ELEMENTOS

DE

QUÍMICA GENERAL Y DESCRIPTIVA

OBRA

DEDICADA Á LOS ALUMNOS DE 2.ª ENSEÑANZA,

ESCUELAS NORMALES, ETC., ETC.

POR EL

DR. D. LUIS BERMEJO VIDA

CATEDRÁTICO NUMERARIO DE QUÍMICA GENERAL

Y PROFESOR DE ANÁLISIS QUÍMICO

DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

Ilustrada con 88 grabados

VALENCIA 1909

PUBUL Y MORALES, EDITORES

AVELLANAS, 7

L. BERMEJO

ELEMENTOS DE QUÍMICA

L. BERMEJO

ELEMENTOS DE QUÍMICA

Pubul y Morales-Editores

de Guadalajara

ELEMENTOS

DE

QUÍMICA GENERAL Y DESCRIPTIVA

ELEMENTOS

DE

QUÍMICA GENERAL Y DESCRIPTIVA

OBRA

DEDICADA Á LOS ALUMNOS DE 2.ª ENSEÑANZA,

ESCUELAS NORMALES, ETC., ETC.

POR EL

DR. D. LUIS BERMEJO VIDA

CATEDRÁTICO NUMERARIO DE QUÍMICA GENERAL

Y PROFESOR DE ANÁLISIS QUÍMICO

DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

Ilustrada con 88 grabados

VALENCIA 1909

PUBUL Y MORALES, EDITORES

AVELLANAS, 7

TIPOGRAFÍA MODERNA, Á CARGO DE MIGUEL GIMENO—AVELLANAS, 11—VALENCIA

PRÓLOGO

Escrito mi «Tratado elemental de química general y aplicada», con el buen deseo de encerrar en las páginas de un libro la química que se cursa en las Universidades, Escuelas especiales, etc., y la que necesitan determinadas personas para consultar con rapidez en el ejercicio de su carrera la aplicación, reconocimiento, preparación y caracteres más importantes de un cuerpo, nació en mí la idea de condensar con forma clara y sencilla, en el presente volumen, los conocimientos que conceptúo propios de un curso elemental de química. A cumplir estas condiciones tienden mis propósitos, habiendo para ello procurado seleccionar los asuntos de verdadera importancia y más indispensables, prescindiendo de exponer datos y cuestiones que no son pertinentes en libros de este género, á fin de que el ancho campo de dicha ciencia pueda ampliarse más tarde en el sentido que corresponda, según la aplicación que el alumno que empieza sus estudios quiera dar á éstos.

Los progresos realizados en la química, indudablemente más rápidos y notables que en otra ciencia, exigen que se

cambien, con los años, los derroteros de la enseñanza, para amoldar así la exposición de las ideas á las doctrinas que van en sus dominios apareciendo. Esto justifica que haga mención en la parte general del libro de ciertos asuntos que no figuraban antes en los programas elementales de la 2.ª enseñanza, para cuyo desarrollo y estudio he dedicado preferente atención al escribirlo.

El hecho de ser esencialmente práctica esta asignatura, requiere el detenido examen que en la obra se hace de ciertas operaciones, ilustrado siempre con los últimos modelos de aparatos, así como aquellas nociones breves, pero claras, de una parte verdaderamente útil de la química, cual es la analítica.

Dividida la ciencia química en mineral y orgánica por casi todos los tratadistas nacionales y extranjeros, admito en su desarrollo los citados grupos más como medida didáctica y oficial en la enseñanza que como científica. En ambas partes, el curso que exponemos es puramente descriptivo, analizando primeramente las clasificaciones adoptadas en el estudio de las especies individualmente comprendidas.

Poco partidario, en química orgánica sobre todo, de exigir el conocimiento de muchas substancias, me limito á dar importancia á los tipos de cuerpos más notables, ya desde el punto de vista teórico, ya desde el práctico, evitando á los alumnos el cansancio consiguiente.

La presente obra que hoy ofrezco al público, ha sido editada por los Sres. Pubul y Morales, editores de mi «Tratado elemental de química general y aplicada» al principio citado. En su trabajo han puesto especial empeño para contribuir por su parte á difundir en nuestra patria y en aquellos países que hablan el mismo idioma, los progresos de una ciencia á cuya enseñanza me dedico desde hace algunos años, y cuya fecundidad en aplicaciones es fuente inagotable de riqueza para el mejoramiento de la vida de los pueblos. Si con los

relevantes servicios prestados por los citados editores, mi experiencia personal, los sabios consejos y enseñanzas recibidas durante mi carrera y los muchos datos recogidos en revistas y tratados científicos, todo puesto á contribución en la presente obra, consigo que mis comprofesores vean en mi libro un medio fácil para obtener el efecto útil en la misión que les está encomendada, habré realizado mis aspiraciones.

Luis Bermejo

Valencia 1.º de Septiembre de 1908.

ELEMENTOS

DE

Química general y descriptiva

PARTE PRIMERA

NOCIONES DE QUÍMICA GENERAL

CAPÍTULO PRIMERO

Preliminares.—La combinación y sus leyes

La materia y la energía.—La *materia* y la *energía* no pueden ser definidas con exactitud, por el carácter de prioridad que sus conceptos tienen sobre todos los demás dentro del orden físico.

El concepto claro de materia se adquiere por sus propiedades generales: *extensión*, *impenetrabilidad* é *inercia*. En el espacio infinito é ilimitado podemos considerar la parte ocupada por un cuerpo, determinando así su extensión ó porción limitada de espacio indefinido; del mismo modo, pensando en la unidad y continuidad de la materia, es lícito imaginar limitada una parte de ella para tener idea del *cuerpo*.

La energía puede definirse diciendo que es *la capacidad ó potencia que poseen los cuerpos para producir un trabajo.* Unas veces la consideramos como almacenada en el cuerpo, sin producir movimiento alguno, pero en condiciones de tener lugar cuando ciertas causas lo motiven; otras, en cambio, nos

la representamos bajo la forma de movimiento, y por lo tanto capaz de producir un cierto trabajo. Estas dos maneras de ser de la energía son transformables y se denominan energía *potencial* ó *disponible* y energía *actual* ó *cinética*.

La materia condicionada por la energía forma los cuerpos.

La materia y la energía son transformables, pero indestructibles. Si provocamos diversas reacciones en espacios cerrados, se puede observar que en nada influyen respecto al peso del sistema total que permanece invariable. Este hecho, conocido y demostrado por Lavoissier hacia fines del siglo XVIII, fué generalizado con el título de *principio de la conservación de la materia*, y que podemos enunciar diciendo: *La masa total de los cuerpos en presencia permanece invariable, cualesquiera que sean los cambios que experimenten en sus clases de mecánicos, físicos y químicos.*

En cuanto á la energía, diremos que se transforma y manifiesta en distintas formas (calorífica, lumínica, eléctrica, etcétera), dependiendo el resultado del modo de disponer la experiencia. Cuando en un vaso se coloca ácido sulfúrico diluído é introduce una lámina de zinc, se observa que la temperatura sube al tener lugar una reacción de las que más adelante llamaremos exotérmicas (transformación de la energía química en calor). Si en el mismo vaso se introduce una lámina de cobre sin que toque á la de zinc, el fenómeno térmico sigue manifestándose; no así cuando se establece la comunicación entre ambas láminas por medio de un hilo metálico, pues en este caso el calor puede hasta dejar de hacerse sensible, siendo, en cambio, fácil demostrar el paso de una corriente eléctrica por el citado hilo (transformación de la energía química en electricidad). La *indestructibilidad de la energía* se enuncia en un principio análogo al citado para la materia, pero no se presta á una demostración tan matemática como éste, por la razón de que una manera de ser de la energía no se transforma totalmente en otra.

Fenómeno físico, alotrópico y químico.—Todo cambio ó alteración que experimenta un cuerpo, se conoce en las ciencias físicas con el nombre de *fenómeno*. La evaporación del agua, la imantación de una barra de hierro por el paso de una corriente eléctrica, la combustión del azufre, son ejemplos de fenómenos. Todos obedecen á una causa, por ser inerte la materia para que por sí misma pueda modificarse, y esta causa, ya lo hemos dicho, es la energía.

Cuando el azufre se quema es digno de estudio, no sólo el

cuerpo simple y el anhidrido sulfuroso que resulta en la combustión, sino también el número de calorías que se producen al unirse el oxígeno con el azufre para formar el compuesto citado.

Los fenómenos se clasifican en *físicos*, *alotrópicos* y *químicos*.

Los fenómenos *físicos*, al verificarse, producen una variación de energía, permaneciendo la materia sin experimentar cambio alguno; así, cuando calentamos un hilo de cobre se dilata, hay un cambio en la densidad del cuerpo, pasajero, pues al volver á su temperatura inicial deja de presentarse este hecho. A este fenómeno y á otros muchos de igual categoría se les llamó *reversibles* por su carácter, aun cuando no se puede tomar la *reversibilidad* como prueba diferencial del fenómeno físico con respecto á los demás.

Los cambios *alotrópicos* que presentan algunos cuerpos no determinan alteración substancial alguna, pero se presentan caracterizados por propiedades especiales. El fósforo ordinario, fusible á 44°, soluble en el sulfuro de carbono, fosforescente, fácilmente inflamable y muy venenoso, se convierte, sometido á una temperatura comprendida entre los 230 y 260 grados y en atmósfera inerte, en una masa de color rojo ladrillo, inofensiva, insoluble en el sulfuro de carbono y no fosforescente. Este antagonismo de propiedades presentado por el fósforo en sus dos estados alotrópicos puede desaparecer por el calor que lo engendró, como en el ejemplo anterior, estando constituídos el fósforo ordinario y el rojo por idéntica clase de materia. El grupo de fenómenos que se considera representa el tránsito entre los de orden físico y los químicos, quedando así establecida la continuidad de unos y otros.

En los fenómenos *químicos* existe variación de la energía y transformación de la materia. Cuando se calienta mercurio en contacto del aire, llega un momento en que, uniéndose el oxígeno con el metal, producen un cuerpo nuevo, el óxido mercúrico, de propiedades muy diferentes á las que presentan el mercurio y el oxígeno por separado. La estabilidad del compuesto obtenido es grande en este caso para que, cesando las causas que lo produjeron, se descomponga y no persista la transformación material. Este ejemplo nos dice que, en general, los fenómenos químicos no son reversibles aunque haya algunos que trataremos oportunamente y que lo son, por lo cual, no es posible por aquel carácter diferenciar de un modo absoluto los fenómenos físicos de los químicos. En cuanto á los fenómenos alotrópicos y físicos, tampoco la re-

versibilidad los distingue, por ocurrir casos como los de sobrefusión y sobresaturación, en los que la estabilidad del fenómeno físico, dentro de ciertos límites, sólo se rompe por la presencia de una partícula sólida de la misma substancia.

Especie química.—Existen cuerpos dotados de individualidad propia, de los que no es posible extraer materiales heterogéneos y cuyas propiedades son las mismas en todas sus partes. La reunión de estos cuerpos origina otros, de los cuales pueden aislarse por medios sencillos los primeros. El *granito* está formado de *cuarzo*, *feldespato* y *mica* en proporciones variables según los casos y fáciles de obtener separadamente. La mica, que se aisla por exfoliación, se presenta brillante; el cuarzo, formando prismas exagonales (bipirámides) transparentes y muy duros, y el feldespato con un aspecto cristalino diferente. Por las proporciones variables en que entran estos materiales, dando origen á las distintas muestras de granito que la naturaleza nos presenta, la roca así llamada no tiene una representación química fija que pueda formularse. Los cuerpos separados de ella y en general de toda substancia heterogénea y que de por sí conservan la individualidad propia, siendo capaces de ser representados con una fórmula química ó un símbolo, se llaman *principios inmediatos* y también *especies químicas*.

La especie química, de no tener existencia real los cuerpos isómeros y polímeros, quedaría caracterizada por la composición química constante; pero como aquéllos existen, los cuerpos de composición fija han de cumplir con otras condiciones necesarias para que sean considerados como tales principios inmediatos y que son: la condición de cristalizar en las mismas circunstancias, en el mismo sistema y forma, en el caso de ser la especie susceptible de adoptar estado cristalino; la de tener un punto fijo de fusión y volatilización en idénticas condiciones de presión; una densidad invariable y un coeficiente de solubilidad también constante para cada disolvente, en cantidad fija y á temperatura también determinada.

Todas estas constantes son aprovechables con ventaja cuando de practicar el análisis inmediato se trata. El índice de refracción, el poder rotatorio de las substancias que lo poseen y la conductibilidad eléctrica, son también datos fijos que ayudan poderosamente en cada caso á concretar la naturaleza del cuerpo puro.

Cuerpos simples y compuestos.—El *cuerpo simple*, llamado también *elemento químico*[1] y *substancia límite*, se caracteriza por no contener más que una sola clase de materia y ser el resultado final de una ó varias descomposiciones sucesivas, llevadas á cabo sometiendo los cuerpos existentes en la naturaleza á los diversos procedimientos analíticos hasta la fecha conocidos. Factor primordial del mundo corpóreo, la especie simple es indescomponible hoy día y sólo puede el hombre unirla á otros elementos para dar lugar á los cuerpos compuestos, y de aquí el carácter propio de estos últimos. Así, por ejemplo, si hacemos pasar una corriente eléctrica por una disolución acuosa de sal común, se podrá observar que en el polo positivo se aloja un cuerpo llamado cloro, indescomponible, formado de una sola clase de materia, con propiedades especiales y que le distinguen de los demás, así como en el negativo encontramos un metal, el sodio, blando, que descompone el agua á la temperatura ordinaria y que, sometido á todos los medios de descomposición conocidos, no da materia nueva. El cloro y sodio son, por lo tanto, substancias límites. Tal vez con el transcurso del tiempo y disponiendo de otros poderosos medios de ataque, los cuerpos que hoy consideramos y estudiamos como simples resulten compuestos de otros desconocidos. Cuando el calor era el único agente analítico que se conocía, los álcalis eran considerados como cuerpos simples por resistir temperaturas muy elevadas, insuficientes para descubrir nueva clase de materia, hasta que Davy, por medio de la corriente eléctrica, separó el metal que formaba parte de cada uno de los álcalis y álcalistérreos analizados, demostrando de este modo que estos importantes cuerpos no eran substancias límites, como ya lo suponía el gran Lavoissier[2]. De lo expuesto se deduce que los cuerpos que consideramos hoy como simples, los debemos suponer como cuerpos no descompuestos y no como indescomponibles.

Análisis y síntesis.—El *análisis* tiene por objeto la descomposición de los cuerpos compuestos en otros más sen-

1 Las palabras *cuerpo simple* y *elemento químico* se confunden con alguna frecuencia y se emplean indistintamente en el lenguaje químico, siendo diferente su significado, por lo que conviene aclarar el concepto de una y otra. El *elemento* es el cuerpo tal y como se halla en la combinación, y el *cuerpo simple* es la materia libre con sus propiedades características.

2 En el año 1807 Davy separó el *potasio* y el *sodio* de sus correspondientes hidratos, y en el 1808 aisló, por el mismo método eléctrico, el *calcio*, *estroncio* y *bario*, descomponiendo la cal, estronciana y barita, respectivamente, anunciando después la existencia del magnesio, cuyo descubrimiento se realizó algún tiempo después.

cillos ó en los simples que los forman, pasando á veces por especies intermedias que constituyen lo que llamamos *escalas de análisis*. Separando de un complejo químico las especies ó principios inmediatos que le constituyen, se practica el *análisis inmediato*, y llegando á la subdivisión en su límite máximo de los materiales separados anteriormente, esto es, aislando los elementos que entran en su composición, queda hecho el *análisis elemental*.

Tanto el análisis inmediato como el elemental, pueden dividirse en *cualitativo* y *cuantitativo*, según tengan por objeto averiguar la naturaleza de las especies compuestas y elementos ó determinen su cantidad.

Los químicos del siglo pasado encontraban deficiente el problema de la descomposición de un cuerpo mientras no se lograse recomponerlo, darle otra vez vida partiendo de sus elementos. Por otra parte, resulta evidente que la formación de un compuesto mediante la unión de los simples que lo constituyen, entraña la realidad de las cosas en su grado máximo, al poder comparar las propiedades del cuerpo natural con el sintetizado por la mano del hombre. Este es el objeto de la *síntesis*, que en muchas ocasiones tiene lugar recorriendo los estados intermedios á que antes aludíamos en sentido inverso, los cuales componen las *escalas sintéticas*.

Grande es la importancia que en química ha tenido y tiene el problema sintético y de suma trascendencia su resolución. En química mineral, ordinariamente es fácil obtener especies por la vía sintética, como tendremos ocasión de ver repetidas veces en la parte descriptiva; no así en química orgánica, donde aquéllas se cuentan por millares y los elementos que las forman (en la mayoría de los casos en número de cuatro: carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno) son cuerpos que á la temperatura ordinaria tienen poca afinidad entre sí. Sin embargo, hoy es mucho más sencillo el conseguir especies orgánicas por síntesis que á mediados del siglo pasado, en cuya época se había considerado como un problema imposible de resolver, y hasta negado por químicos eminentes el hecho de ser factible la reproducción artificial de los compuestos orgánicos.

Al malogrado sabio Berthelot se debe el establecimiento de los métodos generales de síntesis que han facilitado los medios de obtener artificialmente un gran número de especies orgánicas, y que antes eran extraídas del mundo orgánico por procedimientos largos y costosos, no permitiendo el adelanto de la química orgánica como ciencia. Hoy, por di-

chos métodos y por el perfeccionamiento que desde la época de Berthelot ha adquirido la síntesis orgánica, las substancias que pueden prepararse se cuentan por millones.

Constitución de la materia.—Entre las distintas hipótesis ideadas para explicar la constitución de la materia, la que más prosélitos ha tenido y la que explica con mayor claridad los numerosos fenómenos á que los cuerpos dan lugar, ha sido la que admite la *materia discontinua*. Según esta teoría, los cuerpos se hallan constituídos por partículas materiales tan pequeñas que escapan á la acción de nuestra vista, aun cuando se utilicen aparatos amplificantes de gran potencia, y que se llaman *moléculas*. Estas moléculas se las supone separadas por pequeños espacios denominados intermoleculares, con lo cual encuentran perfecta explicación propiedades, como la compresibilidad, dilatación, cambios de estado y otras muchas. Hemos de ver oportunamente que el mecanismo de ciertos hechos es inexplicable con la sola admisión de las moléculas, teniendo necesidad de recurrir á la hipótesis que las subdivide en otras partículas materiales é indivisibles que se llaman *átomos*, los cuales se reunen entre sí y en número fijo para formar las moléculas y éstas para originar los cuerpos. Los átomos de distinta naturaleza engendran las moléculas de los cuerpos compuestos, enlazándose por la fuerza llamada *afinidad química*.

En la hipótesis *atómico-molecular* que acabamos de indicar y en la que insistiremos más adelante, las propiedades de los cuerpos quedan reducidas á simples manifestaciones del movimiento vibratorio que anima á las moléculas y los átomos, dependiendo las químicas del movimiento de éstos y las físicas del de aquéllas unos y otros transmitidos de unas partículas á las otras por medio de la materia imponderable llamada *éter*, que ocupa los espacios inter-atómicos, y que no estando sujeto á la acción de la gravedad se le supone eminentemente sutil y elástico, dotado de movimientos propios que comunica á los cuerpos, estableciéndose acciones recíprocas consistentes en comunicaciones y transformaciones de movimiento entre la materia ponderable y el éter, que son la causa de los fenómenos que los cuerpos presentan en determinadas condiciones.

Objeto y división de la química.—No es fácil dar una definición clara y precisa de esta ciencia; mas teniendo en cuenta su ancho campo de acción, en el que todos los fe-

nómenos no quedan explicados por un solo principio fundamental, como es su aspiración legítima y constante, sin embargo, no olvidando su carácter esencialmente experimental y especulativo ó de investigación, ni tampoco el fin de ver sometidos los hechos conquistados á ciertas leyes generales, podemos adelantar una definición que, á nuestro modesto entender, comprende todo lo que ella persigue, y que, aunque defectuosa, puede admitirse. *La química tiene por objeto la separación de las especies químicas, la determinación de la composición de las mismas, el establecimiento de su constitución, estudiando, una vez aisladas, sus propiedades y las leyes que rigen las modificaciones introducidas por las distintas formas de la energía.*

La separación de las especies y el estudio de la composición de las mismas forman el objeto del *análisis;* el establecimiento de la constitución de las especies es de lo que trata la *físico-química;* del estudio de las propiedades se ocupa la *química descriptiva*, y el conocimiento de las leyes que rigen las modificaciones introducidas por las distintas formas de la energía, es el fin perseguido por la *mecánica química.*

La ciencia que acabamos de definir se divide en *general* y *especial.* Por la primera, conocemos las leyes generales que presiden los fenómenos químicos, comprendiendo la *estequiometría*, que estudia las leyes relativas á la masa, y la *dinámica química*, que se ocupa de las variaciones de energía que en aquéllos tienen lugar. Por la segunda, llegamos al conocimiento de las distintas especies, dividiéndose á su vez en *orgánica*, que estudia los compuestos del carbono, salvo muy contadas excepciones; *mineral*, que se ocupa de los formados por los otros elementos, y *biológica*, que aplica los conocimientos de las especies al estudio de las reacciones y compuestos que constituyen los órganos, los que son formados por el calor y el trabajo de los seres vivos.

Transformaciones químicas. Afinidad y cohesión.—La AFINIDAD, que como fuerza atractiva ha sido admitida para explicar la causa del fenómeno químico, se revela en muy variadas manifestaciones al reaccionar dos ó más cuerpos ó al transformarse uno cualquiera por causas diversas. Las transformaciones químicas, tan numerosas como distintas, se agrupan en tres grandes categorías, á saber: transformaciones por *combinación*, por *descomposición* y por *sustitución.* Las de la primera especie se verifican por *adición* de cuerpos, resultando en cada caso compuestos bien determina-

dos, como la combinación del cloro y el hidrógeno tomados en volúmenes iguales por la acción de la luz, dando por adición el ácido clorhídrico. Las transformaciones químicas de la segunda categoría pueden definirse de manera inversa que las anteriores. En las *descomposiciones* un cuerpo bien definido se desdobla en otros compuestos ó en los simples que lo forman, es decir, un solo estado inicial origina varios finales, como sucede en el rompimiento de las moléculas de agua por la corriente eléctrica. La palabra descomposición es reemplazada por la de *disociación* en determinadas condiciones, cuando el fenómeno químico lleva el sello de la reversibilidad. Por último, las transformaciones químicas por *sustitución* son aquellas en que un cuerpo entra á formar parte de otro, reemplazando los átomos de un tercero. Si dejamos caer un trocito de potasio perfectamente limpio sobre el agua contenida en una vasija, tiene lugar un fenómeno químico que origina la formación de la potasa ó hidrato potásico por la sustitución de parte del hidrógeno de aquel líquido por el metal citado. Este fenómeno puede representarse del siguiente modo:

$$\underset{\text{Agua}}{2\,H\text{-}O\text{-}H} + \underset{\text{Potasio}}{K_2} = \underset{\text{Hidrato potásico}}{2\,K\text{-}O\text{-}H} + \underset{\text{Hidrógeno}}{H_2}$$

Estas últimas transformaciones, en lo que al número de estados iniciales y finales se refiere, se parecen á las reacciones químicas.

El resultado de los fenómenos implica la admisión de fuerzas llamadas químicas como consecuencia de los movimientos que en la formación de los cuerpos han de realizarse. Estas fuerzas son la *afinidad* y la *cohesión*; la primera mantiene los átomos unidos en la molécula, y la segunda enlaza éstas para dar las partículas mayores.

La causa ó esencia de la afinidad ha sido muy discutida por muchos y afamados químicos. Newton suponía que en las transformaciones químicas se verifican atracciones y repulsiones, á las que aplicaba las leyes descubiertas por él en las grandes masas que pueblan el espacio. Más tarde se creyó que la afinidad era una fuerza atractiva como la gravitación, y últimamente las teorías *electroquímica* y *termoquímica*, que detallaremos en otro lugar, también han proporcionado medios para explicar, si no la esencia misma de la fuerza, sí la mayor ó menor energía ó actividad química que los cuerpos presentan entre ellos. Modernamente y por consideraciones

de mecánica, sin olvidar el principio de la conservación de la energía, no puede admitirse que la afinidad sea una fuerza capaz de crearse en las combinaciones químicas verificadas por atracción y destruirse en los desdoblamientos de los cuerpos, ni tampoco que esté representada por una fuerza substantiva especial residente en los átomos materiales y sin relación alguna con las demás. Pensemos, pues, en que la afinidad sea una forma de la energía, la química, capaz de presentarse en estado actual, en estado potencial y en manifestaciones de orden mecánico, térmico, lumínico y eléctrico.

Circunstancias que modifican los fenómenos químicos.—Grande es la influencia que el *calor* ejerce sobre el fenómeno químico. Raul Pictet y otros químicos aseguran que á 130° bajo cero no se producen reacciones químicas. Repetidas experiencias han demostrado esta afirmación. A 125° negativos el ácido sulfúrico no reacciona con el hidrato sódico, ni la plata es precipitada de sus sales solubles por el ácido clorhídrico; á estas tan bajas temperaturas los papeles reactivos no acusan la acidez ó alcalinidad que ciertos cuerpos poseen, y otras muchas substancias cuyas afinidades son bien conocidas por lo enérgicas se muestran como materia muerta, ó como si para cada uno de estos fenómenos químicos existiese un período de energía negativa, diferente en cada caso, del cual escapan merced al concurso de un trabajo preliminar. En estos ó parecidos términos se expresa Pictet ante la realidad de los hechos observados.

La *luz* también actúa sobre determinados cuerpos, originando fenómenos químicos de verdadera importancia, si bien no están tan estudiados como los producidos por el calor. Colocando en un frasco cubierto con un paño negro una mezcla de volúmenes iguales de cloro é hidrógeno, y separando la envoltura con rapidez, el fenómeno químico de la unión de dichos elementos se verifica con explosión, acompañada de una cierta cantidad de calor desprendido. Ciertas sales de plata, de mercurio, etc., se alteran por la acción de la luz; el anhidrido carbónico es descompuesto por las plantas bajo su influencia, y algunas modificaciones alotrópicas é isoméricas tienen lugar merced á él.

