas en su resolución,* por el Dr. J. ESTALELLA, catedrático de Física. Un vol. de 204 págs., de $19 \times 12 \frac{1}{2}$ cms., con 43 grabados.

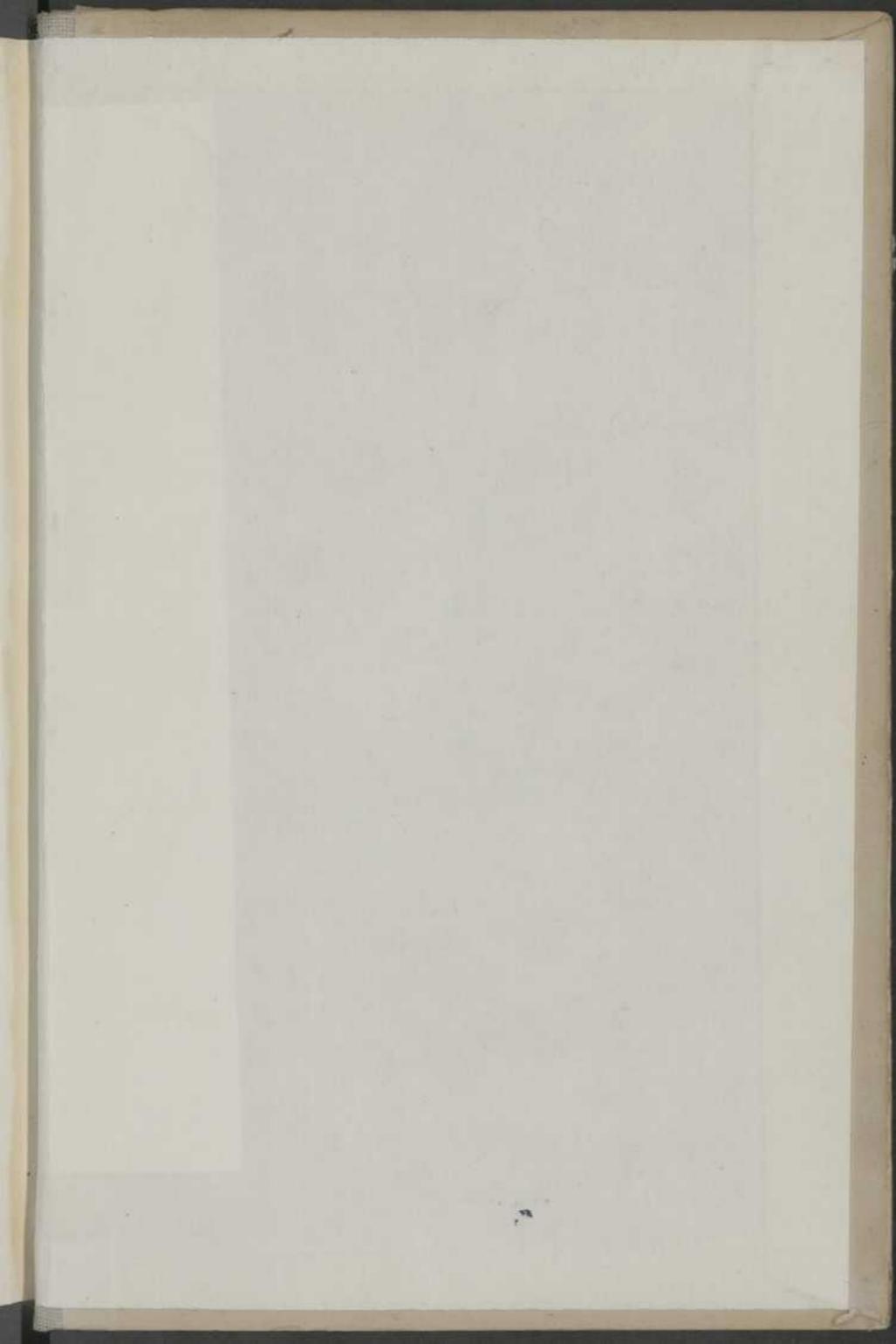
Prácticas de Física. *Iniciación en el estudio experimental de la Física,* por el Dr. J. ESTALELLA, catedrático de Física. 2.^a ed. Un vol. de 150 págs., de $19 \times 12 \frac{1}{2}$ cms., con 26 grabados.

El catálogo general de la casa Gustavo Gili se remite gratis a quien lo solicite.



[Faint, illegible title text]

[Faint, illegible text]



★ EDITORIAL ★
S. A.

1870
 1871
 1872
 1873
 1874
 1875
 1876
 1877
 1878
 1879
 1880
 1881
 1882
 1883
 1884
 1885
 1886
 1887
 1888
 1889
 1890
 1891
 1892
 1893
 1894
 1895
 1896
 1897
 1898
 1899
 1900

ESTALELLA

CURSO DE QUÍMICA

1870
 1871
 1872
 1873
 1874
 1875
 1876
 1877
 1878
 1879
 1880
 1881
 1882
 1883
 1884
 1885
 1886
 1887
 1888
 1889
 1890
 1891
 1892
 1893
 1894
 1895
 1896
 1897
 1898
 1899
 1900

21311