La *electricidad* obra sobre los cuerpos analítica y sintéticamente como los anteriores agentes. En forma de chispa actúa en la síntesis del agua, pues colocando en un eudiómetro dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno y ponien-

do en comunicación los dos extremos de platino con las armaduras exterior é interior de una botella de Leyden (condensador) previamente cargada, instantáneamente se produce la combinación. La descarga obscura ó efluvio eléctrico influye tan poderosamente en algunos casos, que es el todo en la formación del ozono. Por último, la electricidad dinámica (corriente) ejerce también su acción sobre los cuerpos, constituyendo el estudio de ésta la teoría electroquímica.

De la *presión* á que los cuerpos están sometidos depende el resultado del fenómeno químico en los casos en que aquéllos son gaseosos. De un modo general puede afirmarse que la presión favorece las reacciones, siempre y cuando aquélla no rebase ciertos límites. Si á consecuencia del fenómeno químico existe un aumento de volumen, la presión que éste puede ocasionar en el caso de alcanzar un determinado valor, limitará la reacción ó llegará á impedirla por completo; mas si los cuerpos que en ésta intervienen ocupan un volumen superior al que tienen los resultantes, la presión favorece el fenómeno. Combinaciones se han conseguido á la temperatura ordinaria bajo la influencia de la presión, cuando el calor era tan sólo el agente empleado para realizarlas: transformaciones alotrópicas, cambios en la forma cristalina de los cuerpos y otros muchos fenómenos tan interesantes como curiosos pueden obtenerse con presiones convenientes, según han demostrado sabios ilustres como Walthere Spring, profesor de la Universidad de Lieja, y el malogrado Moissan con repetidas y variadas experiencias. A la presión puede atribuirse la influencia que el *choque* ejerce sobre los cuerpos (principalmente endotérmicos) y también al calor desarrollado en el acto del mismo. La nitroglicerina arde echada en las ascuas sin explosión, y por el choque se descompone de modo inverso. Los compuestos oxigenados de cloro, el yoduro de nitrógeno y otros cuerpos, se descomponen también con explosión.

El *estado de división* favorece el contacto de los cuerpos que originan una reacción, y por lo tanto ésta se verifica con ventaja. El ácido tartárico y el bicarbonato sódico mezclados en polvo fino no reaccionan; pero si sobre la mezcla dejamos caer unas gotas de agua, la efervescencia que se produce por el desprendimiento de gas carbónico denota el comienzo de la reacción. Por estos hechos se comprende la hipótesis que se dió respecto á la afinidad y á la cohesión al tenerlas como fuerzas opuestas, de tal modo, que la primera no obra en tanto la segunda no queda destruída. Hace mucho tiempo

se conoce que los *cuerpos porosos*, como el musgo de platino, negro de platino, amianto platinado, ciertos óxidos en estado poroso, como los de tántalo, molibdeno, silicio, tungsteno, etcétera, tienen la notable propiedad de combinar cuerpos que no se unirían en circunstancias normales. En la época de Berzelius se atribuían estos fenómenos á la existencia de una fuerza especial que llamaron *catalítica*, y que residiendo en los cuerpos porosos provocaba las combinaciones sin sufrir éstos novedad alguna, por lo cual quedó diferenciada dicha fuerza ó *acción de presencia* de la propia afinidad. Hoy son satisfactoriamente explicados los fenómenos de la inflamación del hidrógeno, del alcohol metílico, etc., por atribuir á los poros el importantísimo papel de condensar los gases y vapores, cuyo fenómeno produce aumento de temperatura y de presión, verdaderas causas de la combinación.

Por último, al *estado naciente* de los cuerpos se atribuyeron hechos como los que determinan la formación del anhidrido hipocloroso, cloruro de nitrógeno, etc. En el día estas reacciones se explican por la termoquímica. Los elementos, tanto el naciente como el que en exceso reacciona, se encuentran con un desprendimiento de calor que aprovechan y que es debido al compuesto de carácter exotérmico que á la vez se obtiene.

Mezcla y combinación.—La unión poco íntima de dos ó más substancias formada sin manifestación alguna de energía constituye una *mezcla*, y los cuerpos en cuestión se dice que están *mezclados*. Los componentes de una mezcla conservan en ella sus propiedades características, y por esta causa se consigue fácilmente su separación; las propiedades, pues, de una mezcla son las de los componentes que la forman. No sucede lo mismo en el fenómeno de la *combinación* y en el que los cuerpos, unidos íntimamente, pierden sus propiedades características, presentándose el formado con otras nuevas y hasta diametralmente opuestas.

Si mezclamos limaduras de hierro con polvo finísimo de azufre hasta obtener una masa de color gris, las propiedades de estos cuerpos simples pueden ser aprovechadas en todo momento para lograr su separación; un imán atraerá el metal magnético; una disolución de sulfuro de carbono disolverá el azufre, dejando el hierro en completa libertad; la diferente densidad podrá también utilizarse para separarlos, y sin recurrir á esto una lente permitirá al observador ver en com-

pleta independencia las partículas amarillas del azufre y las blancas agrisadas y brillantes del metal.

Si calentamos ahora una parte de la mezcla en un tubo de ensayo ó en un crisol de barro, pronto se llega á la obtención de un cuerpo que, después de fundido, es homogéneo en su aspecto exterior é interior, imposible de desdoblar por los medios apuntados, con caracteres propios y formado con un desprendimiento de calor que le distingue. En las combinaciones, pues, la energía se manifiesta en alguna de sus formas (calor, luz, etc.), como sucede en la unión del cloro con el antimonio, del fósforo con el yodo, la antes citada y otras muchas que tendremos ocasión de estudiar.

Reacciones químicas: sus clases.—La paladra *reacción* se usa generalmente para indicar un fenómeno más complejo que el que la *combinación* expresa, y en el que á la vez se verifican transformaciones químicas por combinación y por descomposición.

Pueden ser las reacciones *espontáneas* y *provocadas*. Ambos grupos cuentan con numerosos ejemplos: del primero podemos citar la descomposición del agua por el sodio, la combinación del ácido sulfúrico con la cal, y del segundo la unión del cloro y el hidrógeno.

También pueden ser *exotérmicas* y *endotérmicas*, según que se verifiquen con desprendimiento ó absorción de calor. La representación general que estas reacciones reciben, es:

$$A + B = C \pm Q \text{ calorías}^{1}$$

expresando que los cuerpos A y B combinados forman un tercer cuerpo C, el cual se diferencia sólo de aquellos en el número Q de calorías desprendidas ó absorbidas, sin que en él tengan los cuerpos A y B existencia real tal y como se les conoce una vez aislados.

El fenómeno químico inverso que puede tener lugar en cada caso irá acompañado del fenómeno calorífico también inverso en signo, de modo que el cuerpo C, siendo exotérmico, absorberá Q calorías para dar el sistema de cuerpos A

1 La medida del calor se hace en calorías. Por *caloría* se entiende la cantidad de calor necesario para elevar de 0° á 1° un kilogramo de agua líquida. Esta, que es la gran caloría, se divide en 1.000 pequeñas calorías, representando cada una de estas la cantidad de calor necesario para elevar de 0° á 1° la temperatura de un gramo de agua líquida. Ostwald admite una caloría que llama *caloría racional*, 100 veces mayor que la más pequeña y 10 veces menor que la caloría grande.

y B que intervinieron en su formación, ó las pondrá en libertad en el caso de tener origen endotérmico.

En las reacciones exotérmicas la velocidad de la reacción influye poderosamente en la cantidad de calor desarrollado, pudiendo dividirlas en *rápidas* y *lentas*. El simple contacto del fluor con el hidrógeno basta, para que aun en la más completa obscuridad, se combinen con explosión. Lo mismo ocurre con el ácido sulfúrico y el amoníaco y con un sin fin de cuerpos que rápidamente se transforman en otros por la rotura momentánea del equilibrio atómico y la unión rapidísima de los átomos, según sus nuevas afinidades. Las oxidaciones lentas que experimenta el hierro y otros metales, la descomposición del agua por el cloro formándose ácido clorhídrico disuelto y otros muchos fenómenos, se incluyen en el segundo grupo.

Por último, las reacciones químicas se dividen en *reversibles ó limitadas* y *no reversibles ó ilimitadas*, según satisfagan ó no á la condición de reversibilidad. Las primeras son las que se verifican de un modo completo, mientras que las segundas vienen limitadas por la reacción inversa. Ejemplo de reacciones irreversibles es la descomposición del óxido argéntico por el calor y de reversibles el mismo fenómeno, tratándose del carbonato cálcico:

$$\underset{\text{Óxido de plata}}{AgO} \rightleftarrows \underset{\text{Plata}}{Ag} + \underset{\text{Oxígeno}}{O}$$

$$\underset{\text{Carbonato cálcico}}{CO_3Ca} \rightleftarrows \underset{\text{Anhidrido carbónico}}{CO_2} + \underset{\text{Óxido cálcico}}{CaO}$$

Los signos $\rightleftarrows$ y $\rightleftarrows$ se llaman de irreversibilidad y reversibilidad, respectivamente.

Por lo dicho se comprenderá que en esta última clase de reacciones ni la directa ni la inversa se verifican completamente, y en cada momento coexisten las substancias que nosotros formulamos en ambos miembros de la ecuación, sin lograr la desaparición de ninguna de ellas. De todos los instantes que transcurren desde que principia el fenómeno, hay uno en el que sin variar las condiciones en que se halle colocado el sistema, las cantidades de los cuerpos que lo forman permanecen constantes y en proporciones definidas. Entonces el sistema está en equilibrio. El *equilibrio químico*, pues, puede ser definido por la condición de ser igual la cantidad

de substancia que experimenta la reacción directa á la obtenida ó recompuesta en el fenómeno inverso, y se presenta en el momento de ser iguales las velocidades de ambas transformaciones.

Leyes estequiométricas de la combinación.—LEYES PONDERALES.—Las leyes que rigen las combinaciones se dividen en *ponderales* y *volumétricas*. Entre las ponderales tenemos que estudiar las siguientes:

a) *Ley de la conservación de la masa.—La materia ni se crea ni se destruye, solamente se transforma.* Tal es el espíritu del principio que con el nombre de principio de la conservación de la materia dejamos enunciado en la página 2. Lavoissier, en el año 1789, pudo presentar probado con repetidas experiencias hechas con el poderoso auxilio de la balanza, el principio de la conservación, que también se llama *ley de los pesos ó ley de Lavoissier*, en memoria de su ilustre autor. *En todas las reacciones químicas la masa total de los cuerpos que en ellas intervienen permanece invariable.* Ahora bien; siendo los pesos de los cuerpos proporcionales á sus masas, puede este principio también enunciarse así: *Cualesquiera que sean las combinaciones ó descomposiciones experimentadas por un cuerpo ó un sistema de cuerpos, la suma de los pesos de los que intervienen en la reacción es igual á la suma de los que de ella resultan.*

La experiencia demuestra que si en condiciones de reaccionar se encuentran 8 gramos de oxígeno y 1 gramo de hidrógeno, se obtienen 9 gramos de agua; y en general, si representamos por p_1, p_2, p_3... los pesos de los cuerpos que reaccionan y cuya masa total es M, y por p', p'', p'''... los que resultan después de verificado el fenómeno químico, se tiene también sin excepción:

$$p_1 + p_2 + p_3 + \ldots\ldots = $$
$$= M = p' + p'' + p''' + \ldots\ldots \text{ ó } M = M.$$

Algunos hechos se observan en la naturaleza y pueden practicarse otros en los laboratorios que á primera vista parecen separarse de esta ley. El crecimiento de las plantas, las fermentaciones acompañadas de un aumento de volumen en algunos casos, las combustiones en las que la materia que arde se ve desaparecer, constituyen excepciones aparentes si no se tuviesen en cuenta las circunstancias que acompañan

á los citados fenómenos perfectamente aquilatables en la comprobación de la ley de los pesos.

b) *Ley de las proporciones definidas ó de Proust.—Los cuerpos se combinan en proporciones fijas y determinadas para formar cada compuesto.* Por ejemplo, 35,5 grs. de cloro se unen á 1 gr. de hidrógeno para formar 36,5 grs. de ácido clorhídrico, y si se ponen en contacto 35,5 de cloro con 2 de hidrógeno, se obtendrá un peso de ácido clorhídrico igual á 36,5 grs. conforme indica la ley, quedando 1 gr. de hidrógeno sin reaccionar.

Esta ley rige también las combinaciones de los cuerpos compuestos. Diez y siete gramos de amoníaco se unen á 36,5 grs. de ácido clorhídrico para formar por adición 53,5 grs. de cloruro amónico, demostrando el análisis de esta sal que para un determinado peso de la misma, se encuentran los compuestos que la forman en la misma relación que lo están los números 17 y 36,5.

c) *Ley de las proporciones múltiples ó de Dalton.*—El análisis de las especies químicas nos demuestra que dos cuerpos pueden combinarse en proporciones distintas para dar lugar á diferentes compuestos.

Si consideramos dos cuerpos A y B en condiciones de unirse para formar especies químicas diferentes, será posible la combinación de un átomo del cuerpo A con uno, dos, tres, etcétera del B, ó dos, tres, etc. del A con uno, dos, tres, etc. del cuerpo B.

Entre los varios ejemplos que pueden citarse, recordaremos las combinaciones del nitrógeno con el oxígeno.

Oxido nitroso. . . .	28 partes de nitrógeno con 16 de oxígeno.
Oxido nítrico. . . .	28 partes de nitrógeno con 32 de oxígeno.
Anhidrido nitroso. . .	28 partes de nitrógeno con 48 de oxígeno.
Peróxido de nitrógeno.	28 partes de nitrógeno con 64 de oxígeno.
Anhidrido nítrico. . .	28 partes de nitrógeno con 80 de oxígeno.

Si se dividen los números que representan las cantidades de oxígeno combinadas por el menor, también se verá que con un peso fijo de nitrógeno reaccionan pesos de oxígeno que están en la relación sencilla de 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Con estos

ejemplos, podemos fácilmente comprender la ley de Dalton. Dice así: *Si dos cuerpos se combinan en proporciones distintas para dar origen á diferentes compuestos, y el peso de uno de los componentes permanece invariable, el peso del otro varía en una relación muy sencilla.* Esta ley puede perfectamente aplicarse á las combinaciones que en proporciones variables realizan los cuerpos compuestos entre sí.

d) *Ley de la proporcionalidad.*—Este principio se debe á Richter. Antes de enunciarlo daremos el concepto de *número proporcional.* Se llama así *el número que expresa la razón constante, según la cual cada cuerpo entra en peso para formar con otro el primer compuesto bien definido.* Si determinamos por el análisis los números proporcionales de varios elementos con relación al del oxígeno igual á 8, el que á su vez se refiere al hidrógeno igual á 1, podremos observar que 8 partes en peso de oxígeno se combinan con 20 de calcio en la cal, así como con 35,5 de cloro en el anhidrido hipocloroso, y que estas últimas unidades, sin aumento ni disminución, se transportan íntegras al unirse con las 20 de calcio anteriores para formar el cloruro de este metal. Estos números son los llamados proporcionales ó *cantidades estequiométricas* y que, referidos á un término de comparación, se les denominó *equivalentes* por Wollaston en el año 1814 [1].

Si se disuelven en agua destilada 135,5 gramos de cloruro mercúrico en los que existen 100 gramos de metal y 35,5 gramos de cloro é introducimos en la disolución una barra de cobre perfectamente limpia, se podrá observar al cabo de algún tiempo que el cobre ha sustituído al mercurio, y que

---

1 Reciben este nombre *los números proporcionales de los cuerpos determinados con relación al de uno que se toma como término de comparación.* La unidad elegida fundamental ha sido el número 1 para el hidrógeno y también el oxigeno igual 8, toda vez que la actividad de este cuerpo proporciona multitud de compuestos fácilmente analizables. La determinación del equivalente químico de un cuerpo es sencilla en unos casos y más complicada en otros. Cuando el cuerpo, cuyo equivalente se traia de hallar, forma con arreglo á la ley de las proporciones definidas un solo compuesto con el oxigeno, es muy sencilla la determinación del equivalente, pues todo queda reducido á buscar el número proporcional.

Consideremos un óxido M O, en el que M representa el metal, y determinemos por el análisis su composición centesimal; sea ésta la siguiente:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Metal p. \%} \ldots\ldots A \\ \text{Oxigeno p. \%} \ldots\ldots B\end{array}\right\} A + B = 100 \text{ de } MO$$

Con estos datos se plantea la siguiente proporción que da directamente el equivalente químico del metal M, que llamaremos x:

$$x = \text{equivalente del metal} : 8 = \text{equivalente del oxigeno} :: A : B.$$

El problema de que tratamos se complica en los muy numerosos casos que se presentan al formar el metal, cuyo equivalente se trata de determinar, con el oxigeno más de un óxido (véase mi obra de *Química general y aplicada*, pág. 32).

por cada 31,75 gramos de cobre que haya perdido de peso la barra, se habrán depositado 100 gramos de mercurio. Si en la disolución de la sal cúprica se sumerge una lámina de zinc, el cobre se precipitará en tal cantidad que tengamos 31,75 gramos de cobre depositado por cada 32,75 gramos de zinc, que á su vez reemplazan en la combinación á los 100 gramos primitivos de mercurio.

Estamos en condiciones de enunciar la ley de Richter. (*Los números que indican las cantidades en peso de los diversos elementos químicos que pueden combinarse con uno de ellos to-*

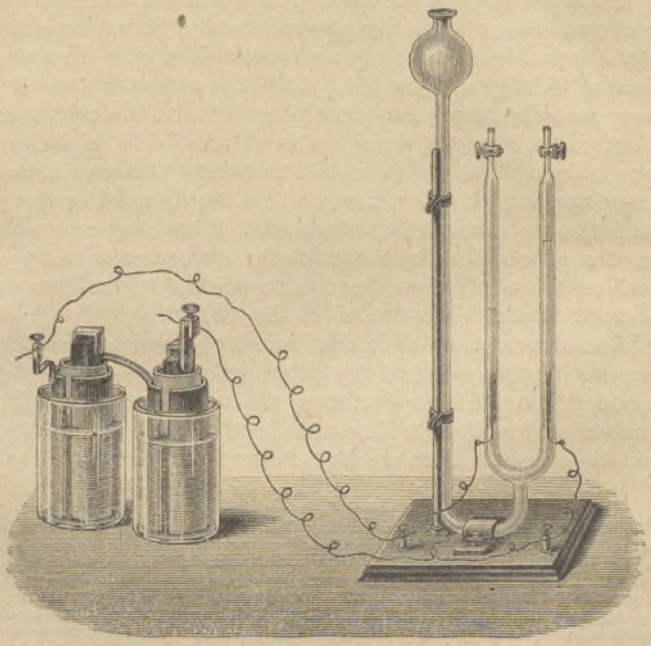


Fig. 1.ª

mado como término de comparación, expresan exactamente las cantidades en peso, según las cuales dichos elementos se combinan entre sí.)

Teniendo en cuenta que el análisis ha generalizado el concepto de equivalente á los cuerpos compuestos, y por otra parte, recordando la existencia de la ley de las proporciones múltiples, debemos generalizar la ley de la proporcio-

nalidad, diciendo: *Los números que representan las cantidades en peso de los diversos cuerpos (simples ó compuestos) que pueden combinarse con uno de ellos (simple ó compuesto) tomado como término de comparación, expresan exactamente ó multiplicados por factores sencillos las cantidades en peso, según las cuales dichos cuerpos se combinan entre sí.*

LEYES VOLUMÉTRICAS Ó DE GAY-LUSSAC.—Estas leyes que se aplican á la combinación de los cuerpos gaseosos no se cumplen exactamente, dependiendo la aproximación de que los gases ó vapores sean más ó menos perfectos. Son, pues, leyes límites.

1.ª ley.—Los gases y vapores, al combinarse en las mismas

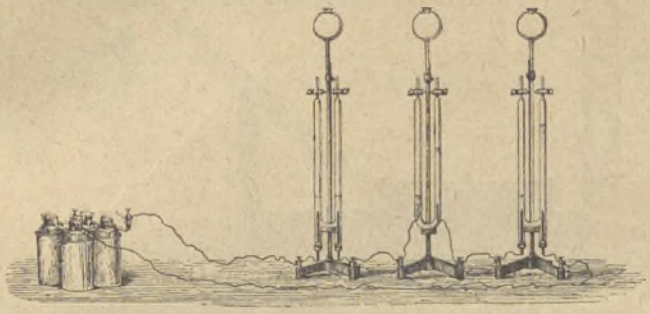


Fig. 2.ª

condiciones de presion y temperatura, lo hacen siempre según relaciones volumétricas muy sencillas.

2.ª ley.—La suma de los volúmenes de los gases componentes y el volumen del compuesto resultante supuesto gaseoso, están también en una relación muy sencilla, pudiendo ser el de éste igual ó menor que la suma de los volúmenes de aquéllos, pero nunca mayor.

En un voltámetro (fig. 1.ª) puede probarse la primera ley, así como en el aparato de triple efecto (fig. 2.ª), compuesto de tres voltámetros. En el primer aparato se echa agua acidulada con ácido sulfúrico por el depósito del tubo alto, y teniendo abiertas las llaves que hay en los extremos del tubo en U, se consigue llenar éste por completo. Cerradas las llaves y en comunicación las láminas interiores de platino con los electrodos de una ó varias pilas eléctricas, se observa que en la descomposición del agua se desprende un volumen doble

de hidrógeno que de oxígeno. En el aparato de la figura 2.ª y cargado de modo semejante con una disolución de ácido clorhídrico, agua y otra acuosa también de amoníaco, se puede demostrar que por la electrolisis de estos compuestos se obtiene por cada volumen de hidrógeno otro igual de cloro, $^1/_2$ de oxígeno y $^1/_3$ de nitrógeno, respectivamente. Los dos voltámetros extremos llevan electrodos de carbón.

Inversamente, si se colocan (fig. 3.ª) 2 volúmenes de hidrógeno y 1 de oxígeno en un tubo eudiométrico, por la acción de la chispa conseguiremos la combinación de estos gases, formándose agua en vapor (2 volúmenes). Los mismos

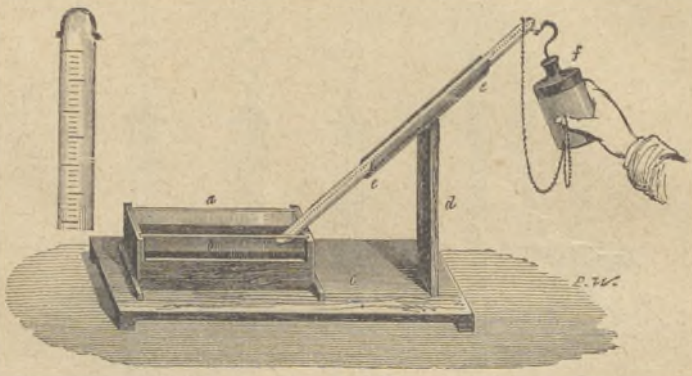


Fig. 3.ª

2 volúmenes resultan cuando se combinan 3 volúmenes de hidrógeno con 1 de nitrógeno. Si á la acción de la luz se exponen volúmenes iguales de cloro é hidrógeno, se obtiene un volumen de ácido clorhídrico igual á la suma de los volúmenes de los componentes.

Vemos, pues, que en el caso de reaccionar los cuerpos gaseosos en volúmenes iguales, el del compuesto gaseoso es igual á la suma de los volúmenes de los componentes, y si éstos se combinan en volúmenes desiguales, el de aquél es menor que dicha suma, habiendo en este caso una contracción igual á la diferencia entre la suma de los volúmenes de los cuerpos componentes y el volumen del compuesto dividida por dicha suma. Representando por C la contracción, por V la suma de los volúmenes de los cuerpos reaccionantes y por v el volumen del cuerpo resultante, la fórmula que representa

en todos los casos la contracción es $C = \frac{V-v}{V}$ Aplicándola para los casos citados, se obtiene:

1 vol. de hidrógeno se combina con 1 vol. de cloro para formar 2 vol. de ácido clorhídrico. Contracción:

$$\frac{2-2}{1} = \frac{0}{2} = 0.$$

1 vol. de oxígeno se une 2 vol. de hidrógeno para dar 2 vol. de agua. Contracción: $\frac{3-2}{3} = \frac{1}{3}$.

1 vol. de nitrógeno se combina con 3 vol. de hidrógeno para formar 2 vol. de amoníaco. Contracción:

$$\frac{4-2}{4} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}\,^{1}.$$

Las leyes estequiométricas de la combinación, son lógica consecuencia de la teoría atómico-molecular que oportunamente expondremos.

1 Dentro de las condiciones marcadas por la ley de Mariotte, que estudiaremos á continuación, es evidente que se pueden referir por medio de números los volúmenes de los cuerpos gaseosos necesarios para formar una combinación definida con otro volumen, siempre el mismo, de uno de ellos, y deducir en virtud de las leyes de Gay-Lussac los *equivalentes en volumen* de los cuerpos gaseosos.

CAPITULO II

Estados físicos de los cuerpos

Estado gaseoso de la materia.—Los tres estados físicos que los cuerpos suelen presentar, son: el *sólido*, el *líquido* y el *gaseoso*.

El estado gaseoso es importantísimo por representar el grado más perfecto de la materia ponderable, en el que se condensan mayor número de propiedades comunes y de cuyo estudio pueden deducirse las leyes y fundamentos más sólidos de la química moderna.

Los gases son cuerpos extraordinariamente elásticos, cuyas moléculas tienden á ocupar totalmente el volumen de la vasija que los contiene, adoptando la forma de la misma y ejerciendo sobre sus paredes una presión que se llama tensión ó fuerza elástica del gas.

Leyes generales de los gases.—El *volumen* ocupado por un gas depende de su *presión* y de su *temperatura*. Si ésta permanece constante, el *volumen varía en razón inversa de la presión*, ley que se conoce con el nombre de Boyle y de Mariotte. Sea v, el volumen ocupado por un gas cualquiera á la presión p; si ésta se cambia en p', sin variar la temperatura, el nuevo volumen v' estará con el anterior en la relación

$$v : v' = p' : p$$

de la que se deduce

$$v\,p = v'\,p' \text{ (A)}$$

ó sea que, el *producto del volumen por la presión permanece constante*.

Si ahora suponemos constante la presión y hacemos variar la temperatura del gas, su volumen variará también, de

manera que (*la dilatación sufrida por la unidad de volumen es proporcional á la variación de temperatura*, ley debida á Gay-Lussac.) Esto es, un litro de gas á 0° del termómetro centigrado, por cada *grado* [1] que su temperatura aumente, crece su volumen en una cantidad constante que se llama *coeficiente de dilatación*, igual para todos los gases; su valor es

$$\alpha = \frac{1}{273} = 0{,}00367.$$

Así, á la temperatura t un litro se convierte en $1 + \alpha t$, y si á 0° teníamos v_0 litros, su volumen v_t á t^o será

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) \text{ (a)}$$

Si al aumentar la temperatura se hace permanecer constante el volumen, para lo cual hay que aumentar la presión, ésta se hallará ligada con la presión á 0° por una relación igual á la de los volúmenes, ó sea

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t) \text{ (b)}$$

en donde α, llamado *coeficiente de expansión*, tiene el mismo valor que para el aumento de volumen.

Relacionando las igualdades (a) y (b) se obtiene la ecuación general de los gases.

$$v_t p_t = v_0 p_0 (1 + \alpha t) \text{ (B)}$$

Las leyes fundamentales de Boyle y de Gay-Lussac deben considerarse como leyes límites, y los gases cumplen con ellas tanto mejor cuanto más elevada es la temperatura y más débil la presión, variando estos factores dentro de ciertos límites.

(Llámanse *temperaturas absolutas* las contadas en grados á partir del *cero absoluto* (273° bajo cero)) á cuya temperatura se admite que los espacios intermoleculares de la masa gaseosa se anulan, y por tanto las moléculas superpuestas forman el volumen real ó *covolumen*. En su consecuencia, cuando

1 El cero del termómetro centigrado es la temperatura de fusión del hielo, entendiéndose por *grado centigrado* la centésima parte de la dilatación aparente que experimenta una masa de mercurio en un tubo, cuando su temperatura varía desde la de fusión del hielo á la de ebullición del agua.

las distancias moleculares sean nulas, el calor faltará en absoluto y las moléculas estarán en reposo absoluto. El nuevo cero (—273°) no se ha podido hallar experimentalmente.

Aceptado el nuevo punto fijo (extendiendo la ley de Gay-Lussac y Dalton á temperaturas inferiores á cero grados) y del que podemos partir para expresar temperaturas absolutas en relación con los grados centígrados, tendremos, siendo T la temperatura absoluta, t la centígrada y —273° el cero absoluto

$$T = t + 273, \text{ de donde } t = T - 273$$

y por lo tanto, problema sencillo será el convertir por medio de esta fórmula cualquier temperatura escrita en notación ordinaria, en absoluta.

Si en la fórmula $v_t\, p_t = v_0\, p_0\, (1 + \alpha\, t)$ sustituímos α por su valor $\frac{1}{273}$ y t por el encontrado en función de la temperatura absoluta, se llega á la ecuación general de los gases, reducida á esta forma tan sencilla como manejable,

$$v_t\, p_t = R\, T \quad (C)$$

en cuya expresión se ven tres cantidades variables: la presión, la temperatura y el volumen, pudiendo determinarse cualquiera de ellas, conocidas que sean las otras dos.

El valor de la constante R

$$R = \frac{v_0\, p_0}{273} = \frac{1}{273}\, v_0\, p_0 = \alpha\, v_0\, p_0$$

se ha calculado con relación al oxígeno puro, adoptando el número R = 0,8198. De la expresión C se deduce que *el producto de la presión de un gas por su volumen es proporcional á la temperatura absoluta.*

Comprobada que fué la extremada pequeñez de las moléculas y dado el inmenso número existente en un volumen gaseoso determinado, teniendo en cuenta que, aun cuando sus dimensiones sean tan escasas, no son simples puntos materiales, sino porciones ponderables de materia, es evidente que han de ocupar un cierto espacio. Admitiendo, pues,

como constitución física de los gases la dada por la teoría cinética [1] Van der Vaals ha corregido la fórmula general

$$v_t p_t = RT \text{ ó } v p = RT$$

antes citada. Esta ecuación supone exactas las leyes de Mariotte y Gay-Lussac para temperaturas y presiones variables sin limitación alguna. Pero hemos dicho que, aun cuando esas leyes se enuncien como generales, no son rigurosamente cumplidas, son leyes límites que serían matemáticamente aplicables á los *gases perfectos* y á las que sólo se sujetan con bastante exactitud los que su punto de licuación se halla muy distante.

Las correcciones introducidas por Van der Vaals se refieren, la primera, al error que representa la constancia en el volumen molecular de un gas cuando el intermolecular cambia por la presión, y la segunda, á las acciones recíprocas de las moléculas que provocan la cohesión y que tienen lugar neutralizando una parte de la fuerza elástica determinada por los movimientos moleculares.

La nueva fórmula general de los gases dice así:

$$(v-b)\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = RT^{2}$$

(**Difusión gaseosa.**—Es la penetración natural de los gases, bien puestos en contacto directo ó separados por un tabique poroso.)

La difusión simple tiene lugar cuando, sobrepuestos de los gases por orden de sus densidades al cabo de un cierto tiempo, nunca largo, de estar en contacto, se mezclan íntimamente, originando una masa homogénea. Clásico es el experimento de Berthollet, quien puso en un sótano libre de trepidaciones dos globos en comunicación por un tubo delgado. El inferior lo llenó de anhidrido carbónico y el superior de

1 En virtud de esta teoría, todas las moléculas de un gas son iguales, elásticas hasta la perfección, separadas unas de otras por espacios mucho mayores que su propio volumen, por lo que resulta despreciable su mutua acción y su movimiento, rapidísimo, rectilíneo en todas direcciones y como si no estuvieran sometidas las moléculas á fuerza alguna. Su marcha no se interrumpe hasta encontrar un obstáculo con el cual tropiecen, que bien puede ser la pared de la vasija que las contiene ó las moléculas mismas entre sí, cambiando de dirección sin variar de velocidad y dando origen á la presión por volumen.

2 En dicha fórmula, b representa el volumen de las moléculas ó covolumen, y $\frac{a}{}$ la presión interna ó acción ejercida entre sí por las moléculas materiales.

hidrógeno, y á pesar de la gran diferencia que existe entre sus densidades, al cabo de poco tiempo encontró los citados gases mezclados íntimamente, ocupando las capacidades de ambos globos.

La difusión á través de un diafragma ha sido estudiada principalmente por el físico Graham, el que, como resultado de célebres experiencias, obtuvo una ley, cuyo enunciado es: *Las velocidades difusivas están en razón inversa de las raíces cuadradas de las densidades.* Las operaciones realizadas lo fueron con varios diafragmas, y el experimento en cada caso particular quedó reducido al paso de un solo gas de una parte á otra del tabique poroso, manteniendo constante la presión y el vacío en el espacio ocupado por el cuerpo gaseoso después de atravesar el diafragma.

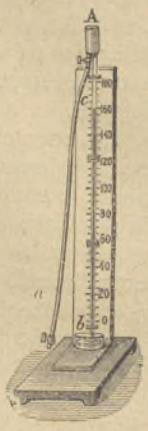


Fig. 4.ª

Los fenómenos de difusión pueden comprobarse en su parte cualitativa, disponiendo (fig. 4.ª) de un tubo *b c* en comunicación con un vaso poroso A, el que á su vez comunica con otro tubo *a*; sumergido el tubo *b c* en una vasija con una disolución coloreada (de dicromato potásico, por ejemplo), y haciendo llegar por el *a* hidrógeno, por su mayor velocidad en el paso, una vez desalojado el aire, el líquido subirá á lo largo del tubo *b c*. Si en dicho aparato colocamos una campana llena de hidrógeno cubriendo el vaso poroso, inversamente ahora, el hidrógeno penetrará con más velocidad que sale el aire, y por lo tanto éste será empujado hacia fuera atravesando el líquido del vaso inferior.


Fig. 5.ª

La separación de gases mezclados por difusión, recibe el nombre de *atmolisis*.

Licuación de gases y vapores.—Los gases, lo mismo que los vapores, pueden ser condensados haciéndoles tomar el estado líquido mediante un aumento de presión y una baja temperatura, condiciones necesarias para saturar de vapor el espacio en que se hallan.

El aparato ideado por Faraday para realizar estos hechos es sencillísimo. Un tubo encorvado de paredes muy resistentes (fig. 5.ª) sirve para alojar en una rama un cuerpo capaz de desprender el que se trata de liquidar. Cerrado dicho tubo por ambos extremos y colocado de manera que la porción que contiene aquella substancia pueda ser calentada en un baño apropiado, á la vez que la otra rama está rodeada de una mezcla frigorífica, el gas desprendido por la acción del calor fuertemente comprimido por su propia tensión y enfriado lo bastante, no tarda en liquidarse.

Cailletet mandó construir en París un aparato con el cual se consigue licuar los gases difícilmente liquidables por una compresión de 300 atmósferas y la baja temperatura que se produce cuando una masa gaseosa fuertemente comprimida deja de estarlo de un modo brusco. También se emplean para conseguir esto último las mezclas frigoríficas.

En la misma época (1877) que Cailletet conseguía la licuación de ciertos gases, Pictet liquidaba el oxígeno y el hidrógeno, gases que antes se llamaban permanentes. El primitivo aparato de Pictet fué perfeccionado por él mismo en la forma siguiente: La retorta de hierro (fig. 6.ª) puede resistir una presión superior á 500 atmósferas; el tubo de cristal y de paredes de gran resistencia se halla unido á la retorta; el anhidrido carbónico que circula y se evapora en el refrigerante que rodea al tubo se condensa en otro, conducido á él por el juego de unas bombas y enfriado merced á la evaporación del gas sulfuroso líquido. De este modo se puede aprovechar el gas carbónico.

Posteriormente, Wroblewski y Olszewski han continuado los trabajos de Cailletet utilizando la ebullición rápida en el vacío del etileno, consiguiendo la licuación del oxígeno, del nitrógeno y del hidrógeno á presiones relativamente bajas, en comparación con las empleadas en ensayos anteriores.

Caracteres generales de los cuerpos líquidos. — Los cuerpos líquidos carecen, como los gases, de forma propia, y por dominar su peso á la cohesión ocupan la parte inferior de las vasijas que los contienen, á la inversa de los gases, que se extienden por todo el espacio que se les presenta; sus moléculas deben moverse con toda libertad, resbalando unas sobre otras, sin trabajo sensible, aunque sin variar sus respectivas distancias, desde el momento que la masa líquida adopta la forma de la vasija que la contiene.

La identidad de propiedades que hemos visto caracteriza al estado gaseoso de la materia y que nos ha permitido sentar leyes tan generales como las de Mariotte y Gay-Lussac, no se observa en los líquidos, pues la mayor acción que entre sí ejercen sus moléculas, hace que las propiedades varíen de unos á otros.

La presión reduce el volumen de los mismos, pero es

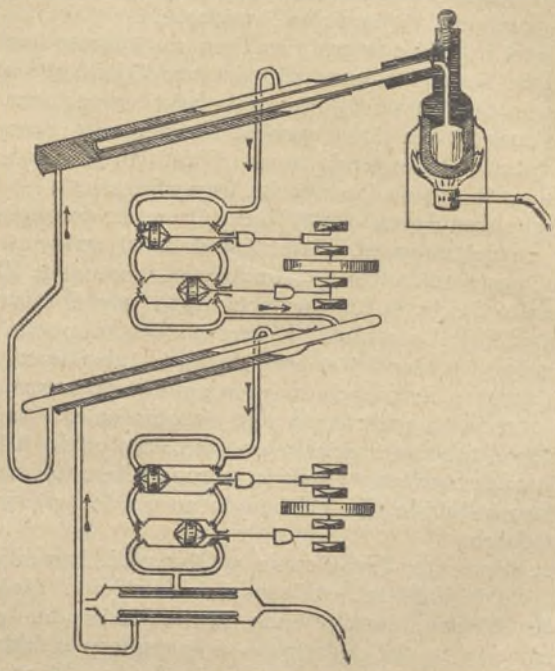


Fig. 6.ª

su influencia tan débil, que se necesitan presiones grandísimas para obtener resultados sensibles, aparte de no existir para ellos una ley general que ligue estos hechos. Los *coeficientes de comprensibilidad* son, por otra parte, dependientes de la naturaleza del cuerpo, ó sea de su composición química, al revés de lo que sucede con los gases.

Así como no existe ninguna ley general que relacione el volumen de los líquidos con sus respectivas presiones, tampoco se ha encontrado principio alguno general que se refiera

á la dilatación que aquéllos sufren por el calor. Los cambios de volumen experimentados son inferiores que en los gases, y el coeficiente de dilatación es diferente en cada caso y no permanece constante con la temperatura, aumentando con ésta hasta el extremo que, calentado el líquido en ciertas condiciones, llega á ser su volumen igual al de los cuerpos gaseosos.

Existen entre los estados líquido y gaseoso de la materia ponderable, relaciones que hacen sean considerados como los estados límites de una serie continua de estados posibles.

Conocida que fué la teoría del *punto crítico* de Andrews, nos es facilísimo comprender la licuación de los gases, así como la continuidad de estos dos estados. Si en un tubo cerrado se calienta una cierta cantidad de un líquido, tendremos para cada temperatura una cierta porción gaseosa, cuya presión será igual á la tensión del vapor correspondiente á aquel grado de calor. Si se sigue calentando, como la tensión del vapor aumenta, nueva porción de líquido, se vaporizará hasta conseguir que todo él tome el estado gaseoso. Si esto supuesto, admitimos que el espacio en que la experiencia tiene lugar es suficientemente pequeño, se comprende que, aumentando la temperatura de vaporización completa, cuanto más reducido sea aquél por tener que luchar con una presión mayor que el vapor ejerce, podrá darse el caso de que el volumen del tubo sea tan pequeño, que el vapor resultante de todo el líquido ejerza una presión igual á la crítica[1], en cuyo caso la temperatura será también la crítica; el volumen ocupado por el vapor á dicha temperatura y presión recibe el nombre de *volumen crítico*, y las tres constantes para cada gas distintas se llaman *constantes críticas*, las que corresponden á un punto singular encontrado geométricamente, en el que coexisten las propiedades del gas y el líquido bajo el mismo volumen y la misma presión y que se denomina *punto crítico*.

Destilación.—Un líquido empieza á hervir cuando por la acción del calor aparecen grandes burbujas en el fondo de la vasija que, atravesando la masa líquida, estallan en su superficie lanzando abundante vapor. La temperatura de ebullición de un líquido es la que corresponde al momento de igualarse la tensión de su vapor con la presión á que está sometido.

1 Se llama *presión crítica* la tensión límite que como vapor saturado puede resistir un cuerpo calentado á una temperatura llamada también *crítica*.

Operación inversa á la vaporización es la condensación por el frío de los vapores conseguidos á una temperatura dada, y juntos ambos fenómenos constituyen la *destilación*, la cual tiene por objeto recoger en aparatos dispuestos convenientemente un líquido volátil, separado de las substancias más fijas con las que estaba mezclado.

Los aparatos de destilación, diferentes según los casos, constan esencialmente de dos partes: el *generador de vapor*, que puede ser una caldera, retorta, matraz y hasta un simple vaso en el que se hace hervir el líquido ó la mezcla de líquidos para producir el vapor, y el *condensador* que convenientemente enfriado recibe á éste convirtiéndole en líquido. Este *refrigerante*, como también se llama al condensador, suele estar unido directamente á la retorta ó caldera, pero á veces conviene interponer entre ambos una alargadera ó tubo que sirve para aumentar la superficie de condensación.

La destilación física de que hablamos puede ser *sencilla* y *fraccionada*. La primera se usa cuando se trata de privar á un líquido de las substancias fijas que le impurifican haciéndole tomar el estado de vapor para condensarlo luego, y la segunda cuando se trata de separar especies líquidas que tengan puntos de ebullición bastante distanciados.

Puede producirse á veces un cuerpo fácilmente condensable, colocando en aquellos aparatos las especies necesarias para obtenerlo en virtud de una reacción química; en este caso la destilación se denomina *química* y tiene verdadera importancia, por ser la base de muchas preparaciones.

Caracteres generales de los cuerpos sólidos.— Los cuerpos sólidos se diferencian de los líquidos en que, no sólo tienen volumen propio, si que también forma propia; sin duda alguna, las acciones internas que en los líquidos mantienen á invariable distancia sus moléculas son más intensas, hasta el extremo de fijar su posición, dando lugar á la forma con que el cuerpo se manifiesta.

De dos maneras distintas se nos presentan los sólidos: en estado *amorfo* y en estado *cristalino*. Los cuerpos amorfos podemos considerarlos como líquidos en los que el frotamiento interno ha aumentado extraordinariamente, hasta quedar fijadas las moléculas en sus posiciones relativas; su fractura es cóncava y están limitados por superficies curvas é irregulares. En el estado amorfo manifiestan los cuerpos una elasticidad idéntica en todas las direcciones, como asimismo se transmiten por igual las radiaciones caloríficas y lumino-

sas, es decir, son los cuerpos bajo este aspecto perfectamente *isótropos*, ó sea idénticos en todos los sentidos. Como tipos de este grupo de cuerpos podemos citar el vidrio, el anhidrido arsenioso vítreo, la resina, etc.

Los cuerpos cristalinos se diferencian de los anteriores en que la fractura que aquéllos presentan es siempre plana, y en muchos casos por exfoliación puede llegarse á la forma primitiva de la substancia. Esto nos dice que las moléculas en los cuerpos cristalinos están orientadas en ciertas direcciones según ejes de simetría, resultando de esta agrupación y para cada cuerpo la *forma cristalina* correspondiente. Para el conocimiento de ésta se pueden emplear los cálculos matemáticos y sus elementos (caras, aristas, vértices, ángulos planos y ángulos sólidos) son iguales, semejantes ó simétricos.

La variada orientación de las moléculas es la causa de que el calor y la luz se propaguen de diferente manera al través de su masa. No son, pues, en general los cuerpos cristalinos idénticos en todos los sentidos, y por lo tanto son *anisótropos*. Sólo los pertenecientes al sistema regular ó cúbico son isótropos, pues la hemogeneidad propia del estado amorfo aparece en ellos por tener sus moléculas orientadas según ejes de simetría, que son iguales. Por esta razón se han considerado á los cristales pertenecientes á este sistema, como la transición gradual entre los dos aspectos mencionados del estado sólido.

Llámanse *cristales*, los cuerpos dotados de forma regular relacionada con su composición química, y *cristalizaciones*, los procedimientos con que en la naturaleza y en los laboratorios se consigue dotar de forma poliédrica á las especies químicas.

Por lo que acabamos de indicar se comprenderá que, para que un cuerpo cristalice, habrá necesidad de poner primero sus moléculas en condiciones para que libremente puedan asociarse, dando lugar á la forma que con la composición química del cuerpo esté relacionada. Así, por disolución en los líquidos, concentración y enfriamiento, cristalizan muchas substancias solubles, como la sal común, sulfato de cobre, alumbre, etc., siendo condiciones precisas para una buena cristalización el *espacio*, el *tiempo* y el *reposo*; faltando alguna de ellas, los cristales serán pequeños ó deformados. Por fusión cristalizan el azufre y el bismuto, por volatilización en el vacío á baja temperatura lo hace el fósforo, por sublimación el yodo y por reacción química el estaño.

Isomorfismo y polimorfismo.—Se llaman cuerpos *isomorfos* los que cristalizan en el mismo sistema y forma y pueden formar parte de un mismo cristal. Esta propiedad, descubierta por Mitscherlich, sirvió para formular el principio que lleva su nombre, de importantísima aplicación para determinar los pesos atómicos.

No pueden considerarse en química como cuerpos isomorfos los que únicamente poseen igual forma; es necesario, además, que tengan composición química análoga é idéntica constitución, pudiendo, por lo tanto, engrosar uno de ellos en el seno de una disolución de otro.

Se entiende por *polimorfismo*, la propiedad que tienen ciertos cuerpos de cristalizar en formas pertenecientes á sistemas diversos. Si una substancia adopta dos formas diferentes se llama *dimorfa*, si es susceptible de tomar tres *trimorfa*, y en general substancias *polimorfas* son las que pueden cristalizar en dos ó más sistemas. El carbonato cálcico cristaliza en romboedros (*espato de Islandia*), y en prismas pertenecientes al sistema rómbico (*aragonito*); el óxido de titano puede adoptar tres formas distintas y el nitrato amónico cuatro.

Sublimación.—El paso directo del estado sólido al de vapor por la acción de la temperatura y la condensación rápida de estos vapores en estado sólido se llama *sublimación*. El yodo, el cloruro mercúrico y otros cuerpos se subliman, por tener sus vapores á temperaturas más bajas á los puntos de fusión respectivos una tensión comparable á la presión atmosférica.

Los aparatos empleados para realizar esta operación, son: matraces de cuello muy largo (*sublimatorias*), retortas con alargaderas, recipientes convenientemente enfriados, etc.

Disolución.—En su acepción más general es la disolución una mezcla de varios cuerpos que, teniendo el mismo ó distinto estado, forman un todo homogéneo.

En toda disolución se consideran dos factores: el *disolvente* y el *cuerpo disuelto*; el primero es, en general, líquido, y el segundo puede presentarse en los tres estados de la materia ponderable.

En *físicas* y *químicas* se dividieron las disoluciones, según la calidad del fenómeno producido al realizarlas. La disolución del azúcar en el agua era considerada como disolución física, y la del zinc en el ácido sulfúrico diluído como química. Hoy ya no se admite por muchos tal clasificación,

en vista de los hechos observados; en las disoluciones consideradas como físicas, como la de la sal común en el agua, se observa en apariencia tan sólo el cambio de estado de aquel compuesto, pero fijando más la atención se encuentran sus propiedades y las del cuerpo disuelto alteradas, que con la variación de energía correspondiente constituyen pruebas bastantes para que el fenómeno de la disolución sea estudiado como químico. Mendeléef considera las disoluciones como combinaciones químicas, líquidas, inestables y en estado de disociación.

Los fenómenos de disolución, y principalmente el de la disolución de cuerpos sólidos en líquidos, representan un papel interesantísimo, así en la naturaleza como en la industria y en el gabinete de trabajo. Algunos cuerpos de los que forman parte de la corteza terrestre son trasladados en disolución á otros lugares donde se depositan; los seres vivos absorben multitud de substancias en este estado; en la industria á cada paso se echa mano de determinados disolventes portadores de las necesarias especies que intervienen en los fenómenos químicos que tienen lugar, ó son aquéllos el medio seguro de preparar y purificar los cuerpos obtenidos en el laboratorio, así como de imprescindible uso en la confección de las cajas de reactivos.

Tratándose de cuerpos sólidos disueltos en líquidos, Mr. Etard define el coeficiente de solubilidad, diciendo que *es la cantidad de cuerpo disuelto en 100 gramos de la disolución saturada.* Por la variación que este coeficiente experimenta con la temperatura, se construyeron por Gay-Lussac unas líneas llamadas *curvas de solubilidad* con relación á un líquido determinado, y que sirven para indicar el peso en gramos de la substancia que forma disolución saturada con 100 gramos de disolvente á una temperatura fija. Las que hoy se construyan deben hacerse con arreglo á la definición de coeficiente de solubilidad según Etard, pues Gay-Lussac lo definió diciendo *que es el peso de un cuerpo disuelto en 100 gramos de disolvente cuando la disolución está saturada.*

Saturada una disolución á una cierta temperatura, puede contener por evaporación de parte del disolvente ó por enfriamiento mayor cantidad del cuerpo sólido que la que corresponde á su saturación. La disolución entonces se llama *sobresaturada* y puede desaparecer este fenómeno, y por lo tanto depositarse parte de la substancia con la agitación del líquido en unos casos; en otros, por la presencia de un cristal del mismo cuerpo que sirviendo de núcleo obliga á las molé-

culas sólidas á agruparse convenientemente, ó por la simple exposición al aire.

Y, para terminar: del mismo modo que los gases, los líquidos mixcibles y los sólidos con sus disolventes tienden cuando se les coloca en condiciones análogas á mezclarse entre sí, es decir, á ocupar cada uno el volumen completo, y así como la expansibilidad de una masa gaseosa es la causa de la presión ejercida sobre las paredes de la vasija que la encierra, se comprende que, si al hacer lo mismo las moléculas del sólido á través de las capas líquidas que en su contacto se ponen, se detiene esta expansión por medio de un tabique poroso capaz de dejar pasar las moléculas del líquido y no las del cuerpo disuelto, éstas últimas ejercerán sobre el obstáculo mencionado una cierta presión [1].

Esta presión, llamada *osmótica*, está sujeta á los siguientes principios: *La presión osmótica es proporcional á la concentración de las disoluciones ó inversamente proporcional al volumen si la temperatura es constante* (Pfeffer).

Dicha presión aumenta proporcionalmente con la temperatura y en la misma relación, cualquiera que sea la substancia disuelta, suponiendo constante la concentración.

La presión osmótica de una disolución es igual á la presión que ejercería la misma cantidad del cuerpo disuelto reducida á gas y ocupando un volumen idéntico al de la disolución. (Vant'-Hoff.)

Finalmente, *dos disoluciones que á la misma temperatura tienen idéntica presión osmótica, contienen en volúmenes iguales el mismo número de moléculas.* (Avogadro).

Las variaciones que experimenta el *punto de solidificación* de las disoluciones con respecto á la temperatura de solidificación del disolvente puro, tienen importancia.

Blagden enunció la siguiente ley que lleva su nombre y que se refiere á las disoluciones acuosas. Dice así: *El descenso del punto de congelación del agua es proporcional al peso del cuerpo disuelto en una cantidad constante de aquel líquido.* Pero el principio más importante se debe á Raoult. Según este principio, *la temperatura de congelación de las disoluciones (hechas con un mismo volumen de un líquido determinado) de substancias distintas disueltas en cantidades iguales ó pro-*

1 Los vasos porosos se construyen de porcelana porosa; se sumergen en una disolución de sulfato cúprico y se llenan de otra de ferrocianuro potásico, se lavan luego bien y secan con trozos de papel de filtro. Con esto se consigue que dentro de la masa del vaso se forme una capa de ferrocianuro de cobre rojo que es el verdadero tabique semipermeable.

porcionales á sus respectivos pesos moleculares, es la misma. Las disoluciones así preparadas se llaman *equimoleculares.*

El hecho observado de que las disoluciones tienen un *punto de ebullición* más elevado que el disolvente puro y el de que la tensión de vapor crece con la temperatura, autorizó en 1847 á Babo para afirmar que las substancias fijas disueltas en los líquidos disminuyen la tensión de sus vapores, y por lo tanto aumentan la temperatura de ebullición de aquéllos.

Wüllner enunció una ley que lleva su nombre, y por la cual *la relación entre la citada disminución que origina una cierta cantidad de substancia fija disuelta en un peso constante de agua y la tensión del agua pura á idéntico grado de calor, es proporcional al peso del cuerpo sólido disuelto.*

Raoult también es autor de un principio interesantísimo que se enuncia diciendo que, *las disoluciones equimoleculares de diversas substancias en un mismo disolvente, tienen igual punto de ebullición.*

CAPITULO III

Teoría atómico-molecular

Hipótesis de Dalton.—Este ilustre sabio, á quien se considera como el promotor de la teoría atómica por recurrir á la hipótesis antigua de los filósofos griegos, resucitó el concepto de la divisibilidad de la materia hasta un límite, que es el átomo, definido por la cantidad más pequeña de un cuerpo que podemos concebir y que dotado de personalidad constituye el individuo químico, capaz de trasladarse íntegro de unas combinaciones á otras.

Estos átomos, unidos entre sí por la afinidad, forman las moléculas de los cuerpos, las que pueden ser uniatómicas, biatómicas, triatómicas, etc.

Los átomos dentro de una misma manera de ser de la materia son homogéneos, y diferentes, por lo tanto, en los distintos cuerpos simples. Las combinaciones se verifican *como si resultaran de la yuxtaposición de los átomos.*

Con estas concepciones teóricas nos explicamos perfectamente las leyes de las proporciones definidas y múltiples (Proust y Dalton), pues al admitir el átomo indivisible, siendo material y extenso, un número determinado de éstos de cada uno de los componentes se unirán en amigable consorcio para dar lugar á las diferentes moléculas de los cuerpos compuestos y la serie de combinaciones que dos substancias puedan formar, han de resultar por acumulación de sucesivos átomos. Lo mismo puede deducirse la ley de los equivalentes, la de la neutralidad de las sales (Wenzel) y todos los trabajos que realiza el químico al tratar de obtener especies que tengan ó no representación en la naturaleza, como con las notas de la gama repetidas en octavas en el teclado de un piano, un concienzudo artista puede ejecutar las más brillantes composiciones ya conocidas ó crear otras nuevas.

Hipótesis de Avogadro.—Del estudio que en otro lu-

gar hicimos de las leyes de Gay-Lussac y del equivalente en volumen de los cuerpos, podemos deducir que *á igualdad de presión, volumen y temperatura, todos los gases contienen el mismo número de moléculas.*

En la demostración experimental de esta hipótesis con el cloro é hidrógeno se ha admitido que las moléculas de estos gases están á su vez formadas de dos átomos cada una, y que en el acto de la combinación una con otra dan dos de ácido clorhídrico, originándose con las m de cloro contenidas en un volumen gaseoso y un número igual de moléculas de hidrógeno encerradas en otro volumen idéntico $2m$ de aquel compuesto, con lo cual queda perfectamente claro el hecho de que en las mismas condiciones de presión y temperatura el volumen del cuerpo resultante es doble que el de uno de sus componentes. Esta admisión es necesaria y extensible á otros gases.

Idea del peso molecular partiendo de la hipótesis de Avogadro y su determinación por medio de la densidad gaseosa.—Del enunciado de la hipótesis de Avogadro vamos á deducir la idea de *peso molecular* y su determinación para muchos casos por medio de la densidad gaseosa.

Si volúmenes iguales de gases diferentes, simples ó compuestos, tomados en idénticas condiciones de presión y temperatura, contienen el mismo número n de moléculas, y aquéllos pesan respectivamente P, P', P'', P''',... el peso respectivo de cada una de las moléculas de los distintos cuerpos, siendo, como demuestra la teoría cinética, todas iguales, vendrá representado por las fracciones

$$\frac{P}{n}, \frac{P'}{n}, \frac{P''}{n}, \frac{P'''}{n}, \ldots$$

Ahora bien; relacionando los pesos de cada una de estas moléculas con el de una que se tome como unidad ó término de comparación, tendremos:

$$\frac{P}{n} : \frac{P'''}{n} = \frac{Pn}{P'''n} = \frac{P}{P'''};$$

$$\frac{P'}{n} : \frac{P'''}{n} = \frac{P'n}{P'''n} = \frac{P'}{P'''} ; \ldots..$$

de donde deducimos que la misma relación que existe entre los pesos de dos moléculas, tomada una de ellas como tipo de comparación, existe también entre los pesos de volúmenes iguales de ambos cuerpos gaseosos puestos en igualdad de condiciones de presión y temperatura.

Esto, que es posible determinarlo, nos permite asignar números á los distintos cuerpos simples y compuestos que representen los pesos relativos de sus diferentes moléculas, sin llegar á aislar éstas para determinar su peso directamente, ambas cosas hoy imposibles.

Se llama, pues, *peso molecular de un cuerpo la relación que existe entre el peso de su molécula y el de otra de otro cuerpo que se toma como término de comparación.* Si convenimos en tomar como unidad el peso de un litro de hidrógeno, la relación entre lo que pese un litro de un gas cualquiera y el peso de un volumen igual de hidrógeno en idénticas condiciones de presión y temperatura, expresará la relación existente entre los pesos de las respectivas moléculas. Pero como estas relaciones son la expresión del peso específico ó densidad de los gases, resulta que: *el peso molecular de los gases es directamente proporcioual á su peso específico ó densidad.* Por lo tanto, si tomamos un gas por unidad, el peso específico será expresión del peso molecular.

Ahora bien; la unidad adoptada es el hidrógeno y el volumen asignado á su molécula, 2 [1].

Así, pues, puede definirse el peso molecular de las substancias gaseosas diciendo que es *el duplo de su densidad con relación al hidrógeno.* Llamando P_m al peso molecular y D_h la densidad con relación al hidrógeno, podrá representarse aquél por la siguiente fórmula:

$$P_m = 2\ D_h$$

1 La unidad de peso atómico es, por consiguiente, H = 1. Para que coincidan las unidades de peso con las de volumen, se ha convenido en tomar por unidad de volumen la capacidad ocupada por un gramo de hidrógeno á 0° y 760 m. m. de presión. Como un litro de este gas pesa en las condiciones normales 0,089, un gramo de hidrógeno contendrá 11,12 veces este peso, ó lo que es lo mismo, ocupará 11 litros, 12. Este volumen es el correspondiente al átomo gramo. Siendo la unidad de peso molecular H = 2, el volumen de la molécula-gramo será 22, 24, que es el que pesa dos gramos tratándose del hidrógeno. Ocupando los gases en general dos volúmenes por molécula, la molécula gramo, es decir, su peso molecular expresado en gramos, corresponderá siempre al volumen 22,24.

Cuando las densidades de los cuerpos gaseosos están referidas al aire, tomado por unidad, ha de multiplicarse la D_a con relación al aire por el duplo de la densidad de éste con respecto al hidrógeno, que es 14'3781. Y como el duplo de este número es 28'7562, el peso molecular vendrá representado por la fórmula siguiente:

$$P_m = D_a \times 28'7562$$

Determinación del peso molecular de los cuerpos no gaseosos ni susceptibles de reducirse á vapor.— Si los cuerpos, cuyo peso molecular queremos hallar, no son gaseosos ni susceptibles de tomar el estado de vapor, siempre y cuando sean capaces de disolverse en ciertos líquidos, podrán emplearse en la mencionada investigación alguno de los métodos físicos que brevemente vamos á exponer.

(*a*) *Procedimiento crioscópico.*—Según ya vimos en el estudio de la temperatura de solidificación de las disoluciones, y merced á unos trabajos publicados en el año 1882 por el químico francés M. Raoult, el descenso del punto de solidificación de las disoluciones equimoleculares de las diferentes especies es una cantidad constante para el mismo disolvente, es decir, que el *descenso del punto de congelación está en relación inversa del peso molecular del cuerpo disuelto.*

Se llama *coeficiente de descenso bruto*, la relación entre el descenso C observado por el termómetro y el peso P de la substancia disuelta en 100 gramos de disolvente, relación que nos interesa conocer, pues multiplicada por M (peso molecular del cuerpo disuelto) da la expresión $\frac{C}{P} \times M$, que se llama *descenso molecular*; éste es el que produciría una molécula de la especie química disuelta en 100 gramos de disolvente y se representa por T.

Tenemos, pues:

$$T = M \times \frac{C}{P}, \text{ de donde } M = T \times \frac{P}{C}$$

Para determinar el valor de T para ciertas substancias de propiedades análogas, se toma un peso fijo de una de ellas de peso molecular conocido y se disuelve en el ácido acético, por ejemplo; se halla el descenso del punto de congelación

(sabiendo, por consiguiente, la misma constante del ácido acético puro) y en la igualdad $M = T \times \frac{P}{C}$ se sustituyen los valores correspondientes en lugar de las letras, efectuando luego las operaciones indicadas.

Disolventes	Valores de T	Disolventes	Valores de T
Agua.	19	Fenol.	76
Acido acético..	39	Bromuro de etileno..	118
Acido fórmico.	27,7	Nitrobencina.	70,7
Bencina.	25 / 49		

Conociendo, pues, el valor de *T*, el problema de la determinación del peso molecular de un cuerpo soluble en alguno de los disolventes anteriores es el que nos interesa resolver, lo cual se consigue de un modo semejante.

Ejemplo: El descenso producido por 0,5 gramos de agua agregados á 100 de ácido acético, es de 1°,05 (Rüdorff).

$$M = T \times \frac{P}{C} = 39 \times \frac{0,5}{1,05} = 18,33$$

El ilustre autor del método crioscópico emplea un sencillísimo mecanismo para determinar los descensos de los puntos de congelación [1].

Un simple tubo de ensayo hace de probeta crioscópica, el cual lleva un termómetro sensible, cuyas divisiones representan 5 centésimas de grado cada una. Un aparato refrigerador y otro protector acompañan al sistema así formado, y para destruir la sobrefusión que el disolvente puede experimentar, el simple movimiento del termómetro basta.

(b) *Método ebulloscópico.*—De los principios expuestos cuando de las tensiones de vapor de las disoluciones hablamos, se deducen las consecuencias siguientes, que son las bases fundamentales del método ebulloscópico.

Del descubrimiento de Babo se infiere que, *el punto de ebullición de un líquido sube cuando en él se disuelve un cuerpo fijo.* Asimismo, de la ley de Vüllner se desprende que, *entre*

1 Raoult, crioscopia.

ciertos límites de concentración, la elevación del punto de ebullición es proporcional al peso del cuerpo disuelto. Y por último, de la ley de Raoult sacamos el importantísimo principio confirmado por la experiencia, que dice: *A igualdad de concentración, el aumento del punto de ebullición de un líquido está en razón inversa de las magnitudes moleculares de los cuerpos disueltos.*

Estas relaciones físico-químicas permiten determinar el peso molecular de los cuerpos por medio de una fórmula en un todo semejante á la deducida de los principios crioscópicos antes expuestos, y que es

$$M = E \times \frac{P}{e} \quad \text{(a)}$$

en la que M representa el peso molecular que tratamos de hallar, E la constante variable con la naturaleza del líquido, la cual se determina experimentalmente operando con cuerpos de peso molecular conocido, y e el retardo observado en el punto de ebullición del disolvente cuando en su seno contiene un peso P de la substancia, cuyo peso molecular se busca. Como vemos, el coeficiente T, llamado descenso molecular, se corresponde en este caso con la constante E, que representa la igual elevación del punto de ebullición de un líquido. cuando en 100 gramos de él se disuelve una molécula de un cuerpo fijo. Sus valores para los principales líquidos, son:

Disolventes	Valores de E	Disolventes	Valores de E
Alcohol metílico. .	9,2	Bencina.	25
Agua.	5,2	Acido acético.	25,3
Alcohol ordinario.	11,5	Acetona..	16,8
Eter.	21,1	Sulfuro de carbono.	23,7

Para la determinación de los datos experimentales del método ebulliscópico se emplean los llamados ebullómetros. En todos ellos (Beckmann, Raoult, etc.), hay una vasija ebullométrica con un termómetro metastático, que fija el grado termométrico necesario para hervir el disolvente puro primero, y después el descenso que ocasiona la disolución de un peso conocido de la substancia disuelta en el disolvente elegido para estos ensayos.

Ejemplo: Para determinar el peso molecular del azufre se disuelve un gramo de este cuerpo en 100 de sulfuro de carbono, y se observa que el punto de ebullición del disolvente se eleva 0°,37.

Como sabemos que el ascenso molecular del punto de ebullición es para el sulfuro de carbono 23,7, tendremos para valor del peso molecular, sustituyendo cantidades en la fórmula general:

$$M = 23{,}7 \frac{1}{0{,}37} = 64{,}05$$

Otros procedimientos existen también para determinar los pesos moleculares, y entre ellos el basado en la presión osmótica de las disoluciones, y el que aprovecha las relaciones entre la tensión superficial de un líquido y el peso molecular. El primero no ha recibido aún grande aplicación, pero ha sido practicado con el fin de esclarecer el peso relativo de la molécula gramo de algunas substancias orgánicas, á las que no han podido aplicarse los demás procedimientos. Tal sucede en la determinación del peso molecular de las gomas y de las dextrinas, fijado por la medida de la presión osmótica (Linebarger).

Métodos químicos.—La condición precisa para que la aplicación de los métodos químicos sea posible, es que la substancia cuyo peso molecular se determina sea capaz de unirse á otra de magnitud molecular conocida, ó que aquélla pueda descomponerse en especies cuyos respectivos pesos moleculares sean fácilmente determinables por alguno de los métodos explicados, para deducir de ellos la magnitud molecular de la substancia primitiva.

Los métodos químicos son tres: el de *adición*, el de *sustitución* y el de las *transformaciones sucesivas*.

El primero se usa cuando la especie química de que se trata es de carácter ácido ó básico. Si es un ácido, se combina con una base de peso molecular conocido (el óxido de plata se emplea mucho)[1] para originar una sal neutra; se hace el análisis de este compuesto y se plantea la siguiente proporción:

1 La plata se usa con preferencia porque no entra en combinación más que con una molécula de ácido monobásico; sus sales son anhidras, y en su descomposición por el calor, sobre todo las especies orgánicas, dejan un residuo de aquel metal en las mejores condiciones para hallar su peso.

A, tanto p. $^0/_0$ de ácido : B, tanto p. $^0/_0$ de base : : x, peso molecular del ácido : M, peso molecular de la base (conocido), de la cual podemos despejar x, que nos representa el peso molecular buscado.

En el caso de tratarse de una substancia básica, la combinación se efectuará con un ácido de peso molecular conocido, y analizando luego el compuesto salino resultante, se razona de un modo análogo.

El método por sustitución se practica reemplazando un átomo de la molécula cuya magnitud se busca, por otro de peso conocido.

El de las transformaciones sucesivas consiste en convertir el cuerpo ensayado en otros de peso molecular conocido ó fácilmente determinable, para deducir luego de sus magnitudes relativas el valor de la molécula gramo de la substancia que ha experimentado la transformación. Así, en la determinación del peso molecular del oxicloruro de fósforo se provoca la reacción que tiene lugar entre este cuerpo y el agua, por la que resultan los ácidos fosfórico y clorhídrico.

Pesos atómicos: su determinación.—La menor cantidad de un cuerpo capaz de transportarse en las combinaciones se llama átomo, según ya vimos, y su peso con relación al de la mínima cantidad de otro tomado como tipo de comparación se denomina *peso atómico*. Dalton tomó como punto de partida el hidrógeno = 1, y Berzelius el oxígeno = 100.

En el día se refieren los pesos atómicos á la unidad de Dalton, pero hallando sus valores con relación al oxígeno (O = 16) y aplicando luego en todos los casos la existente entre las dos citadas unidades.

Para hallar el peso relativo de los átomos de los cuerpos simples que siendo gaseosos ó volátiles sean capaces de formar compuestos en el mismo estado, necesitamos saber la composición de éstos, su peso molecular y el del elemento. Con estos datos no sólo hallaremos el valor buscado, si que también sabremos el número de átomos que entran á formar parte de la molécula. El método de las densidades gaseosas nos proporcionará la magnitud molecular de cada compuesto, en el que entre el elemento problema y de la composición cuantitativa de los mismos, sacaremos los valores para las cantidades atómicas de aquél, que podrán representar uno ó varios átomos. De aquí se infiere que la menor de todas ellas se podrá tomar por el peso atómico del elemento.

Este método, que se llama del *máximo común divisor molecular*, se aplica también á los casos en los que el cuerpo simple ni es gaseoso ni volátil, como el carbono, pero sí capaz de formar compuestos en estado de vapor.

Ejemplo: Determinación del peso atómico del oxígeno.

Peso molecular del oxígeno = 32.

Compuestos oxigenados analizados	Peso molecular	Cantidad de oxígeno existente en la molécula gramo
Agua..	18	16
Oxido nítrico..	30	16
Anhidrido sulfuroso.. . . .	64	32
Acido sulfúrico.	98	64
Alcohol etílico.	46	16
Acido acético..	60	32

Comparando entre sí estas cantidades de oxígeno, se ve claramente que la menor de ellas es 16, máximo común divisor de las demás, y por lo tanto este número es el que representa el peso atómico del oxígeno. Claro está que el peso atómico obtenido será tanto más exacto cuanto mayor sea el número de cuerpos analizados.

Determinado de esta manera el peso atómico de un elemento y conocido su peso molecular, podremos saber el número de átomos que componen las moléculas de los diversos cuerpos simples, pues siempre tendremos llamando M el peso molecular, A el atómico y n el número de átomos, que

$$M = A \times n, \text{ de donde } n = \frac{M}{A}$$

(*Método fundado en los calores específicos.*—Dulong y Petit notaron que el calor específico de los cuerpos simples está en razón inversa de su peso atómico, y establecieron la ley siguiente: *los números que representan los calores específicos de los elementos sólidos, multiplicados por sus pesos atómicos, dan un producto sensiblemente constante*, que es 6, 4, designado con el nombre de equivalente térmico ó calor atómico.)

Llamando P_a al peso atómico y C_e al calor específico, tendremos como expresión de esta ley límite, que:

$$P_a \; C_e = 6{,}4, \text{ de donde } P_a = \frac{C_e}{6{,}4};$$

relación que nos permite calcular el peso atómico de los cuerpos en función de su calor específico y del equivalente térmico.

Método fundado en la ley de Mitscherlich.—Cuando dos metales dan origen á compuestos cristalinos isomorfos, la fórmula química que indica la composición de estos cuerpos es semejante. Así, tenemos que la alúmina (corindón) y el óxido férrico cristalizado (oligisto) cristalizan en romboedros; de modo que, según esta ley, deben tener la misma constitución química, y si el óxido férrico tiene por fórmula $Fe_2 O_3$, la de la alúmina será $Al_2 O_3$.

Una vez ya asignada la fórmula á la alúmina $Al_2 O_3$, se determina el peso atómico del aluminio, conociendo la composición centesimal de este compuesto (aluminio 53,40, oxígeno 46,60) y estableciendo una proporción:

$$46{,}60 : 53{,}40 :: 48 : 2x.$$

Volumen atómico y molecular.—Se da este nombre al cociente que resulta de dividir el peso atómico ó el molecular de un cuerpo por su densidad. Refiriendo ésta al hidrógeno se obtiene para volumen atómico del oxígeno el número 1, ó sea $\frac{16}{16}$ y para volumen molecular la cifra 2, ó sea $\frac{32}{16} = 2$.

Importancia grandísima tienen los pesos atómicos, así como el volumen específico ó correspondiente á la molécula gramo en la resolución de los problemas que generalmente se refieren al cálculo de los componentes que deben emplearse en la preparación de un compuesto dado. El conocimiento de las fórmulas químicas y de las ecuaciones que representan el resultado de los fenómenos químicos que sucesivamente se irán exponiendo en la parte descriptiva de esta obra, es necesario. Del estudio de unas y otras nos vamos á ocupar en el capítulo siguiente.

Tabla de pesos atómicos

Oxígeno = 16

Nombres	Simbolos	Pesos atómicos
Aluminio	Al	27,1
Antimonio	Sb	120,2
Argón	A ó Ar	39,9
Arsénico	As	75
Azufre	S	32,06
Bario	Ba	137,4
Berilio	Be	9,1
Bismuto	Bi	208
Boro	B ó Bo	11
Bromo	Br	79,96
Cadmio	Cd	112,4
Calcio	Ca	40,1
Carbono	C	12
Cerio	Ce	140,25
Cesio	Cs	132,9
Cloro	Cl	35,45
Cobalto	Co	59
Cobre	Cu	63,6
Cromo	Cr	52,1
Erbio	Er	166
Escandio	Sc	44,1
Estaño	Sn	119
Estroncio	Sr	87,6
Fluor	F ó Fl	19
Fósforo	P ó Ph	31
Gadolinio	Gd	156
Galio	Ga	70
Germanio	Ge	72,5
Helio	He	4
Hidrógeno	H	1,008
Hierro	Fe	55,9
Indio	In	115
Iridio	Ir	193
Iterbio	Ib	173
Itrio	It ó Y	89
Kripton	Kr	81,8
Lantano	La	138,9
Litio	Li	7,03
Magnesio	Mg	24,36
Manganeso	Mn	55
Mercurio	Hg	200
Molibdeno	Mo	96
Neodimio	Nd	143,6
Neon	Ne	20
Níquel	Ni	58,7

Nombres	Símbolos	Pesos atómicos
Niobio	Nb	94
Nitrógeno	N	14,01
Oro	Au	197,2
Osmio	Os	191
Oxígeno	O	16
Paladio	Pd	106,5
Plata	Ag	107'93
Platino	Pt	194,8
Plomo	Pb	206,9
Potasio	K	39,15
Praseodimio	Pr	140,5
Radio	Ra	225
Rodio	Rh	103
Rubidio	Rb	85,5
Rutenio	Ru	101,7
Samario	Sm	150,3
Selenio	Se	79,2
Silicio	Si	28,4
Sodio	Na	23,05
Talio	Tl	204,1
Tantalo	Ta	181
Teluro	Te	127,6
Terbio	Tb	159,2
Titano	Ti	48,1
Torio	Th	232,5
Tulio	Tu	171
Urano	Ur	238,5
Vanadio	V	51,2
Wolfram (Tungsteno)	W	184
Xenon	X	128
Yodo	I	126,97
Zinc	Zn	65,4
Zircón	Zr	90,6

CAPITULO IV

Notación química

Los cuerpos simples ó substancias límites que estudia la química, poseen nombres propios que les distinguen y que, modificados conforme á las reglas de la nomenclatura, constituyen el lenguaje químico. Así también, para facilitar la interpretación de los fenómenos químicos, se usan letras que vienen á representar sencillamente los equivalentes ó los pesos atómicos de los distintos cuerpos. Estas representaciones abreviadas se llaman *símbolos*.

A Berzelius se debe la idea de confeccionar una escritura simbólica, la cual empezó á usarse el año 1813.

Este sistema de representación consiste en simbolizar los elementos químicos por la inicial de su nombre latino ó por ésta seguida de otra letra perteneciente á aquél, cuando el cuerpo posee idéntica inicial que el nombre de otro elemento. El uso de los nombres latinos fué propuesto por el ilustre químico sueco, con el fin de que fueran unánimemente aceptados.

Con la tabla de pesos atómicos á la vista, podremos comprender bien el sistema de notación de los elementos en ella comprendidos. Así, por ejemplo: el hidrógeno (hidrogenium) se representa por H, el oxígeno (oxigenium) por O, el azufre (sulfur) por S, el potasio (kalium) por K, el cobre (cuprum) por Cu, etc. Los elementos que empiezan por la misma letra poseen un símbolo formado por la inicial sola, tratándose del elemento más antiguamente conocido, y por aquélla y una de las letras siguientes de las que componen sus nombres respectivos, los demás; así el carbono, el cloro, el calcio y el cadmio se representan, respectivamente, por C, Cl, Ca y Cd.

Además de este valor puramente cualitativo que los símbolos poseen, tienen otro cuantitativo que indica el equivalente ó el peso atómico del elemento, según sea la magnitud ponderal adoptada. Para representar un solo átomo, basta es-

cribir el símbolo del cuerpo simple correspondiente; pero si se quieren expresar más, se indica su número con un exponente ó subíndice colocado en el tercio superior ó inferior de la derecha del símbolo. Esta misma representación adoptan las moléculas de los cuerpos simples, expresando, como hace al caso, el número de átomos que cada una contiene.

En los cuerpos compuestos y en los que la yuxtaposición de los átomos de los distintos elementos forman sus moléculas respectivas, el acoplamiento de los símbolos afectados con el exponente que les corresponda, nos dará las *fórmulas* de los mismos. Para el conocimiento de éstas creemos oportuno hacer un ligero resumen de las principales teorías que han servido para explicar la constitución química de los cuerpos.

A las teorías antiguas dadas para expresar dicha constitución, dualismo [1], unitarismo [2], radicales [3] y tipos químicos [4], siguió la teoría de la cuantivalencia de gran importancia para el desarrollo del problema representativo de los cuerpos, planteado por los fundadores de la nomenclatura.

Cuantivalencia de los átomos.—Por algún tiempo se fueron usando los tipos químicos, hasta que Kekulé, Cooper y otros observaron que no todos los átomos de los distintos cuerpos poseen el mismo poder de combinación: un átomo de carbono se une á cuatro de hidrógeno; uno de nitrógeno necesita tres; un átomo de oxígeno tiene que combinarse

1 El dualismo estaba fundado en los siguientes hechos: 1.º Formación de las sales por la combinación de los óxidos básicos con los ácidos anhidros. 2.º Descomposición de estos cuerpos salinos por la acción del calor. Y 3.º. Descomposición por la corriente eléctrica de ciertos compuestos binarios no oxigenados y de las sales alcalinas.

Divididas las especies químicas compuestas en binarias, ternarias y cuaternarias, resultan las primeras, según este sistema explicativo de la combinación, del enlace íntimo de un cuerpo simple con otro también elemental, llamándose el compuesto resultante *binario de primer orden*, como por ejemplo el ácido sulfúrico anhidro ($S\,O_3$). Los cuerpos ternarios son los resultantes de la unión de dos binarios de primer orden con un elemento común como el sulfato potásico ($S\,O_3$, $K\,O$). Por fin, los compuestos cuaternarios se forman con dos binarios de segundo orden que tengan dos elementos comunes, como sucede con el sulfato doble de potasio y de cobre ($K\,O$, $S\,O_3$, $Cu\,O$, $S\,O_3$).

La teoría electroquímica fué la confirmación del dualismo, porque, según aquélla, la combinación se verifica en virtud de la neutralización de las electricidades opuestas que caracterizan á los cuerpos que en ella intervienen, pudiendo sustituir unos elementos por otros del mismo carácter eléctrico, aunque de distinta intensidad.

2 El unitarismo rechaza el antagonismo eléctrico, resultando ser la combinación *un edificio molecular único, en el que las moléculas son los sillares que lo constituyen*. Así, el sulfato potásico antes formulado resulta de la unión de un átomo de azufre, cuatro de oxígeno y dos de potasio ($S\,O_4\,K_2$).

3 Radical es todo cuerpo simple ó compuesto que funciona como simple, teniendo por lo tanto una cuantivalencia especial. Según esto, se clasifican en simples y compuestos y también en reales é hipotéticos. Los primeros son aquellos que se pueden aislar, y los segundos, por el contrario, son los que no se pueden obtener por los medios hasta hoy conocidos. Ejemplo de radical real es el carbonilo ($C\,O$) y de hipotético el amonio ($N\,H_4$).

4 La necesidad de formular los cuerpos de la química obligó á Gerhardt á referir la composición de cada uno de ellos á ciertos patrones ó moldes que designó con el nombre de *tipos químicos*. Estos fueron los cuatro siguientes: *molécula de hidrógeno* (H_2), *agua* ($H_2\,O$), *amoniaco* ($N\,H_3$) y *carburo tetrahídrico ó formeno* ($C\,H_4$).

con dos de hidrógeno, y uno de cloro lo hace siempre con otro de dicho elemento. Resulta de estos hechos, que el carbono tiene una capacidad de saturación con respecto al hidrógeno cuádruple de la que el cloro posee; el nitrógeno triple y doble el oxígeno. El valor de combinación química de los átomos ha recibido diferentes nombres, llamándose *valencia* y *cuantivalencia* por unos, *dinamicidad* y *atomicidad* por otros. Estas dos últimas palabras son impropias.

La valencia de un cuerpo se mide por el número de átomos de hidrógeno ó de un elemento de capacidad de saturación conocida, que pueden unirse con él para formar un compuesto saturado. Así, pues, las sustituciones de unos cuerpos por otros se verificarán siempre con arreglo á su valor atómico respectivo.

Los cuerpos que como el cloro, el bromo y el potasio queda satisfecha su capacidad de combinación con un átomo de hidrógeno, se llaman *monovalentes;* si se combinan con dos, como el oxígeno y el azufre, *divalentes*; los que como el nitrógeno necesitan tres átomos de hidrógeno ó de otro elemento monovalente para estar saturados, se llaman *trivalentes*; *tetravalentes* los que equivalen á cuatro átomos monovalentes, como el carbono y el silicio; *pentavalentes*, *exavalentes*, etc., si se combinan con cinco, seis, etc., átomos de hidrógeno.

Siendo en muchas ocasiones difícil disponer de combinaciones hidrogenadas que determinen la valencia de los elementos, se echa mano de los compuestos clorados, bromados, etcétera, y mejor todavía, si es posible, de las especies que algunos cuerpos simples forman con los radicales hidrocarbonados. Tal sucede con los metales, á los que se les asignó un valor atómico distinto del que les corresponde.

La cuantivalencia de los cuerpos no es constante, pudiendo presentarse un mismo elemento con más de una capacidad de saturación; así, el fósforo con el hidrógeno forma, entre otros compuestos, el $Ph\ H_3$ (hidrógeno fosforado gaseoso) y en el que funciona como trivalente; con el cloro también se une el fósforo en las proporciones que indican las fórmulas $Ph\ Cl_3$ (tricloruro de fósforo) y $Ph\ Cl_5$ (pentacloruro), resultando ser por lo tanto, trivalente y pentavalente á la vez. El plomo, que es divalente en el compuesto $Pb\ Cl_2$, es tetravalente en el $Pb\ (C_2\ H_5)_4$; el nitrógeno, que con el hidrógeno funciona como trivalente, se considera poseedor de una valencia quíntuple en el cloruro amónico ($Cl\ N\ H_4$).

Antes se explicaban estos casos de cuantivalencia varia-

ble, diciendo que el cuerpo más estable debía indicar la valencia del elemento; así, siendo el tricloruro de fósforo el más estable de los dos cloruros, la capacidad del fósforo será tres; pero hoy no puede admitirse la razón precedente, desde el momento que la experiencia demuestra la existencia del pentacloruro.

La cuantivalencia, tanto de los elementos (radicales simples) como de los radicales compuestos, se ha representado de varias maneras. Con este objeto se han usado los números romanos colocados en la parte superior derecha del símbolo correspondiente. Kekulé indicaba el número de valencias disponibles con rayas unidas por un trazo vertical, las cuales se han sustituído hoy por comillas ó guiones más sencillos. He aquí las representaciones á que nos referimos:

Cl^{I}, Cl' ó $Cl-$ S^{II}, S'' ó $S\sqsubset$ N^{III}, N''' ó $N\sqsubset$

Cloro Azufre Nitrógeno

C^{IV}, $C\sqsubset$ ó $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ $-O-H$ $-N<^{H}_{H}$

Carbono Oxhidrilo Amidógeno

$-C<^{H}_{H}{}^{H}$ $=C=O$

Metilo Oxido de carbono (carbonilo)

Las cuantivalencias que posee un cuerpo, no solamente son capaces de saturarse con los átomos de otro, sino que entre los de su misma especie puede existir un cambio de una ó varias de aquéllas, dando origen desde las moléculas biatómicas más sencillas hasta los compuestos de mayor complicación. De este modo nos damos cuenta, al ver saturadas todas las valencias de un conjunto atómico, de las grandes analogías que ligan unos cuerpos con otros.

Con la siguiente disposición resultan saturadas y estables las moléculas de cloro, gas sulfuroso, agua oxigenada y ácido sulfúrico:

$$Cl - Cl \qquad S < \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \qquad H - O - O - H$$

$$H - O - O - S - O - O - H$$

Por esta cesión mutua que se verifica entre las cuantivalencias de los elementos polivalentes y tratándose del carbono en particular, se originan una infinidad de compuestos orgánicos hoy conocidos y estudiados, cuyas cadenas carbonadas poseen un sencillo, un doble ó un triple enlace, según resulten del cambio de una, dos ó tres valencias entre dos átomos de carbono; merced á ella, la disposición en serie de estos átomos permite formular las especies químicas, cuyos elementos distintos al carbono saturarán las valencias libres; del mismo modo los átomos de este cuerpo que en una cadena larga ocupen los extremos, podrán cederse mutuamente una ó más cuantivalencias cerrando espacio. Hemos de ver oportunamente que las propiedades de los compuestos orgánicos responden á la forma de la cadena; si ésta es abierta (acíclica), el compuesto que representa se llama *acíclico*, y si es cerrada (cíclica) se denomina, por lo tanto, compuesto *cíclico*. Unos y otros forman las dos grandes series que comprende la química del carbono.

Fórmulas químicas.—La fórmula de un cuerpo se puede considerar como la expresión de su molécula. Se dividen en empíricas y racionales; las primeras son aquellas que ponen de manifiesto los elementos que entran á formar el cuerpo por sus símbolos, expresando el peso molecular del mismo y por lo tanto su composición, pero sin indicar la teoría de formulación en que se basan, y las segundas, al contrario, manifiestan claramente, además de los datos anteriores, el método adoptado para explicar la constitución de las especies que representan.

Además de esta clase de fórmulas, la experimentación nos conduce á otra serie de expresiones llamadas desarrolladas, que en la mayoría de los casos conviene utilizar y que, como dice muy bien Ostwald, son las verdaderas ecuaciones de los cuerpos, en las que van expresadas sus propiedades más culminantes.

Determinación de la fórmula de un cuerpo.—Para determinar la fórmula de un cuerpo compuesto, se necesita el conocimiento previo de su peso molecular y de su

composición centesimal; el primer dato se obtiene poniendo en práctica alguno de los procedimientos expuestos, y el segundo por la vía analítica. Preparado así el problema, determinaremos la cantidad en peso que en la molécula gramo del compuesto existe de cada uno de los elementos que la forman, es decir, hallaremos la composición molecular por medio de convenientes proporciones. Dividiendo las cantidades obtenidas por el peso atómico del elemento correspondiente, obtendremos los subíndices que deben afectar á los símbolos de los cuerpos simples para obtener la fórmula empírica del compuesto.

Conocida la fórmula empírica de un compuesto cualquiera, se llega á la de constitución ó estructural, después de dar á los átomos de los diferentes elementos que la forman todas las disposiciones posibles para elegir luego el esquema que, conforme con las reglas de la cuantivalencia, exprese mejor las propiedades que adornan á la substancia en cuestión.

Ejemplo: Fórmula del alcohol metílico:

Peso molecular = 32. Composición centesimal.	Carbono. . .	37,5
	Oxígeno. . .	50
	Hidrógeno. .	12,5
	Total. . .	100

Con estos datos resolveremos, en primer término, las proporciones siguientes:

Cantidad de carbono en la molécula gramo ;

$$100 : 37{,}5 :: 32 : x \; ; \; x = \frac{37{,}5 \times 32}{100} = 12$$

Cantidad de oxígeno en la molécula gramo ;

$$100 : 50 :: 32 : y \; ; \; y = \frac{50 \times 32}{100} = 16$$

Cantidad de hidrógeno en la molécula gramo ;

$$100 : 12{,}5 :: 32 : z \; ; \; z = \frac{12{,}5 \times 32}{100} = 4$$

Dividiendo los números encontrados por el peso atómico

de cada cuerpo simple, tendremos el número de átomos que de cada uno de ellos entra en la molécula; así:

Para el carbono. . . . . $\frac{12}{12} = 1$

» » oxígeno. . . . . $\frac{16}{16} = 1$

» » hidrógeno.. . . . . $\frac{4}{1} = 4$

La fórmula empírica que corresponde al alcohol metílico ó metanol será, por lo tanto, CH_4O y la racional ó desarrollada de acuerdo con sus propiedades $CH_3.OH$, según tendremos ocasión de ver.

Igualdades químicas.—Tienen por objeto representar las diferentes reacciones que entre los cuerpos se verifican. Como las ecuaciones, constan de dos miembros; en el primero se colocan á la manera de los términos de un polinomio las especies que intervienen en la reacción, separadas las unas de las otras por el signo + casi siempre, y en el segundo, de un modo semejante, se escriben las expresiones de los cuerpos que de aquella resultan. Números enteros llamados coeficientes, insertos delante de la fórmula de cada cuerpo, indican el número de moléculas que reaccionan ó se forman.

En toda igualdad debe cumplirse el principio de la conservación de la materia, y por lo tanto serán iguales entre sí las sumas ponderales de los cuerpos que en ambos miembros existen.

La representación de estas igualdades tiene verdadera importancia para el cálculo de las proporciones en que deben mezclarse los cuerpos que, reaccionando, den por resultado una cantidad fija de la especie química que se trata de obtener.

Así, en la igualdad

$$\underset{\text{Cloruro sódico}}{ClNa} + \underset{\text{Nitrato argéntico}}{NO_3Ag} = \underset{\text{Nitrato sódico}}{NO_3Na} + \underset{\text{Cloruro argéntico}}{ClAg}$$

no sólo debemos ver la parte cualitativa del fenómeno, sino que con 58,5 gramos de cloruro sódico y 169,94 gramos de nitrato argéntico, podremos obtener 85,06 gramos de nitrato sódico y 143,38 de cloruro de plata, números éstos obtenidos por sumación de pesos atómicos [1].

1 Resolveremos el problema de la determinación de las cantidades de cloruro sódico y nitrato de plata necesarias para la preparación de 200 grs. de cloruro argéntico, del siguiente modo:

$$\text{Para el cloruro sódico ; } 58{,}5 : 143{,}38 :: x : 200 \text{ ; } x = \frac{58{,}5 \times 200}{143{,}18} = 81{,}60$$

$$\text{Para el nitrato argéntico ; } 169{,}94 : 143{,}38 :: y : 200 \text{ ; } y = \frac{169{,}94 \times 200}{143{,}38} = 218{,}2$$

Variaciones sencillas se introducen en estos cálculos, si las substancias reaccionantes son sales que llevan agua de cristalización ó cuando de obtener un cuerpo en volumen se trata. En el primer caso habrá que tener en cuenta el número de moléculas de agua unidas á la sal anhidra, y en el segundo el volumen de la molécula gramo ó el peso de un litro, haciendo las correcciones necesarias si no se trata de un gas normal.

CAPÍTULO V

De la energía química

La energía puede manifestarse bajo la forma de movimiento, en unos casos con velocidades más pequeñas que en otros, dando lugar á periódicas vibraciones que representan el calor, la luz y la electricidad; en la acción de los átomos entre sí, originando transformaciones químicas, de las que se considera como causa la llamada afinidad y en forma de radiaciones emitidas por los cuerpos que hoy se llaman *radioactivos*, que bien pueden considerarse como colectores y transformadores de una clase de energía que en el espacio existe en forma desconocida.

En sus diferentes manifestaciones se representa en general la energía W por dos factores. Así, la energía mecánica, bajo la forma cinética, se representa por la fórmula $\frac{m\,v^2}{2}$, siendo m la masa del cuerpo en movimiento y v la velocidad. Bajo la forma potencial (latente, como antes se decía) por el producto $e\,f$, en el que e significa el espacio recorrido por un punto material al variar sus condiciones de equilibrio, y f el valor de la resistencia que dicho punto opone al cambio de posición. Si la manifestación de la energía es la calorífica, se expresa por $t\,e$, donde t es la temperatura y e el calor específico, y si es la eléctrica los dos factores son q ó cantidad de electricidad y e la fuerza electromotriz.

De todas las formas de la energía en general la menos conocida es la química, teniendo que recurrir para su estudio á estas tan diversas transformaciones, de las cuales la manifestación bajo la forma calorífica es, entre todas, la mejor estudiada, por verificarse con menos perturbaciones y de un modo más completo.

TERMOQUÍMICA

Por lo que llevamos dicho, se comprende que el objeto de la termoquímica es estudiar la transformación de la energía química en calor y viceversa [1].

Principio de los trabajos moleculares.—Los fenómenos químicos van acompañados casi siempre de una multitud de circunstancias, como cambios de estado, condensaciones, distintos modos de agregación, etc., que producen efectos térmicos juntamente con el que corresponde á la transformación química ó reacción, caracterizada ésta por la existencia de combinaciones y descomposiciones. Teniendo en cuenta dichas circunstancias, el principio que nos ocupa se expresa diciendo: *El calor desprendido ó absorbido en las reacciones químicas, mide la suma de los trabajos físicos y químicos en ellas ejecutados.* Ejemplos: Un gramo de hidrógeno (11,12 litros) y 35,5 gramos de cloro (11,12 litros) combinados producen 36,5 gramos de ácido clorhídrico, poniéndose en libertad en el momento de la combinación 22 calorías. El trabajo físico en este caso es nulo, por ser el volumen del cuerpo resultante doble del ocupado por cada uno de los componentes y tener éstos y aquél el mismo estado físico; por lo tanto, las 22 calorías representarán el trabajo químico, sin tener en cuenta el que se necesita para el desdoblamiento de las moléculas de cloro é hidrógeno en sus átomos libres.

$$Cl - - Cl + H - - H = Cl - H +$$

$$Cl - H + 2 \times 22\ C.$$

Esto, que ocurre con el ácido clorhídrico, no sucede con el agua. Dos gramos de hidrógeno (22,24 litros) y 16 de oxígeno (11,12 litros) se unen para formar 18 gramos de agua. Resultando ahora el compuesto, supuesto en estado de vapor, con un volumen igual á los $^2/_3$ del que se obtiene al sumar los

1 Aunque esta teoría tuvo principio en Lavoissier, su verdadero fundador fué Hess en el año 1840, á los que secundaron Berthelot, Graham y Thomsen principalmente, constituyendo entre ellos un verdadero cuerpo de doctrina. En la medida del calor desarrollado en una reacción se emplea como unidad la caloría. Esta, que se divide en grande y pequeña, ha sido usada indistintamente, por más que hoy, al referirse á las reacciones entre las moléculas gramos respectivas de los cuerpos, se emplee casi siempre la *caloría mayor*.

volúmenes de los componentes, tendrá lugar un trabajo físico, el de condensación, aparte de los que hay que ejecutar en los casos de obtener el agua líquida ó sólida operando á diferentes temperaturas. Con arreglo á lo marcado, podemos ver los trabajos físicos y químicos ejecutados en la formación del agua en el siguiente esquema:

2 gramos de hidrógeno + 16 gramos de oxígeno = 18 gramos de agua en vapor +	58,2 calorías[1]
Calor latente de vaporización de los 18 gramos de agua.. . . . . +	10,8 »
Calor desprendido en la formación del agua líquida.	69,0 »
Calor latente de fusión. . . . . +	1,4 »
Calor desprendido en la formación del agua sólida.	70,4 »

Principio de la equivalencia calorífica de las transformaciones químicas ó de los estados inicial y final.—*Si un sistema de cuerpos simples ó compuestos, tomados en condiciones determinadas, sufre cambios físicos ó químicos capaces de conducirle á un nuevo estado, sin dar lugar á ningún efecto mecánico exterior al sistema, la cantidad de calor absorbido ó desprendido por efecto de estos cambios depende únicamente de los estados inicial y final del sistema y es siempre el mismo, cualquiera que sea la naturaleza y modo de sucesión de los estados intermedios.*

Doce gramos de carbono pueden fijar 32 ó 16 gramos de oxígeno para formar 44 gramos de anhidrido carbónico (CO_2) ó 28 gramos de óxido de carbono (CO); pues bien,

1 Hay que advertir que por la dificultad de determinar con alguna exactitud las cantidades de calor que corresponden á los cambios de orden físico que acompañan á las transformaciones químicas, los datos termoquímicos hallados adolecen de la falta de precisión deseada al expresar el calor correspondiente al fenómeno químico. A éste se le ha llamado *tonalidad química*, y *entonación térmica* al calor desarrollado en una reacción. A las que se verifican con desprendimiento de calor se las considera de entonación térmica *positiva*, y de entonación *negativa* á las que tienen lugar con absorción de calor. Hemos indicado, al citar el ejemplo de la formación del ácido clorhídrico, que el calor desprendido representa el trabajo químico de combinación, sin tener en cuenta el necesario para desdoblar las moléculas de los elementos que le constituyen, y para terminar lo referente con el principio del trabajo molecular, debemos añadir que dicho calor no puede en manera alguna representar el valor de la afinidad de los átomos de ambos elementos entre sí; acaso representará la diferencia entre el valor de la fuerza citada cuando actúa entre átomos heterogéneos y el de la misma al formar las moléculas de cloro y de hidrógeno. Por lo tanto, el calor desprendido indica, en la citada adición de elementos, que es superior en la cantidad medida á la suma de los calores de formación de las respectivas moléculas de éstos; y dadas las dificultades que existen, en el estado en que hoy se encuentra la ciencia, para realizar estas últimas determinaciones, se consideran nulos en todos los casos estos últimos calores.

según el presente principio, la misma cantidad de calor se desprenderá si directamente se forma el gas carbónico que si resulta primero el óxido de carbono, y luego 28 gramos de este compuesto con 16 gramos de oxígeno, dan finalmente los 44 de CO_2. Según esto, el calor desprendido en una reacción química permanece constante, igual que la suma de los pesos de los elementos que se combinan.

La entonación térmica, en el caso de la combustión del carbono, podemos expresarla numéricamente con las siguientes igualdades:

$$\underset{\text{Estado inicial}}{C\ (\text{diamante})} + \underset{\text{Estado inicial}}{O_2} = \underset{\text{Estado final}}{CO_2} + \underline{94}\ \text{calorías}$$

$$\left\{\begin{array}{lcl} C\ (\text{diamante}) + O = \underset{\text{Estado intermedio}}{CO} + 25{,}8 & \text{»} \\ \underset{\text{Estado intermedio}}{CO} + O = CO_2 + \underline{68{,}2} & \text{»} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \underline{\underline{94{,}0}} & \text{»} \end{array}\right.$$

Por las presentes igualdades puede verse que las calorías desprendidas en estas dos últimas transformaciones representan, en suma, una cantidad igual á la que expresa el calor desprendido en la combinación directa.

De este segundo principio fundamental, que puede considerarse como la base de las determinaciones calorimétricas, ha deducido Berthelot un gran número de consecuencias que él ha llamado teoremas y que tienen mucha aplicación para determinar la entonación térmica de algunos cuerpos que no se puede hallar directamente. Nos limitaremos tan sólo á enunciar algunas de ellas, en la imposibilidad de ocuparnos de todas.

Consecuencia 1.ª—El calor absorbido en la descomposición de un cuerpo es exactamente igual al desprendido en el acto de su formación, siempre que el estado inicial y el final sean idénticos.

Consecuencia 2.ª—El calor desprendido en una serie de transformaciones físicas y químicas que se han efectuado simultáneamente, es igual á la suma de las calorías desprendidas en cada transformación aislada, suponiendo reducidos todos los cuerpos á estados físicos idénticos.

Consecuencia 3.ª—Si en dos series de transformaciones se parte de dos estados iniciales diferentes para llegar á un mismo estado final, la diferencia entre las cantidades de calor ab-

sorbidas ó desprendidas en ambos casos es igual al número de calorías que corresponde al tránsito de uno de los estados iniciales al otro; y si el estado inicial de las dos series es el mismo y los finales no, la diferencia observada en la cantidad de calor absorbido ó desprendido es igual al equivalente calorífico propio del tránsito de un estado final al otro.

Consecuencia 4.ª—Si una combinación cede á un cuerpo alguno de sus elementos, el calor desprendido en la reacción es igual á la diferencia entre los calores de formación correspondientes á la obtención directa del nuevo compuesto y del primitivo.

Consecuencia 5.ª—En general, cuando un elemento sustituye á otro en un compuesto, el calor desprendido ó absorbido representa la diferencia entre las entonaciones químicas del compuesto nuevo y del primitivo.

Principio del trabajo máximo.—Enunciado este principio por Thomsen primero y por Berthelot después, dice así: *Toda reacción química realizada sin la intervención de una energía extraña, tiende á la formación del cuerpo ó sistema de cuerpos que desprenda más calor.* De él se deduce lógicamente que, *toda reacción química susceptible de tener lugar sin la intervención de una energía preliminar ó extraña, se verifica necesariamente si desprende calor.*

Conociendo, pues, los calores de formación de los estados finales que teóricamente puedan producirse con un sistema de cuerpos, podremos prever la reacción á la que por su mayor entonación térmica han de tender éstos. Los hechos experimentales de que el hierro sustituya al cobre de sus disoluciones salinas, éste expulse á la plata, el zinc desaloje al hierro, el cloro haga lo mismo con el bromo de los bromuros y con el yodo de los yoduros, son explicados por el principio del trabajo máximo, porque el calor desprendido en las combinaciones nuevas es, en todos los casos, superior al de las primitivas.

No puede negarse que este principio se cumple en muchos más ejemplos; pero, falto de generalidad absoluta, puede considerarse como una regla más ó menos aplicable, según el caso de que se trata. En su enunciado hemos preferido hacer resaltar la *tendencia* de los cuerpos á dar otros con el mayor desprendimiento de calor posible, aunque también consignemos la consecuencia de *la necesidad de las reacciones*, más con el fin de pensar en ella, que para afirmar que posee la base científica necesaria para constituir un verdadero princi-

pio. El oxígeno y el hidrógeno pueden estar mezclados sin combinarse, como el cloro y el hidrógeno. La chispa eléctrica en un caso y la luz en otro, son formas de la energía que hay que utilizar para el fenómeno químico de la formación del agua y el de la síntesis del ácido clorhídrico. La necesidad de la rotura del equilibrio atómico en las moléculas de los citados elementos se impone, como ya hemos dicho anteriormente.

Para la determinación del calor de formación de los cuerpos se emplean unos aparatos llamados *calorímetros*, los cuales tienen varias formas, según el estado de los cuerpos y las condiciones en que debe verificarse la reacción. Varios son los aparatos usados en las investigaciones termoquímicas: debidos á Fabre y Silberman, Bunsen, Berthelot, Makler y otros, miden la intensidad de la energía química como la balanza determina el peso relativo de los cuerpos.

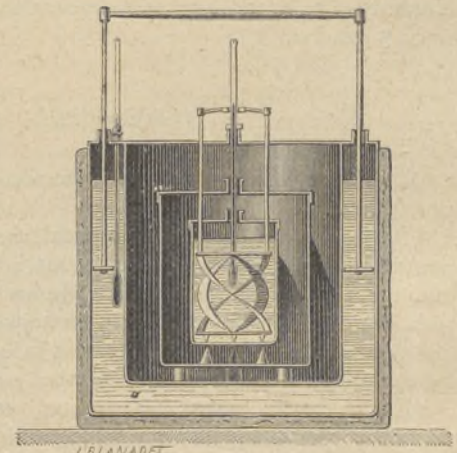


Fig. 7.ª

Tratándose de medir el calor desprendido en una reacción cuando los cuerpos que en ella intervienen son líquidos ó están disueltos, se emplea mucho el calorímetro de Berthelot; consta (fig. 7.ª) de un vaso de platino de paredes delgadas donde las reacciones tienen lugar, el cual puede cerrarse con una tapadera del mismo metal. Este recipiente va colocado dentro de otro de latón plateado interiormente y ambos introducidos en uno de dobles paredes, en cuyo espacio anular puede colocarse una buena cantidad de agua, y cuya superficie exterior está tapizada de un fieltro para mantener la temperatura sensiblemente constante. Para evitar el contacto de los tres vasos se apoyan entre sí en unos trozos de corcho, con lo cual se consigue que el calorímetro posea una temperatura uniforme y que la radiación sea nula llegado el momento de la experiencia. El vaso de cobre plateado y el reci-

piente exterior llevan sus tapaderas respectivas provistas de agujeros, lo mismo que la cubierta de platino, de tal modo dispuestos, que se corresponden para dar paso al termómetro, agitador, tubos abductores, etc. El termómetro calorímetro aprecia $\frac{2}{100}$ de grado, pudiendo aproximar mucho la medida en el caso de no coincidir la columna mercurial con cualquiera de las divisiones; el agitador interno se compone de láminas helicoidales inclinadas con respecto á la vertical y fijas á un bastidor movible, y el que existe entre las paredes del vaso exterior, mucho más sencillo que el precedente, está formado por un anillo horizontal. Será ventajoso al trabajar con este aparato calcular las cantidades de los cuerpos reaccionantes, de modo que la temperatura no se eleve más de unos 3 grados.

FOTOQUÍMICA

La *fotoquímica* estudia las reacciones químicas producidas por la luz.

Al hacer un estudio elemental de las acciones químicas provocadas por los rayos luminosos, interesa conocer, en primer término, la acción química de las radiaciones simples en toda la extensión del espectro; en segundo lugar, los fenómenos producidos para concluir con la medida de las acciones fotoquímicas y las leyes que á éstas presiden.

En las radiaciones solares analizadas por medio de un prisma y que juntas forman el conocido espectro solar, existen rayos caloríficos, luminosos y *actínicos* ó químicos. Si los grados de temperatura determinan la acción química del calor sobre las substancias, al tratarse de la luz no puede prescindirse del color de los rayos del espectro. Por la física sabemos que en la distribución desigual de las radiaciones solares, la mayor intensidad calorífica no corresponde con la mayor intensidad luminosa, que ésta se presenta en la zona amarilla del espectro, mientras que aquélla reside en la región ultraroja del mismo, decreciendo en uno y otro sentido la temperatura y desapareciendo la acción á distancias sensiblemente iguales. Lo mismo que ocurre con las radiaciones caloríficas sucede con las actínicas; éstas se encuentran repartidas en toda la longitud del espectro de un modo desigual, creciendo desde la zona roja hasta la violeta, y más allá de

ésta, en la parte ultra-violeta, es donde existe la mayor riqueza en rayos químicos.

La diferente dependencia que se observa entre el color de la luz y la producción de fenómenos químicos, parece fundarse en la propiedad absorbente que ciertos cuerpos tienen para los rayos del espectro, según han confirmado Bunsen y Roscoe con repetidas experiencias acerca de la síntesis del ácido clorhídrico. Si los rayos luminosos que van á herir una mezcla de cloro é hidrógeno atraviesan previamente un tubo lleno de cloro, no producen efecto alguno, lo cual prueba que las radiaciones activas han sido absorbidas por el cloro, dejando paso libre á las que no influyen en la combinación.

Las acciones químicas de la energía radiante tienen gran importancia: la asimilación del carbono se verifica por la descomposición del anhidrido carbónico, merced á determinadas radiaciones solares en presencia de la clorofila; la combinación del cloro con el hidrógeno es producida por la acción de la luz; el ácido yodhídrico es descompuesto por dicho agente, lo mismo que el cloruro, bromuro y yoduro de plata, el ácido nítrico, etc. La fotografía funda sus procedimientos en la transformación que experimentan determinadas substancias por la acción de las radiaciones solares.

Varios han sido los que trataron de medir la acción química de la luz. Fabre y Silbermann, Draper, Bunsen y Roscoe han practicado varios ensayos más ó menos delicados con este objeto. Los dos últimos químicos, sobre todo, han conseguido presentar el método más exacto para realizar tal medida; su procedimiento se encuentra basado en la síntesis del ácido clorhídrico [1].

Las conclusiones que de repetidas experiencias de este género han sacado los químicos antes citados, son: 1.ª La acción química de la luz no es instantánea, sino que, por el contrario, se desarrolla sucesivamente, aumentando poco á poco la intensidad de la acción hasta llegar á un máximum en que permanece invariable. Llegado este momento, deberá anotarse de minuto en minuto la cantidad de gases combinados y tomar el promedio de todas las observaciones. Al aumento gradual y progresivo de la acción química luminosa hasta llegar á un máximum se denomina *inducción fotoquímica*. 2.ª Esta inducción varía con la composición de la mezcla gaseosa,

1 Por electrolisis de una disolución acuosa de este gas, de 1,148 de densidad, correspondiente á unos 19° Beaumé y conteniendo 30 °/₀ de ácido anhidro, obtuvieron la mezcla de cloro é hidrógeno químicamente puros y compuesta de volúmenes iguales, después de haberlos dejado perder durante algún tiempo, para que el líquido colocado en el aparato se saturase de ellos y fuese al mismo tiempo expulsado todo el aire.

con su masa y con la intensidad de la luz que se emplea, acelerándose con la pureza de los gases mezclados y conforme éstos alcanzan la proporción justa en que deben combinarse. La masa del gas ejerce influencia sobre la inducción haciéndola más lenta, acelerándola, en cambio, la intensidad de la luz. Para medir dicha intensidad se usan los *actinómetros*. El indicado por Senebier está fundado en el ennegrecimiento de un papel recubierto con cloruro de plata. Para expresar numéricamente los resultados obtenidos, se hacen actuar sobre tiras de papel diferentes intensidades luminosas, conocidas previamente por los métodos físicos, obteniéndose así una gama de tonos negros que sirve para comparar el ennegrecimiento producido en otra tira de papel por una luz, cuya intensidad química queremos conocer. El tono negro de la escala que le corresponda nos dirá la intensidad buscada.

Las leyes que rigen las acciones fotoquímicas son:

1.ª *La intensidad química de la luz es proporcional á la intensidad luminosa. El efecto fotoquímico* es el producto de la intensidad lumínica por el tiempo en que se realiza la acción química.

2.ª *La intensidad química de una radiación varía en razón inversa del cuadrado de la distancia.*

Fotografía.—El arte de imprimir en la superficie de un cuerpo, como el papel, el cristal, etc., los caracteres que forman la imagen de un objeto mediante la influencia de la luz, constituye la *fotografía*.

El procedimiento llamado al *gelatino bromuro*, muy común entre los que hoy se emplean, consiste en cubrir la superficie de un cristal de una capa de gelatina para lograr la adherencia de la substancia sensible (bromuro de plata), con lo cual queda formada la placa. Colocada ésta en un bastidor apropiado (chasis) y éste en el fondo de la cámara obscura, se expone durante cortísimos instantes á la acción de la luz que, partiendo de los cuerpos exteriores, penetra por el objetivo (lente convergente) de la máquina. Impresionada ya la placa se observa á la luz roja la imagen obtenida, la cual no aparece sino al contacto de ciertos líquidos llamados *reveladores*, todos de naturaleza reductora (paramidofenol, oxalato ferroso, etcétera).

El ennegrecimiento producido por la plata reducida, tanto mayor cuanto más intensa es la luz recibida, proporciona la imagen del objeto fotografiado, con las medias tintas consiguientes á la diferente intensidad de la luz emitida por las partes de que se compone; esta imagen, cuyos tonos se pre-

sentan invertidos, constituye la prueba llamada *negativa* (cliché). Revelada la placa y lavada con agua se *fija*, disolviendo el cuerpo sensible (bromuro de plata) no alterado en una disolución de hiposulfito sódico, con lo cual desaparece también el peligro de que por la luz tome color.

Las *positivas*, que son las pruebas que poseen los mismos tonos que el objeto, se obtienen cubriendo el papel sensible con el cliché, sujetándolo con un medio apropiado y exponiéndolo á la luz difusa; atravesando ésta por las porciones claras de aquél, ejerce su acción sobre el papel ennegreciéndole, mientras que los tonos más claros de la positiva resultan ser correspondientes á las partes más impresionadas del negativo, las cuales dejan pasar poca luz.

Cuando á la imagen le sobra un poco de intensidad para tener la que le corresponde, y con el fin de hacerla más resistente á la acción de los agentes atmosféricos y de que adquiera un tinte más agradable, se practica el *viraje*, que consiste en introducir las pruebas en papel en una disolución que tenga cloruro de oro, cuyo metal sustituye á la plata, y es la causa de que la imagen adquiera un color violado-obscuro característico. Hecho esto, se vuelve á lavar con agua y se fija mediante una disolución acuosa de hiposulfito sódico.

ELECTROQUÍMICA

La electricidad es, después del calor, el agente poderoso que interviene con más frecuencia en las reacciones químicas. El estudio de sus efectos, así como el de la transformación de la energía química en eléctrica, pertenece á la *electroquímica*.

Ampliando los conocimientos adquiridos al estudiar las causas modificadoras de los fenómenos químicos, haremos algunas consideraciones acerca de la influencia de la electricidad sobre éstos.

Las acciones químicas producidas por la *chispa* eléctrica son unas de combinación y otras de descomposición. El oxígeno y el hidrógeno se unen con explosión merced á ella, desarrollándose gran cantidad de calor y produciendo agua en vapor, líquida ó sólida, según esté dispuesta la experiencia; el metano y en general los carburos de hidrógeno gaseosos que más adelante hemos de llamar saturados, cuando se les mezcla con oxígeno, forman masas detonantes en determinadas condiciones, resultando de la combinación provocada por dicho agente anhidrido carbónico y

agua, hecho que tiene grandísima importancia en el análisis de gases.

El *arco* voltaico presenta grandes analogías con la chispa; determina la combinación del carbono con el hidrógeno para dar acetileno, la transformación del carbón de retortas en grafito, algún otro cambio alotrópico del carbono y otros fenómenos notables. Todos estos efectos químicos, puede decirse de una manera general que, son producidos por la acción combinada del calor desarrollado por el arco eléctrico y este último.

Si consideramos dos superficies conductoras separadas por un dieléctrico ó de un modo más sencillo, dos tubos de vidrio de bastante superficie, uno dentro de otro, de manera que dejen un espacio lleno de aire, cubiertas una de sus caras (las más externas) con papel de estaño y se comunican con los conductores de un foco eléctrico, se producen una serie de descargas obscuras, caracterizadas por su poquísimo resplandor muchas veces y por el exiguo calor desarrollado. A esta forma de la energía eléctrica se denomina *efluvio*.

El efluvio obra directamente. Por este medio se transforma el oxígeno en ozono, se obtienen los polímeros de algunos hidrocarburos, el anhidrido persulfúrico y otros cuerpos, que resultan casi siempre de una oxidación ó de una condensación. En todos estos fenómenos la energía eléctrica influye independientemente del calor producido, pues éste es apenas sensible.

Veamos las acciones que la *corriente* eléctrica produce sobre los cuerpos.

Las substancias, buenas conductoras de la electricidad, pueden dividirse en dos clases diferentes, á saber: *conductores de primera especie*, que son los que dejan paso á la corriente, sin que sufran alteración alguna en su composición, y *conductores de segunda especie* que, al propagar el movimiento eléctrico, experimentan un desdoblamiento en los radicales simples ó compuestos que los forman. Entre los primeros podemos citar los metales, y entre los segundos los ácidos diluídos, bases y sales disueltas, bases y sales fundidas. Estos últimos conductores se llaman *electrolitos*.

En la descomposición electrolítica de los cuerpos, los radicales que quedan libres se trasladan á los polos correspondientes. Los aparatos á propósito para verificar la electrolisis se llaman *voltámetros*, en los que siempre hay dos electrodos [1]

1 Son los electrodos unos hilos ó láminas que cierran el circuito con el líquido electrolítico, dando entrada y salida á la corriente.

que están en contacto con el electrolito por un lado y con el generador eléctrico por otro; uno de éstos, el que comunica con el polo positivo del aparato productor de electricidad, se denomina *anodo* y da entrada á la corriente, y el otro, que en comunicación se halla con el polo negativo de aquél, se llama *catodo*. Los metales de las sales y bases y el hidrógeno de los ácidos marchan al polo negativo, fijándose en él ó desprendiéndose, y reciben el nombre de *cationes* ó radicales electropositivos, y los que se dirigen al polo positivo, como el cloro, bromo, yodo, y el oxhidrilo de las bases se llaman *aniones* ó radicales electronegativos; unos y otros, en general, se llaman *iones* y aparecen siempre en todos los casos de electrolisis.

Ejemplos:

Electrolitos		Cationes	Aniones
ClK	Cloruro potásico	K	Cl
SO_4Na_2	Sulfato sódico	Na_2	SO_4
NO_3Ag	Nitrato argéntico	Ag	NO_3
Cl_3Sb	Cloruro antimonioso	Sb	Cl_3

Leyes de la electrolisis.—1.ª ley.—*La intensidad de una corriente es la misma en cualquier punto del circuito.*

2.ª ley.—*El peso de un electrolito descompuesto en un tiempo dado es proporcional á la cantidad de electricidad que pasa por el voltámetro.*

3.ª ley.—Este principio, de gran importancia para nosotros, se conoce también con el nombre de ley de Faraday, y se enuncia diciendo: *Si una misma corriente pasa por varios electrolitos, el peso de los iones separados en cada uno de ellos es proporcional á sus equivalentes químicos.*

Definido el equivalente de un cuerpo por el cociente que resulta de dividir su peso atómico por la cuantivalencia, fácil será extender la definición á los iones compuestos que en muchos casos quedan en libertad; por lo tanto, si en un mismo circuito se interponen varios baños de composición diferente, uno de nitrato argéntico y otro de tricloruro de antimonio, teniendo en cuenta los aniones y cationes que resultan según la tabla anterior, tendremos conforme al último principio:

Substancias disueltas		Cationes en peso	Aniones en peso
NO_3Ag	Nitrato argéntico	$Ag' \frac{107,93}{1}$	$(NO_3') \frac{62,01}{1}$
Cl_3Sb	Tricloruro de antimonio	$Sb''' \frac{120,2}{3}$	$Cl'Cl'Cl' \frac{3 \times 35,45}{3}$

Consecuencia de la ley de Faraday es la formulada por Lademburg, la cual expresa el hecho de que, al atravesar una corriente eléctrica diferentes electrolitos, se desunen el mismo número de cuantivalencias.

Igualmente se deducen de ella unos números que guardan entre sí la misma relación que los equivalentes químicos y que se llaman *equivalentes electroquímicos.*

Acciones secundarias.—Denomínanse así aquellos fenómenos que tienen lugar entre los iones puestos en libertad y los electrodos ó el líquido en cuyo seno se desprenden. En muchas ocasiones los radicales ó residuos halogénicos que van á parar á los polos respectivos no tienen existencia real, y esto da lugar á desdoblamientos que enmascaran el fenómeno electrolítico.

Las acciones secundarias pueden producirse en los dos electrodos ó en uno solo. Como ejemplos citaremos las electrolisis del sulfato de cobre y del sulfato potásico.

$$\underset{\text{Sulfato de cobre}}{SO_4Cu} = Cu + SO_4$$

$$\downarrow$$

$$\text{Acción secundaria del anión } SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O$$

$$\underset{\text{Sulfato potásico}}{SO_4K_2} = K_2 + SO_4$$

$$\text{Acciones secundarias} \begin{cases} \text{del anión, } SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O \\ \text{del catión, } K_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2 \end{cases}$$

Grande es el interés que para el químico tienen todos estos hechos, tanto desde el punto de vista teórico, como desde el experimental ó práctico. El dualismo subsistió durante algún tiempo como única teoría para explicar la constitución de los cuerpos, por haberse interpretado mal la electrolisis de las sales alcalinas; las electrometalurgias y la determinación cuantitativa de algunos metales por electrolisis, encuentran

apoyo en la posibilidad de poder depositarse totalmente el metal en el catodo en ciertas condiciones de concentración del líquido, por no existir acciones secundarias en los casos correspondientes; la sosa cáustica resultante de una acción secundaria entre el ión sodio y el agua se aprovecha hoy con gran éxito en la industria, y por último, los hipocloritos alcalinos, el clorato potásico y otros cuerpos se obtienen como resultado de reacciones semejantes.

Constitución de los electrolitos.—La verdadera teoría que hoy sirve para explicar los fenómenos electrolíticos, es la debida á Clausius y S. Arrhenius. En el seno de los conductores de segunda especie se transportan masas eléctricas diferentes según los casos, siendo los verdaderos conductores de la electricidad los iones en que se fraccionan las moléculas; los aniones llevan al anodo cargas eléctricas negativas, que se neutralizan con cantidades iguales de la energía que á él llega, sucediendo lo mismo con los cationes respecto al catodo, resultando en ambos casos los *iones libres*, reducidos á la categoría de cuerpos simples con todas las propiedades que les son inherentes. La electricidad no hace más que mover los iones; no influye en la descomposición de las moléculas del electrolito, como lo prueba el hecho de separar con la misma carga eléctrica un gramo de hidrógeno, igual si procede del ácido clorhídrico disuelto que del amoníaco, siendo así que aquella disociación previa exigiría masa eléctrica diferente para cada compuesto, por ser distinto su calor de formación. Debemos, pues, admitir con Clausius que, por el hecho de la fusión de los electrolitos ó de su disolución, un cierto número de moléculas se fraccionan en los iones que las forman, los cuales se mueven en todas direcciones, orientándose cuando se establece la comunicación del líquido con los electrodos.

Pero Clausius creyó que bastaba que en la disolución hubiera un pequeño número de moléculas fraccionadas para que la electrolisis fuera posible, mientras que Arrhenius admite que en las disoluciones de que hablamos apenas existen moléculas normales, por encontrarse casi todas disociadas, llegando á deducir que los cuerpos que son electrolitos adoptan determinado estado, presentando una conductibilidad eléctrica, tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura y más diluído está el compuesto, como consecuencia de haber más moléculas disociadas.

Muy fácil es ahora distinguir el elemento del cuerpo simple, si recordamos la explicación dada por Arrhenius respecto

á la posibilidad de existir libres el cloro y el potasio en una disolución de cloruro potásico, á pesar de ser cuerpos tan afines. Los iones libres no son los cuerpos tal y como nosotros los conocemos, sino átomos con grandes cargas eléctricas que se neutralizan en los electrodos correspondientes; entonces aparece el cuerpo simple con sus propiedades características. Tal es el interés que ha despertado esta teoría, que sabios ilustres afirman que la hipótesis de los iones libres *es necesaria*.

Equilibrio químico.—Vamos ahora á completar con algunas consideraciones el concepto de equilibrio químico esbozado al principio de este libro.

Consideremos una reacción de las que hemos llamado limitadas, y sea ésta la que tiene lugar entre el ácido clorhídrico y el nitro de Chile ó nitrato sódico:

$$HCl + NO_3Na \rightleftarrows ClNa + NO_3H$$

Tanto la reacción directa como la inversa no llegan á realizarse por completo, pues en las circunstancias en que se halle el sistema de cuerpos que componen la ecuación, habrá cantidades de las cuatro substancias, siendo éstas constantes en determinadas condiciones, que son las que caracterizan el estado de equilibrio.

En química orgánica hemos de decir que los alcoholes funcionan como las bases minerales, formando con los ácidos una especie de sales que se llaman éteres, según indica la siguiente reacción referida al ácido acético y alcohol ordinario:

$$\underset{\text{Acido acético}}{CH_3\text{-}CO.OH} + \underset{\text{Alcohol}}{CH_3\text{-}CH_2.OH} =$$

$$= \underset{\text{Eter acético}}{CH_3\text{-}CO.O\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + \underset{\text{Agua}}{H_2O.}$$

Esta reacción es reversible: al principio la velocidad de la misma es grande, pero poco á poco, al iniciarse el fenómeno inverso dando por hidratación del éter los cuerpos primitivos, va disminuyendo aquélla, hasta que al cabo de un cierto tiempo, variable con la temperatura, coexisten las substancias ácido acético y alcohol, y las nuevamente formadas éter y agua en las proporciones correspondientes á las condiciones

en que se halla colocado el sistema. Este, entonces, se encuentra en equilibrio.

Los equilibrios químicos se producen: 1.°, por pugna entre el calor y la afinidad; 2.°, por pugna entre la electricidad y la afinidad, y 3.°, por pugna entre la afinidad y una afinidad contraria. Ejemplos del primer caso hemos de citar en los fenómenos de disociación; del segundo es la formación del ozono por los efluvios, y del tercero el antes descrito que se refiere á la obtención de los éteres.

Disociación.—La palabra *disociación* se aplica para nombrar la descomposición reversible de los cuerpos. Desde luego, pues, la disociación de éstos se referirá siempre á la reacción reversible, porque el fenómeno químico inverso regenera el cuerpo que se disocia.

Todos los fenómenos de disociación obedecen á las dos siguientes leyes generales:

a) *Si un cuerpo se disocia á una temperatura fija, los productos de la disociación puestos en contacto á la misma temperatura regeneran en parte el compuesto primitivo.* Este hecho general se demuestra cuando se calienta una mezcla de anhidrido carbónico y cal á la temperatura de disociación del carbonato cálcico, pues juntos regeneran una cierta porción de este último compuesto, quedando siempre cantidades de las substancias reaccionantes sin combinarse.

b) *El estado de equilibrio de un sistema á una temperatura fija, es el mismo cuando se parte del cuerpo compuesto que si se hiciera con la mezcla de los productos de su disociación.* Si en una vasija de porcelana barnizada se colocan 100 gramos de carbonato cálcico, y en otra idéntica 44 gramos de anhidrido carbónico y 56 gramos de cal y se calientan ambas á la misma temperatura, cuando llegue el momento del equilibrio químico en las dos vasijas existirá una mezcla en idénticas proporciones de las especies químicas que constituyen el presente sistema.

Para el estudio de los sistemas de disociación se dividen en heterogéneos y homogéneos. Se dice que un sistema es *heterogéneo*, cuando los cuerpos que entre sí actúan ó que le constituyen á la temperatura de la experiencia tienen distinto estado físico. Si, por el contrario, los cuerpos que forman el sistema tienen igual estado físico, se llama *homogéneo*.

Entre los primeros podemos presentar el caso de la disociación de un compuesto sólido que, bajo la influencia del calor, da origen á productos gaseosos. El carbonato cálcico, por

ejemplo, se descompone en óxido cálcico (cal) y anhidrido carbónico (gas).

Según la siguiente ley (Debray) aplicable al caso de estar representados el estado inicial por las especies gaseosas, *cuando un cuerpo sólido se disocia en otro cuerpo sólido y un gas, la descomposición es limitada por la presión del gas desprendido.* A cada temperatura corresponderá una tensión de disociación distinta, la cual es independiente de la proporción del carbonato cálcico descompuesto.

El fenómeno de la *eflorescencia* de las sales, así como el de la *delicuescencia*, son casos de disociación cuyos equilibrios se establecen entre la tensión del vapor acuoso atmosférico y el del agua que contiene la sal.

El estudio de la disociación, cuando los cuerpos que constituyen el sistema tienen el mismo estado físico, es más difícil de realizar que en los casos anteriores; esto no obstante, tienen los sistemas homogéneos gran importancia, por cumplirse las condiciones generales ya establecidas, aunque no los presida una ley tan sencilla como la de Debray.

Como resumen de lo dicho, debemos consignar que, cuando un cuerpo se disocia por el calor, el fenómeno llega á un límite caracterizado por la tensión de disociación; en general, esta tensión crece con la temperatura, así como disminuye á la vez que ella; el límite de la disociación es el mismo, bien se opere con el cuerpo que se descompone ó con los productos resultantes; y, finalmente, el exceso de uno de éstos disminuye la fracción disociada, la que varía muy poco con la presión de la mezcla si no hay condensación.

Alotropía é isomería.—Ciertos cuerpos simples, como el carbono, fósforo, oxígeno, azufre, etc., pueden experimentar modificaciones más profundas que las que caracterizan á un cambio de estado, presentándose con propiedades nuevas, de tal suerte, que aparecen especies químicas distintas. Estas manifestaciones diferentes de un mismo cuerpo se llaman *estados alotrópicos*, y la propiedad de presentarse de modo tan diverso, *alotropía.* La misma propiedad, referida á los cuerpos compuestos, se designa con la palabra *isomería*, y las distintas maneras con que éstos se presentan, *estados isoméricos.* Como ejemplos notables de alotropía, podemos citar el azufre octaédrico y el prismático, el fósforo ordinario y el rojo, el carbono cristalizado y el amorfo y los dos estados isoméricos del anhidrido arsenioso, que se caracterizan por sus aspectos vítreo y porcelánico, respectivamente.

CAPITULO VI

Nomenclatura química

El conjunto sistemático de palabras que sirven para designar abreviadamente los cuerpos, tanto simples como compuestos, forman la nomenclatura.

Con objeto de estudiar la nomenclatura de todos los cuerpos de la parte mineral de esta ciencia con las bases acordadas y las modificaciones introducidas en determinados grupos caracterizados por funciones especiales, á continuación damos, en forma de cuadro, el método de exposición que nos parece más sencillo y didáctico:

- NOMENCLATURA DE LOS
  - Cuerpos simples
    - Combinaciones oxigenadas
      - Combinación de metal y oxigeno (óxidos metálicos).
      - Combinación de metaloide y oxigeno (anhidridos).
    - Combinaciones no oxigenadas
      - Combinación de un metaloide distinto del oxigeno y un metal.
      - Combinación de dos metaloides, diferentes ambos del oxigeno.
      - Unión de dos metales.
  - Cuerpos compuestos
    - Binarios
    - Apéndice. . . . Combinaciones de ciertos metaloides y metales con el hidrógeno.
    - Ternarios
      - Acidos
      - Bases
      - Sales
    - Cuaternarios Otros compuestos — Sales dobles

Nomenclatura de los cuerpos simples.—Sin sujeción á regla alguna ni sensibles variaciones, son los nombres que hoy se usan para los distintos elementos químicos los mismos que los antiguos empleaban. Sólo cuerpos como los llamados *aire vital*, *aire inflamable*, *aire flogisticado* ó *mofeta atmosférica* y *carbón*, perdieron estas antiguas denominaciones y fueron sustituídas por las palabras *oxígeno* (engendro ácidos), *hidrógeno* (engendro agua), *ázoe* (privador de vida) ó *nitrógeno* (engendro nitro) y *carbono*, respectivamente. Los demás cuerpos simples tienen nombres que unos proceden de época muy lejana y que el uso ha respetado, como *oro* (aurum), *plata* (argentum), *hierro* (ferrum), *cobre* (cuprum), *plomo* (plumbum), etc.; otros no son tan antiguos, como los de *cobalto*, *bismuto*, *zinc*, etc.; algunos hacen referencia en su etimología á determinados caracteres, como el *cloro*, llamado así por su color amarillo verdoso; el *bromo*, que significa fetidez; el *yodo*, que indica el color violado de sus vapores; el *cesio* (azul) y el *rubidio* (rojo), cuyas denominaciones recuerdan el color de los rayos característicos de sus respectivos espectros; otros, en fin, indican el compuesto que sirvió de punto de partida para su obtención, ó el nombre de algún mineral, de algún astro ó de algún pueblo, donde sus combinaciones se hallaban en abundancia al ser descubiertos.

Nomenclatura de los cuerpos compuestos.—Fundábase la primitiva forma de la nomenclatura en lo que se refiere á los cuerpos compuestos, en la teoría dualista, y de aquí que fueran empleadas dos palabras en cada denominación, una genérica, comparable con el apellido de las personas, y otra específica á semejanza del nombre propio, sin olvidar la relación que deben tener con la composición cualitativa y cuantitativa, así como con la función del compuesto.

Compuestos binarios oxigenados.—a) *Oxidos metálicos.*—La unión de un metal con el oxígeno recibe el nombre genérico de *óxido*.

En la nomenclatura francesa se anteponía la palabra genérica *óxido* al nombre del metal, precedido de la preposición *de*: así se decía al Zn O, óxido de zinc; pero habiendo metales como el hierro, el manganeso, el cobre, etc., que con el oxígeno originan diferentes óxidos, hubo necesidad de distinguirlos, consiguiéndolo en parte con los numerales *proto*, *deuto*, etc., ó con los *mono*, *bi*, *tri*, etc., antepuestos al nombre genérico *óxido*. Así, por ejemplo: Pb O protóxido de plomo ó

monóxido de plomo, $Pb\,O_2$ deutóxido de plomo ó bióxido de plomo.

Cuando la relación entre las cantidades de metal y oxígeno es la que indican los números 2 : 3 ó 1 : 1 $^1/_2$, los cuerpos se denominan anteponiendo la palabra *sesqui* al nombre genérico; así, á los óxidos $Al_2\,O_3$, $Cr_2\,O_3$ y $Fe_2\,O_3$, se llaman respectivamente *sesquióxido de aluminio*, *sesquióxido de cromo y sesquióxido de hierro*. En general, se da el nombre de *peróxido* al óxido que tiene mayor cantidad de oxígeno, y el de *subóxido* al que presenta menor proporción de oxígeno que el protóxido con respecto á la misma dosis de metal. Así, pues, los cuerpos $Cu_2\,O$, $Hg_2\,O$ y $Pb_2\,O$ se llamarán *subóxidos de cobre*, *mercurio y plomo*, respectivamente.

A pesar de comprender con estos nombres la mayor parte de los casos, existen óxidos como el $Fe_3\,O_4$ (óxido magnético), el $Pb_3\,O_4$ (minio) y el $Mn_3\,O_4$ (óxido rojo de manganeso hausmanita), llamados actualmente *intermediarios*, y á los que no se les aplica ninguna regla de las dadas anteriormente [1].

b) *Anhidridos*.—El oxígeno, al combinarse con los metaloides, da origen á dos clases de compuestos: unos que se denominan *óxidos metalóidicos*, cuya nomenclatura es análoga á la de los *metálicos*, y otros que se llaman *anhidridos*. Estos, con el agua, forman los ácidos ternarios y aquéllos no. Ejemplos de los primeros son el *sesquióxido de azufre* $S_2\,O_3$, el *óxido de carbono* $C\,O$, el *subóxido de fósforo* $Ph_4\,O$, y de los segundos el *anhidrido carbónico* $C\,O_2$. La nomenclatura de los anhidridos es muy parecida á la de los óxidos; la palabra genérica aquí empleada es la de anhidrido, á la que sigue el

1 A fin de nombrarlos, recordaremos la división que de los óxidos hizo Berzelius, con las modificaciones presentadas por él en esta parte de la nomenclatura. Con ellos formó cinco clases: óxidos *básicos*, *ácidos*, *indiferentes*, *salinos* y *singulares*. Los primeros, que uniéndose con los ácidos originan sales, se nombran con la palabra genérica *óxido* y la específica del metal terminada en *ico*, si el óxido es único, y en *oso* é *ico* si hay dos, según que tengan menos ó más oxígeno, respectivamente. Así, por ejemplo: $Zn\,O$, *óxido zíncico;* $Fe\,O$, *óxido ferroso;* $Fe_2\,O_3$, *óxido férrico*. A los óxidos *ácidos*, que en combinación con los anteriores forman también sales, les asignaron denominaciones análogas á los *anhidridos* de hoy; así el $Cr\,O_3$ se llamó *ácido crómico anhidro*, y en la actualidad *anhidrido crómico*. A los óxidos *indiferentes*, que en combinación unas veces con los del primer grupo y otras con los del segundo, siempre dan por resultado compuestos salinos, se les aplicó las reglas dadas para los óxidos básicos. Así tenemos los *óxidos aluminico* $Al_2\,O_3$, *crómico*, $Cr_2\,O_3$, etc., que con los óxidos del primer grupo forman *aluminatos, crómitos*, etc. A los óxidos *intermediarios* ó *salinos*, llamados de este modo porque se les puede considerar formados de otros dos del mismo metal se les nombra, ó bien aplicando la nomenclatura de las sales, que luego expondremos, ó anteponiendo la palabra genérica *óxido* á los nombres específicos de los dos óxidos que concurren en su formación. Por ejemplo: $Fe_3\,O_4 = Fe\,O + Fe_2\,O_3$ *ferrito de hierro* ú *óxido ferroso férrico;* $Mn_3\,O_4 = Mn\,O + Mn_2\,O_3$ *manganito de manganeso* ú *óxido manganoso manganico;* $Pb_3\,O_4 = 2\,Pb\,O + Pb\,O_2$ *plumbato plúmbico*. Los *óxidos singulares*, á los que, según Berzelius, les falta ó sobra oxígeno para ser básicos, se designaron anteponiendo á la palabra genérica la partícula *sub* para los que les falta oxígeno (la partícula *sub* tiene ahora distinto significado que en la nomenclatura francesa, pues en ésta indica que el óxido es menos oxigenado que el protóxido) y *per* para los que tienen exceso, como sucede con los ya citados subóxido de plomo y peróxido del mismo metal.

nombre específico del metaloide unido al oxígeno terminado en *ico*, en el caso de que no exista más que un compuesto. De haber más se aplican las modificaciones de Berzelius y los prefijos *hipo* (debajo) y *per* ó *hiper* (sobre) para comprender todos los casos. Así, por ejemplo, tenemos:

Cl_2O	anhidrido hipocloroso
Cl_2O_3.	» cloroso
Cl_2O_5..	» clórico
Cl_2O_7..	» perclórico

Compuestos binarios no oxigenados.—a) *Combinación de un metaloide distinto del oxígeno con un metal.*—A estos compuestos se les designa tomando por palabra genérica la del metaloide terminada en *uro*, y luego el nombre específico del metal en genitivo á adjetivado. El compuesto de cloro y zinc Cl_2Zn, se llama cloruro de zinc ó zíncico. Si se conocen más de un compuesto, se distinguen acudiendo á los numerales *proto* ó *mono*, *deuto* ó *bi*, *trito* ó *tri*, etc., antepuestos al nombre genérico; así, el K_2S se llama *monosulfuro de potasio*, nombrandose respectivamente los cuerpos

$$K_2S_2,\ K_2S_3,\ K_2S_4 \text{ y } K_2S_5$$

bisulfuro, *trisulfuro*, *tetrasulfuro* y *pentasulfuro de potasio*.

Se emplea también la partícula *sub* antepuesta al nombre del metaloide, para aquellos compuestos en los que la cantidad de elemento electronegativo es menor que la que corresponde al que va acompañado del numeral *proto*. Así, al compuesto Cl_3Ag_4 se llama *subcloruro de plata*, por existir el Cl Ag propiamente denominado *protocloruro de plata*. Del mismo modo que para los óxidos metálicos y metalóidicos, se usa el prefijo *sesqui* cuando la proporción entre el metal y el metaloide es de 2 : 3 ó 1 : 1 $^1/_2$, como sucede en el compuesto Co_2S_3 llamado *sesquisulfuro* de cobalto, y la partícula *per* para indicar el que entre varios compuestos posee mayor cantidad de elemento electronegativo, como el Cl_6Fe ó Cl_3Fe llamado *percloruro de hierro* [1].

1 Divididos por Berzelius esta clase de cuerpos, atendiendo al carácter eléctrico en compuestos binarios no oxigenados *electronegativos* ó *ácidos*, *electropositivos* ó *básicos* y *neutros*, cuyas palabras significan ya su carácter á semejanza de los óxidos, se les dió nombres con arreglo á las modificaciones por él introducidas en la nomenclatura francesa. La modificación aplicable á los compuestos de carácter ácido y cuyo metal es de los más electronegativos, consiste en terminar la palabra genérica tomada del metaloide en *ido*, en vez de *uro*, seguida del nombre específico del metal adjetivado y con la terminación *ico*, si el compuesto es único, y terminado en *oso* é *ico* para el más pobre en metaloide

b) *Combinación de un metaloide con otro, distintos ambos del oxígeno.*—Estas combinaciones, por algunas de sus propiedades químicas, son muy parecidas á los compuestos del grupo anterior llamados electronegativos ó ácidos, pudiéndoseles aplicar en un todo la nomenclatura que para ellos se creó, con las modificaciones de Berzelius correspondientes. Los nombres que siguen nos probarán esta semejanza, teniendo presente que, como los compuestos de este grupo están formados por dos metaloides, para la aplicación de la nomenclatura hace de metal el metaloide más electropositivo.

$S_2 Cl_2$.	protocloruro de azufre
$S Cl_2$.	bicloruro de azufre
$Ph Cl_3$.	clórido fosforoso
$Ph Cl_5$.	clórido fosfórico
$As_2 S_2$.	súlfido hipoarsenioso
$As_2 S_3$.	súlfido arsenioso
$As_2 S_5$.	súlfido arsénico ó persulfuro de arsénico.

c) *Unión de dos ó más metales.*—Los compuestos resultantes de la combinación de dos ó más metales, no siendo uno de ellos el mercurio, se designan con el nombre genérico de *aleaciones* [1]. Se nombran añadiendo á la palabra genérica *aleación* el nombre de los metales que la forman. Algunas de estas combinaciones reciben nombres vulgares. Ejemplos: *aleación de hierro y estaño*, llamada también *hoja de lata*, *aleación de cobre*, *zinc* y *níquel*, *metal blanco* ó *argentán*, *aleación de cobre* y *zinc* ó *latón*, *aleación de cobre* y *estaño* ó *bronce*, etc. En el caso de que uno de los metales sea el *mercurio*, se cambia la palabra aleación por la de *amalgama*, posponiendo el nombre del metal unido al mercurio; así, llamaremos *amalgama de oro*, *de plata* ó *de sodio* á las combinaciones del mercurio con el *oro*, *plata* ó *sodio*, respectivamente.

d) *Combinaciones de ciertos metaloides y metales con el hidrógeno.*—El carácter ambiguo del hidrógeno dentro de la clasificación de los elementos en metaloides y metales, nos obliga á considerar en este apéndice aquellas combinaciones

y más rico, respectivamente, si existen varios. Así, tenemos el $Sn Cl_2$ *clórido estannoso* y el $Sn Cl_4$ *clórido estánnico*, el $Pt Cl_2$ *clórido platinoso* y el $Pt Cl_4$ *clórido platínico*. Las mismas terminaciones *ico* y *oso* del nombre del metal unido á la palabra genérica del metaloide terminada en *uro*, dan la nomenclatura de estos compuestos cuando su carácter es básico ó neutro, como en el caso del cobre y del hierro, metales que con el cloro forman los compuestos $Cu_2 Cl_2$ ó $Cu Cl$ *cloruro cuproso*, $Cu Cl_2$ *cloruro cúprico*, $Fe Cl_2$ *cloruro ferroso* y el $Fe_2 Cl_6$ ó $Fe Cl_3$ *cloruro férrico*.

1 Pudiera aplicarse la regla fundamental dada para las combinaciones no oxigenadas, pero las razones que daremos oportunamente al hablar de estos compuestos nos conducen á exponer la nomenclatura más general.

binarias resultantes de la unión de dicho elemento con los demás. Con los metaloides da el hidrógeno compuestos de propiedades bien distintas. Así, con el cloro, bromo, yodo, fluor, azufre, selenio y teluro forma especies de carácter ácido bien marcado, constituyendo un grupo llamado *de hidrácidos* porque, aunque son ácidos, se obtienen sin la intervención del agua. El nombre se construye con la palabra genérica *ácido* y la específica del elemento unido al hidrógeno terminada en *hídrico*. Según esta regla, los compuestos de que antes hacíamos mención reciben los nombres de *ácido clorhídrico*, *ácido bromhídrico*, *ácido yodhídrico*, etc. [1].

El compuesto de nitrógeno é hidrógeno, cuya fórmula es $N H_3$, se denomina en la nomenclatura de Berzelius *nitruro trihídrico*, y además posee los nombres de *amoníaco* y *amina*. Por extensión se nombran los compuestos

$$Ph H_3, As H_3 \text{ y } Sb H_3,$$

cuyo carácter es análogo al del amoníaco así; *fosfuro trihídrico*, *arseniuro trihídrico* y *antimoniuro trihídrico*, respectivamente. Por esto se les llama también *fosfamina*, *arsenamina* y *estibamina*, así como *hidrógeno fosforado* al primero, *hidrógeno arsenical* al segundo é *hidrógeno antimoniado* al tercero. He aquí algunos otros nombres de cuerpos de menor importancia:

$Ph_2 H_4$.	Fosfuro de hidrógeno líquido
$Ph_4 H_2$.	» » » sólido
$N H_4$.	Amonio (radical hipotético)
$Ph H_4$.	Fosfonio
$Bo H_3$.	Boruro trihídrico ó boramina
$C H_4$.	Hidrógeno protocarbonado, carburo tetrahídrico ó metano.
$Si H_4$.	Hidrógeno protosiliciado, siliciuro tetrahídrico ó silicometano
$Cu_2 H_2$.	Hidruro cuproso.

1 Habiendo creido, una vez que se hizo la demostración de que estos compuestos eran binarios no oxigenados, que el hidrógeno desempeñaba el mismo papel que el oxigeno en los *oxácidos*, se propuso que después de la palabra ácido se nombrase la especifica del metaloide, terminada en *ico* y con el prefijo *hidro*, indicando asi que el hidrógeno era el elemento acidificante. Así, *ácido hidro-clórico* se llamó al ácido clorhidrico; *ácido hidro-brómico*, al bromhidrico; *ácido hidro-sulfúrico*, al sulfhidrico, etc. También se usan para algunos de estos cuerpos los nombres *hidrógeno sulfurado*, para el *ácido sulfhidrico*; *hidrógeno seleniado*, para el *selenhidrico*, etc. Del mismo modo, y con arreglo á una de las modificaciones de Berzelius, expuestas al tratar de los compuestos binarios no oxigenados de carácter ácido, reciben los nombres siguientes: *clórido-hidrico*, *bromido hidrico*, *yodido-hidrico*, etc.

COMPUESTOS TERNARIOS.—Por el carácter químico de los cuerpos comprendidos en este grupo, los dividimos en *ácidos*, *bases* y *sales*.

a) *Acidos*.—Son estas especies el resultado de la unión de los llamados anhidridos con el agua y en general compuestos ternarios, cuyo hidrógeno es total ó parcialmente sustituíble por los metales. Se dividen los ácidos en *hidrácidos*, *oxácidos*, *sulfácidos*, *seleniácidos* y *teluriácidos*; los primeros son los ya estudiados, y los demás contienen en su composición un elemento fundamental que puede ser el oxígeno, azufre, selenio y teluro, unido á otro de carácter electronegativo y al hidrógeno. También se dividen en monobásicos, bibásicos, tribásicos, etc., según posean uno, dos, tres, etc. átomos de hidrógeno reemplazable por los metales para formar los compuestos salinos. Los oxácidos son los más importantes y los que más abundan. Se les denomina con la palabra genérica *ácido* y la específica del anhidrido correspondiente que lo engendró por la acción del agua. En todos estos casos resulta la nomenclatura de los ácidos deducida de la de los anhidridos, con sólo cambiar la palabra genérica anhidrido por la de ácido. Algunas veces, y cuando esta regla no puede cumplirse, á la palabra ácido sigue la específica del radical unido al oxígeno é hidrógeno terminada en *ico* ú *oso*, según proceda con arreglo á lo marcado en otro lugar.

Cl_2O	+	H_2O	=	$2\,ClOH$	ácido	hipocloroso
Cl_2O_3	+	H_2O	=	$2\,ClO_2H$	»	cloroso
SO_3	+	H_2O	=	SO_4H_2	»	sulfúrico
N_2O_3	+	H_2O	=	$2\,NO_2H$	»	nitroso
N_2O_5	+	H_2O	=	$2\,NO_3H$	»	nítrico [1].

Existen anhidridos que, según se combinen con una, dos ó tres moléculas de agua, dan origen á diferentes ácidos, y para expresar estos distintos grados de hidratación se emplean las palabras *meta*, *piro* y *ortho*, antepuestas al nombre específico del ácido, como por ejemplo:

1 La basicidad de los ácidos se expresa perfectamente con las fórmulas de constitución, por no ser siempre sustituible por los metales todo el hidrógeno de aquéllos que en las fórmulas empíricas aparece. Así los ácidos nítrico, sulfúrico, fosfórico é hipofosfórico son, respectivamente, mono, bi, tri y tetrabásicos, según indican sus fórmulas desarrolladas y hasta las empíricas, por no tener más hidrógeno que el que expresa la basicidad, á saber:

$$NO_2-OH \qquad SO_2<^{OH}_{OH} \qquad PhO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \qquad \begin{matrix}PhO<^{OH}_{OH}\\|\\PhO<^{OH}_{OH}\end{matrix}$$

$$\underset{\text{Anhidrido fosfórico}}{Pb_2O_5} + H_2O = \underset{\text{Acido metafosfórico}}{2\,PhO_3H} \qquad Ph_2O_5 + 2\,H_2O = \underset{\text{Acido pirofosfórico}}{Ph_2O_7H_4}$$

$$Ph_2O_5 + 3\,H_2O = \underset{\text{Acido orthofosfórico}}{PhO_4H_3}$$

Las condensaciones de un mismo ácido dando especies químicas diferentes, siempre se expresan con los numerales *mono*, *bi*, *tri*, etc., antepuestos al nombre específico del ácido, como sucede con los ácidos bimetafosfórico, trimetafosfórico y otros.

Cuando el cuerpo que varía cuantitativamente al engendrar varios ácidos es el metaloide unido al oxígeno y al hidrógeno, como sucede con los ácidos de la serie llamada *thiónica*, se aplican nombres formados por la voz griega que exprese el radical metalóidico que varía, pospuesta al numeral que determine la variación; claro está que en todos los casos deberá preceder la palabra genérica ácido. Así, por ejemplo:

$S_2O_6H_2$, ácido dithiónico; $S_3O_6H_2$, ácido trithiónico; $S_4O_6H_2$, ácido tetrathiónico, etc. [1].

b) *Bases ó hidratos.*—Proceden estos cuerpos de la unión de los óxidos con el agua, y pueden considerarse resultantes de la combinación de un metal con el oxhidrilo:

$$\underset{\text{Oxido de sodio}}{Na_2O} + H_2O = \underset{\text{Hidrato sódico}}{2\,Na—O—H}$$

Las bases se nombran cambiando la palabra *óxido* por la de *hidrato* y aplicando en un todo la nomenclatura de los óxidos.

mientras que el ácido hipofosforoso es monobásico y el fosforoso bibásico, á pesar de tener en su constitución tres átomos de hidrógeno. De los tres átomos de hidrógeno sólo habrá sustituibles tantos como estén bajo la forma oxhidrílica. Así:

$$\underset{\text{Acido hipofosforoso}}{Ph\,O_2H_3 = Ph\,O\begin{cases} H \\ H \\ OH \end{cases}} \qquad \underset{\text{Acido fosforoso}}{Ph\,O_3H_3 = Ph\,O\begin{cases} OH \\ OH \\ H \end{cases}}$$

1 Y para terminar lo más importante que á la nomenclatura de este grupo se refiere, diremos que los cuerpos formados por la unión de los clóridos, brómidos, etc., de Berzelius, con los cloruros, bromuros, etc., positivos, se deducen hoy de ciertos ácidos, unos reales y otros hipotéticos, que resultan de la combinación de la primera clase de compuestos con una ó más moléculas del hidrácido correspondiente al metaloide más electronegativo que aquéllos poseen. Parte de esta especie de cuerpos fueron considerados por Berzelius como sales haloideas ácidas, llamándose con arreglo á la nomenclatura que viene después. Así, al compuesto $Au\,Cl_3$, $Cl\,H = Au\,Cl_4\,H$ se llama *ácido cloroáurico*, y al $Pt\,Cl_4$ $2\,Cl\,H = Pt\,Cl_6\,H_2$ *ácido cloro-platínico*. De un modo semejante se nombran los compuestos, en los que el oxígeno está reemplazado por el azufre, selenio, etc., como el $C\,S_2\,H_2$ *ácido sulfo-carbónico*, que puede considerarse formado de $C\,S_2$ ó súlfido carbónico y ácido sulfhídrico $S\,H_2$.

$$\underset{\text{Oxido de calcio}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{Hidrato de calcio}}{CaO_2H_2}$$

$$\underset{\text{Oxido ferroso}}{FeO} + H_2O = FeO_2H_2 = \underset{\text{Hidrato ferroso}}{Fe(OH)_2}$$

$$\underset{\text{Oxido férrico}}{Fe_2O_3} + 3\,H_2O = Fe_2O_6H_6 = \underset{\text{Hidrato férrico}}{Fe_2(OH)_6}$$

Si en las bases se sustituye el oxígeno por el azufre, selenio ó teluro, se obtendrán las sulfo-bases, seleni-bases y teluri-bases, denominándose en general sulfhidratos, selenhidratos, etc. Así:

$NaSH$..	Sulfhidrato sódico
NH_4SeH..	Selenhidrato amónico
$KTeH$..	Telurhidrato potásico.

c) *Sales.*—Las sales son compuestos ternarios que resultan de la unión de los ácidos con las bases; de la sustitución del hidrógeno básico de los ácidos por los metales; de la combinación de estos últimos compuestos con los óxidos y de la unión de los anhidridos con los óxidos. La formación de las sales en todos estos casos puede verse en los ejemplos siguientes:

$$NO_3H + KOH = \underset{\text{Nitrato potásico}}{NO_3K} + H_2O$$

$$SO_4H_2 + Zn = \underset{\text{Sulfato de zinc}}{SO_4Zn} + H_2$$

$$SO_4H_2 + ZnO = SO_4Zn + H_2O$$

$$SiO_2 + K_2O = \underset{\text{Silicato potásico}}{SiO_3K_2}$$

Las sales se dividen en *neutras*, *ácidas* y *básicas*. Las primeras proceden de la sustitución total del hidrógeno básico de los ácidos por los metales. Se nombran formando el nombre genérico con el específico del ácido de donde derivan, cambiando su terminación *ico* por *ato* y *oso* por *ito*, y el específico con el nombre del metal adjetivado ó en genitivo. Así, los ácidos que á continuación se expresan, originan las siguientes sales:

Acidos	Sales correspondientes
Acido hipocloroso.	Hipocloritos
» cloroso.	Cloritos
» clórico.	Cloratos
» perclórico.	Percloratos
» pirofosfórico. . . .	Pirofosfatos
» metafosfórico. . . .	Metafosfatos
» orthofosfórico. . . .	Orthofosfatos

Cuando un mismo metal forma dos óxidos básicos capaces, como veremos, de engendrar dos clases de sales, se distinguen las de un mismo género salino, conservando la terminación *oso* é *ico* que el nombre del metal lleva, según la modificación de Berzelius ya citada. Así, los dos sulfatos neutros que forma el hierro $S\,O_4\,Fe$ y $(S\,O_4)_3\,Fe_2$ se llaman, respectivamente, *sulfato ferroso* y *sulfato férrico*.

Las sales *ácidas* resultan de la sustitución parcial del hidrógeno básico de los ácidos por los metales. La nomenclatura es la misma que la que se usa para las anteriores sales, con la adición de la palabra ácido después del nombre genérico. Por ejemplo, el cuerpo cuya fórmula es $S\,O_4\,K\,H$, se denomina sulfato ácido de potasio.

Se llaman sales *básicas* las que se derivan de las bases que tienen más de un oxhidrilo por sustitución parcial de éstos por radicales ácidos. Así, el hidrato de plomo, que tiene dos, origina por la sustitución de uno de ellos, por el radical ó residuo halógeno del ácido nítrico $N\,O_3$, el *nitrato básico de plomo*, á saber:

$$Pb\,(O\,H)_2 \qquad N\,O_3\,Pb\,(O\,H)$$

Hidrato de plomo — Nitrato básico de plomo

Estas sales pueden considerarse también como el resultado de la combinación de una sal neutra con una ó varias moléculas de su óxido ó hidrato. De este modo podemos representar el nitrato básico de plomo con la fórmula

$$(N\,O_3)_2\,Pb,\ Pb\,(O\,H)_2,$$

que es la anterior duplicada. Para nombrar las sales básicas, unas veces se antepone la palabra *básico* al nombre específico del compuesto salino, simplemente ó precedida á su vez de los numerales que indiquen la proporción en que entra el

óxido. Así, se dice *nitrato básico* ó *monobásico* de tal ó cual metal, *nitrato bibásico*, etc. También se usa el prefijo *sub*, antepuesto al nombre genérico, como al decir *subnitrato de bismuto*.

Sales dobles.—Resultan de la unión de las sales sencillas y se nombran reuniendo los nombres de los componentes. Unas veces ocurre que el ácido de las sales es el mismo y los metales diferentes, y otras al contrario. Ejemplos:

$Cl_4 Pt, 2 Cl K$ ó $Cl_6 Pt K_2$

Cloruro doble de platino y potasio — Cloroplatinato potásico (véase ácidos)

$(S O_4)_3 Al_2, S O_4 K_2 + 24 H_2 O$

Sulfato doble de aluminio y potasio ó sulfato aluminico potásico

$C O_3 K Na$ — $Pb Cl I$.

Carbonato sódico potásico — Cloro yoduro de plomo

Otros compuestos.—Por la sustitución del hidrógeno básico de los ácidos ó de todo el oxhidrilo por los radicales compuestos de carácter electropositivo ó negativo respectivamente, se originan cuerpos cuya nomenclatura es de fácil comprensión por referirse á los casos precedentes. Los radicales ó los residuos moleculares que entran en la constitución de estos compuestos se nombran con una palabra tomada del cuerpo que se supone que lo contiene, con la terminación *ilo* si el radical es de carácter electronegativo. Así, decimos *sulfurilo* al anhidrido sulfuroso $S O_2$, supuesto radical del ácido sulfúrico; *nitróxilo* al óxido nítrico $N O$, radical del ácido nitroso; *nitrilo* al peróxido de nitrógeno $N O_2$, etc. Según esto, los compuestos antes aludidos se nombran así:

Acidos	Sustitución del oxhidrilo por el	Compuesto resultante
$N O\text{-}O H$ Acido nitroso	Cl	$N O\text{-}Cl$ Cloruro de nitroxilo
$S O_2 < {O H \atop O H}$ Acido sulfúrico	»	$S O_2 < {Cl \atop Cl}$ Cloruro de sulfurilo

Acido	Sustitución del hidrógeno básico por el radical	Compuestos resultantes
		$SO_2 < {ONO \atop ONO}$ Sulfato neutro de nitroxilo
$SO_2 < {OH \atop OH}$ Acido sulfúrico	NO Nitroxilo	$SO_2 < {ONO \atop OH}$ Sulfato ácido de nitroxilo

Finalmente, existen compuestos que no se hallan comprendidos en los grupos anteriores. Entre otros, está la combinación del fósforo con el cloro y el oxígeno $Ph\,O\,Cl_3$. Se nombra con dos palabras: una genérica y específica la otra. La primera está compuesta de los nombres de los dos elementos más electronegativos terminada en *uro*, y la segunda la forma el nombre del cuerpo más electropositivo. Así, diremos *oxicloruro de fósforo*.

CAPITULO VII

Taxonomia química

La taxonomía química tiene por objeto el estudio de las clasificaciones hechas con los cuerpos simples y compuestos.

Con referencia á los cuerpos simples, mucho se ha trabajado para llegar á una clasificación natural, sin que hasta hoy se haya logrado tal finalidad, con la cual la ciencia química sería perfecta, pues el estudio de las ciencias naturales nos demuestra que una de ellas está tanto mejor constituída cuanto que su método de exposición se ajusta más á los grupos taxonómicos de una clasificación natural.

División de los cuerpos simples.—De muy antiguo (época de Berzelius) data la clasificación de los elementos químicos en dos grandes secciones denominadas *metaloides* y *metales*. Agrupaba el ilustre químico sueco entre los metaloides los elementos que carecen en general del llamado brillo metálico, que son malos conductores del calor y la electricidad, poco ductiles, que funcionan como electronegativos uniéndose con los metales, y que sus combinaciones oxigenadas son casi siempre anhidridos de ácidos y algunas otras compuestos neutros ó indiferentes, susceptibles de actuar lo mismo como anhidridos que con el carácter básico de los óxidos. Los metales, por el contrario, poseen brillo metálico, son buenos conductores del calor y la electricidad, ductiles y maleables y electropositivos con relación á los metaloides; sus compuestos oxigenados son anhidridos de hidratos ó bases, los que se unen á los anhidridos de ácidos dando sales.

Clasificación de los metaloides.—Los cuerpos simples considerados como metaloides presentan analogías y diferencias mejor marcadas que los metales. En el año 1838 distribuyó Dumas los metaloides en los cuatro grupos siguientes:

Halógenos: fluor, cloro, bromo y yodo.

Anfígenos: oxígeno, azufre, selenio y teluro.

Nitrogenoideos: nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio.

Carbonoideos: boro, carbono y silicio.

El hidrógeno, que se estudia siempre en primer lugar al empezar la química descriptiva, no se colocó en ninguno de los cuatro grupos anteriores, á pesar de que se le asigna un sitio entre los metaloides.

Muy parecida á la clasificación expuesta es la establecida atendiendo á la cuantivalencia de los metaloides, probando esta semejanza que los grupos que aquélla comprende son bastante perfectos, por coincidir en la mayoría de ellos la valencia con las analogías químicas. He aquí la división fundada en la valencia de los metaloides:

Monovalentes: hidrógeno, fluor, cloro, bromo y yodo.

Bivalentes: oxígeno, azufre, selenio y teluro.

Trivalentes: nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y boro.

Tetravalentes: carbono y silicio.

Clasificación de los metales.—En la división de los metales se han encontrado mayores dificultades. Thénard hizo una clasificación que fué modificada por Regnault, fundándose en la acción del oxígeno sobre los metales, apreciada ésta por el calor desprendido en la oxidación, así como por la mayor ó menor facilidad con que los óxidos se reducen por el calor solo, y finalmente, atendiendo á la acción de los metales sobre el agua. La clasificación que así resultó tiene varios defectos, porque si bien algún grupo constituye una familia bastante natural, como sucede con la primera clase de metales, en cambio, otros que presentan grandes analogías, se hallan muy distanciados.

Tomando como base la cuantivalencia de los metales, se han clasificado también éstos, pero con mal resultado. La variabilidad de su valencia con respecto á los elementos que con los metales entran en combinación, ha sido el obstáculo por el cual no se les puede asignar un lugar fijo de acuerdo con sus propiedades comunes. He aquí los grupos formados:

Monovalentes: litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, talio y plata.

Bivalentes: calcio, estroncio, bario, magnesio, zinc, cadmio, cobre y mercurio.

Trivalentes: oro y bismuto.

Tetravalentes: aluminio, cromo, manganeso, hierro, níquel, cobalto, plomo, estaño, platino é iridio.

Pentavalentes: molibdeno y tungsteno.

Clasificación periódica de los elementos.—Lothar, Meyer y Mendeleeff enunciaron el principio siguiente: *Las propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus pesos atómicos.* El ilustre químico ruso hizo notar, al ordenar los cuerpos en orden creciente de sus pesos atómicos, que dentro de ciertos períodos las propiedades de aquéllos se repetían, y para expresar estas analogías entre los términos de la progresión, los agrupó como se indica en el siguiente cuadro:

CLASIFICACIÓN PERIODICA DE LOS ELEMENTOS

I RH R_2O	II RH_2 RO	III RH_3 R_2O_3	IV RH_4 RO_2	V RH_3 R_2O_5	VI RH_2 RO_3	VII RH R_2O_7	VIII		
H 1,008				He 4					
Li 7,03	Be 9,1	B 11	C 12	N 14,01	O 16	Fl 19		Ne 20	
Na 23,05	Mg 24,36	Al 27,1	Si 28,4	P 31	S 32,06	Cl 35,45		Ar 39,9	
K 39,15	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55	Fe 55,9	Ni 58,7	Co 59
Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5	As 75	Se 79,2	Br 79,96		Kr 81,8	
Rb 85,5	Sr 87,6	Y 89	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96		Ru 101,7	Rh 103	Pd 106,5
Ag 107,93	Cd 112,4	In 115	Sn 119	Sb 120,2		I 126,97	Te 127,6	X 128	
Cs 132,9	Ba 137,4	La 138,9	Ce 140,25	Pr 140,5	Nd 143,6	Sm 150,3			
Gd 156		Tb 159,2		Er 166		Tu 171			
		Yb 173		Ta 181	W 184		Os 191	Ir 193	Pt 194,8
Au 197,2	Hg 200	Tl 48,1	Pb 206,9	Bi 208					
			Th 232,5		Ur 238,5				

En esta disposición se ven agrupados los elementos por columnas en las que se reunen los de una misma familia ó que poseen alguna propiedad común, bien sean metaloides ó metales. Así, en la columna I nos encontramos con el litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, que son metales alcalinos y monovalentes, así como con el cobre, la plata y el oro, metales pesados monovalentes. Más natural la columna II, comprende los metales alcalino-térreos bivalentes y los pesados considerados de igual cuantivalencia; y así sucesivamente los demás elementos se hallan incluídos en las otras líneas verticales llamadas por algunos series homólogas, pues en su constitución ocurre algo parecido á lo que acontece en las series homólogas formadas con los compuestos orgánicos, donde existe de un término al siguiente una diferencia de composición constante llamada razón de homología. Si admitimos, pues, el calificativo de homólogas para las series verticales, habremos de llamar heterólogas á las formadas por los elementos de cada línea horizontal.

Las diferencias que más traspasan la cantidad casi igual en que aumentan los elementos de la clasificación periódica, las atribuye Mendeleeff á que no son conocidos algunos elementos, cuyo lugar en blanco ó señalado por un trazo indica, además del peso atómico aproximado, las propiedades principales que debe poseer el cuerpo desconocido; estas ideas han triunfado en más de una ocasión.

Agrandados los períodos de 7 elementos formados en un principio con 3 elementos más, en unos casos conocidos de antemano y en algunos por descubrir, se nota una variedad gradual en las propiedades de los elementos de cada serie heteróloga, siendo los de los extremos generalmente de carácter químico opuesto. Empezando por el litio, la cuantivalencia crece progresivamente, sobre todo para las combinaciones oxigenadas; pero á partir del carbono, decrece para las combinaciones hidrogenadas. El litio y el potasio, primeros lugares de las dos primeras filas, son muy electropositivos, mientras que el fluor y el cloro, que son los que terminan los *pequeños períodos*, y el neon y argon, colocados en su ampliación, son esencialmente electronegativos.

Lothar Meyer obtuvo en la misma época que Mendeleeff la ley periódica, ideando una clasificación semejante.

Función química.—Con este nombre se designa el conjunto de propiedades comunes que poseen un determinado número de cuerpos en ella incluídos. Las funciones quí-

micas dependen de ciertos grupos de átomos que se llaman *grupos funcionales*.

En la parte mineral ó inorgánica de la química se admiten principalmente las funciones *ácido*, *base* y *sal*. La función ácido se refiere á los compuestos llamados en nomenclatura ácidos, divididos en hidrácidos y oxácidos, según carezcan de oxígeno ó entre éste en su composición, y se caracterizan porque el hidrógeno que poseen es, en todo ó en parte, reemplazable por los metales y radicales electropositivos para dar sales. El grupo funcional en los ácidos es el oxhidrilo —O-H radical monovalente, el cual está unido á restos electronegativos. El número de oxhidrilos marca la basicidad del ácido.

La función base, por el contrario, se caracteriza por presentar invertidos los radicales en cuanto á su carácter, siendo restos electropositivos los que se unen al oxhidrilo, el cual es reemplazable por radicales negativos, dando lugar á las sales.

La función sal, por último, resulta, pues, de la sustitución del hidrógeno básico de los ácidos por los radicales positivos ó del oxhidrilo de las bases por los negativos, y también de la unión de las dos funciones anteriores.

Las funciones en química orgánica son más numerosas, y de su clasificación y estudio, en general, nos ocuparemos en los preliminares de aquélla.

PARTE SEGUNDA

QUÍMICA INORGÁNICA.—METALOIDES

CAPÍTULO VIII

Hidrógeno.—Helio

El estudio de los metaloides lo haremos con arreglo á la siguiente división:

1.° a) *Hidrógeno* y *helio*. Aunque este último elemento, descubierto hace pocos años por Ramsay, no está muy bien conocido, dada la pequeñez de su peso atómico lo colocamos en este lugar. b) *Fluor*, *cloro*, *bromo* y *yodo*.

2.° *Oxígeno*, *azufre*, *selenio* y *teluro*.

3.° *Nitrógeno*, *fósforo*, *arsénico* y *antimonio*.—En este grupo é inmediatamente después del nitrógeno, citaremos el *argon*, *neon*, *kripton* y *xenon*, porque la carencia de propiedades ó las negativas que presentan, si bien no indican lugar propio en la clasificación, entendemos que aquí es donde provisionalmente pueden colocarse.

4.° *Boro*.

5.° *Carbono*, *silicio* y *germanio*.

HIDRÓGENO

Símbolo H

Sinonimia. Aire inflamable.

Peso atómico = 1 Peso molecular = 2

Historia. Estado natural.—Fué aislado por primera vez por Cavendish en el año 1776, y sospechada su existencia anteriormente por Paracelso y otros químicos del siglo XVI. Se le llamó *aire inflamable* por la propiedad de arder en el aire ó en atmósfera de oxígeno, produciendo el agua. De aquí también nace la etimología de la palabra *hidrógeno*, nombre dado por Lavoissier y que procede de las voces griegas ὕδωρ, agua, y γεννάω, engendro.

Se encuentra libre, aunque en pequeñísima proporción, en el aire, en las fumarolas de Toscana, en los gases de los geiseres de Islandia y en los que se desprenden durante la descomposición de las substancias orgánicas sumergidas en el agua y *ocluso* en algunos hierros meteóricos. Combinado con el carbono forma una multitud de substancias orgánicas (carburos, alcoholes, aldehidos, ácidos, etc), y unido al oxígeno constituye el agua, que tan abundante existe en la naturaleza.

Métodos de obtención.—Citaremos algunas de las más importantes reacciones, en virtud de las cuales el hidrógeno se pone en libertad, y nos fijaremos en el procedimiento de más utilidad práctica.

1.° La descomposición del agua por la corriente eléctrica en el voltámetro (pág. 18) nos da hidrógeno. En este aparato se coloca agua acidulada con unas gotas de ácido sulfúrico, con el objeto de aumentar su conductibilidad y convertirla en electrolito. Al pasar la corriente se observa el desprendimiento de burbujas de dos gases en las proporciones volumétricas de 2 es á 1, correspondiendo el volumen doble de hidrógeno.

2.° Por descomposición del agua en frío por los metales alcalinos:

$$2\,H_2O + Na_2 = 2\,NaOH + H_2.$$

El aparato representado en la figura 8.ª es el que se emplea. En la cuchara se coloca un trocito de sodio bien

limpio y en cuanto penetra en el agua la reacción se verifica con mucha intensidad. Con la amalgama de sodio y el par *zinc-cobre*[1] el fenómeno es menos rápido, pero más regular.

3.° Por la acción de ciertos metales ligeros, como el magnesio y el agua calentada hasta la ebullición. Del estudio hecho del aluminio por A. Dite, se deduce que también este metal es activo con el agua, explicando su inalterabilidad con la fría por el depósito de burbujas de hidrógeno y por la formación de *alúmina* que, protegiendo la superficie del metal, le aisla é impide que la acción se verifique sin límite. Estos inconvenientes se remedian por la acción del calor, y añadiendo una sal neutra de aluminio que con la alúmina forme una subsal y deje libre la superficie del metal.

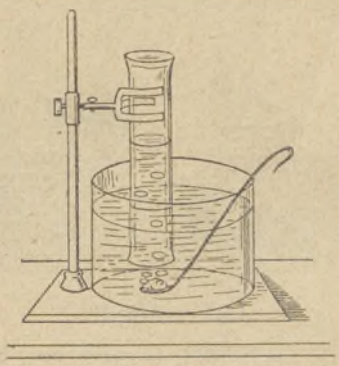


Fig. 8.ª

A mayor temperatura el hierro y el zinc descomponen también el agua; la operación se realiza en un tubo de barro ó de hierro, en el que se coloca este metal reducido por el hidrógeno ó puntas de París muy finas; se hace pasar por él una corriente de vapor de agua que viene de un matraz puesto en comunicación con el tubo, y el hidrógeno se recoge donde habitualmente. La reacción que tiene lugar es reversible, por lo que conviene sacar el hidrógeno conforme se produce:

$$Fe_3 + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

4.° Descomponiendo los ácidos por el hierro ó el zinc. El hidrógeno de aquéllos es desplazado por los citados metales, formándose las sales correspondientes con desprendimiento de hidrógeno. Los ácidos más usados son el sulfúrico y el clorhídrico, principalmente el primero:

1 El par *zinc-cobre* se prepara introduciendo láminas de zinc previamente limpias con ácido clorhídrico en una disolución de sulfato de cobre. Por sustitución se cubre el zinc de una capa de cobre. Dicho cuerpo es un hidrogenante muy usado en química orgánica y por eso lo citamos.

$$\underset{\text{Acido sulfúrico}}{SO_4H_2} + \underset{\text{Zinc}}{Zn} = \underset{\text{Sulfato de zinc}}{SO_4Zn} + \underset{\text{Hidrógeno}}{H_2}.$$

La operación que se verifica en frío suele hacerse en un frasco bitubulado (figura 9.ª), en el cual se introduce zinc en granalla y un poco de agua. Un tubo recto sirve para añadir el ácido poco á poco, y á la vez de tubo de seguridad y otro dos veces encorvado, conduce el gas hidrógeno á la cuba de agua, donde se recoge en campanas.

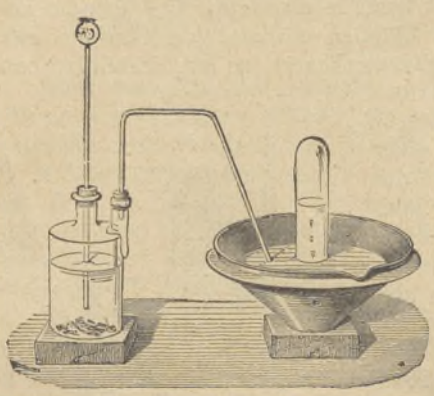


Fig. 9.ª

El ácido sulfúrico que debe emplearse es el diluído en el caso de no montar el aparato como queda indicado, pues el ácido concentrado no disuelve el sulfato de zinc que se forma en la reacción; tampoco se verifica ésta con regularidad si el zinc es puro, por lo cual se emplea siempre el comercial, sin perjuicio de purificar en los casos necesarios el hidrógeno que se desprende.

Así obtenido el hidrógeno, contiene, entre otras impurezas, ácido sulfhídrico, hidrógeno arsenical, carburos de hidrógeno y siliciuro de hidrógeno, que le comunican un olor desagradable. Se purifica haciendo pasar el gas por una disolución concentrada de permanganato potásico, colocada en un frasco Cloez (Schobig) ó por una disolución de dicromato potásico y ácido sulfúrico, y finalmente por un

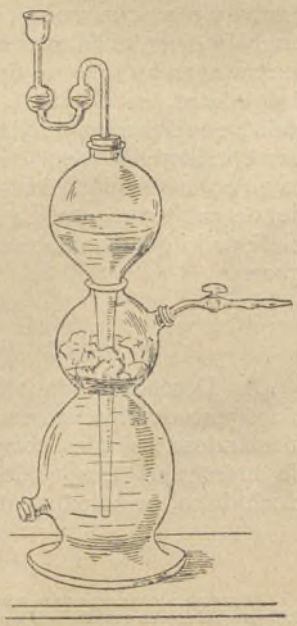


Fig. 10

tubo que contenga pómez potasada para retener el gas carbónico.

Por las aplicaciones que este gas tiene en los laboratorios, es conveniente disponer de un aparato que permita obtenerle en cualquier instante. Con este objeto se usa mucho el mecanismo debido á Kipp (fig. 10), cuyo manejo indica el grabado.

5.° Por la descomposición de una mezcla de formiato potásico y potasa. Este álcali obra como oxidante, desprendiendo su hidrógeno.

$$\underset{\text{Formiato potásico}}{H\text{-}CO.OK} + \underset{\text{Potasa}}{KOH} = \underset{\text{Carbonato potásico}}{CO_3K_2} + \underset{\text{Hidrógeno}}{H_2}$$

Propiedades.—El hidrógeno puro es un gas incoloro, inodoro é insípido; su densidad con respecto al aire es de 0,06926, ó sea 16 veces más ligero que el oxígeno y 14 $^1/_2$ más que el aire atmosférico, resultando ser, por lo tanto, el gas menos denso que se conoce. Un litro de hidrógeno normal (kritha) pesa 0,08995 gramos. La gran ligereza del hidrógeno se puede patentizar trasvasándolo de una campana á otra, estando ésta segunda invertida; las burbujas de jabón que se forman al inyectar una corriente de hidrógeno en una disolución de dicha substancia, se elevan rápidamente en el aire. El gran poder difusivo de este gas es, por lo tanto, consecuencia de su pequeña densidad. Para el hidrógeno y otros gases ligeros, como el metano, el gas del alumbrado, etc., se demuestra dicha propiedad por el avisador automático de gas (Ansell), de gran aplicación en las minas, representado en la figura 11; cubriendo la placa porosa *a* con una campana llena de hidrógeno, este gas penetra por aquélla, y empujando al mercurio le hace ascender á lo alto del globo de vidrio *b*, de tal suerte, que se establece el contacto entre el mercurio y el otro electrodo. En comunicación los alambres del aparato con un timbre eléctrico, éste sonará.

Fig. 11

El hidrógeno es poco soluble en el agua; fué considerado como gas permanente por su gran resistencia á ser licuado. Cailletet y Pictet lo liquidaron en el año 1877, utilizando su expansión rápida cuando está fuertemente comprimido y frío. En 1884 Wroblewski logró mantener el hidrógeno líquido durante algunos instantes, aprovechando el efecto producido por su dilatación brusca y una baja temperatura de — 186°, obtenida por la evaporación del oxígeno; el punto de ebullición del hidrógenó es—243° y su temperatura crítica—234°.

El hidrógeno se une directamente al fluor, formando ácido fluorhídrico, produciéndose este fenómeno con desprendimiento de calor y luz; con los demás elementos halógenos forma los hidrácidos correspondientes; el ácido clorhídrico, con el concurso de la luz solar y en presencia de la esponja de platino los ácidos bromhídrico y yodhídrico. El hidrógeno es combustible: este fenómeno tiene lugar cuando se aproxima una cerilla encendida al extremo del tubo por donde el hidrógeno se desprende; la llama que se produce es muy pálida, y puede hacerse luminosa introduciendo en ella un hilo de platino arrollado en espiral ó un trozo de otra substancia refractaria al calor, que se pondrá incandescente y dará por lo tanto brillantez al chorro gaseoso que arde, ó también haciendo burbujear el gas por bencina, cuyos vapores, acompañando al hidrógeno, producen la luminosidad deseada.

Fig. 12

En la combustión del hidrógeno se produce agua. Si la mezcla de oxígeno é hidrógeno ó el chorro de éste se dirige á substancias como el amianto platinado ó la esponja de platino, se ponen éstas incandescentes, á la vez que el gas combustible se inflama. De esta propiedad se hizo aplicación para construir las lámparas de hidrógeno (fig. 12), las que están formadas por aparatos análogos á los de producción continua, dirigiéndose el gas en su salida á una masa catalítica por una simple presión hecha sobre una palanquita (Dœbereiner).

Inflamando el hidrógeno en el aparato (fig. 13), puede observarse el fenómeno llamado *armónica química*, el cual consiste en la producción de un sonido grave ó agudo, según la longitud y diámetro del tubo vertical que rodea la llama.

Este fenómeno, que no es exclusivo de la llama del hidrógeno, sino general á todos los gases inflamables, pertenece á la teoría de los tubos sonoros.

Si el hidrógeno está mezclado con oxígeno en el momento de inflamarle, tiene lugar una gran explosión, debida al calor producido en la combinación de los gases mezclados. Si se reemplaza el oxígeno por aire, la explosión también se verifica, si bien es menos violenta. Por esto, cuando se haya de encender dicho gas, deberá transcurrir antes de quemarlo un tiempo variable con la magnitud de la vasija en la que se produce, para convencernos de que todo el aire ha sido desalojado por el hidrógeno desprendido, lo cual se conocerá si al aproximar una cerilla encendida á la boca de un tubo de ensayo lleno del gas no se origina explosión alguna.

Fig. 13

Por la gran afinidad que tiene con el oxígeno reduce ciertos óxidos metálicos, formándose agua y dejando el metal en libertad [1].

Las propiedades reductoras del hidrógeno se acentúan extraordinariamente cuando nace, es decir, en el momento de desprenderse de una combinación. El paladio absorbe así más de 900 volúmenes de hidrógeno iguales al suyo, cuando, como lo hizo Graham, se emplea una lámina de dicho metal como electrodo negativo en la electrolisis del agua acidulada. El hidrógeno en estado naciente, llamado por algunos *metálico*, se supone formado por hidrogeniones capaces de polimerizarse inmediatamente de quedar libres. El paladio evita esta condensación, formando con él, por las grandes afinidades

1 En química se llaman *cuerpos reductores*, en general, los que fácilmente se unen al oxígeno ó á otros elementos muy electronegativos.

que presenta, una verdadera aleación, haciéndose más ligero sin perder el brillo ni la conductibilidad que caracteriza á los metales y resultando también atraíble por el imán. Este fenómeno, designado por Graham con el nombre de *oclusión*, observado asimismo con respecto á otros metales, juntamente con las experiencias de Pictet relativas á la licuación del hidrógeno, hicieron que se considerase á este gas como un metal gaseoso.

Aplicaciones.—La gran ligereza específica del hidrógeno hace que se emplee para llenar los globos aerostáticos, si bien no hay que olvidar que por la gran facilidad que como consecuencia tiene para atravesar las membranas porosas y coloidales, habrán de construirse los globos con gran cuidado.

Por esta razón se le reemplaza muchas veces por el gas del alumbrado en los lugares donde éste se fabrica, pues su velocidad de difusión es menor. La elevada temperatura producida en la combustión del hidrógeno le hace útil para fundir el platino por medio del soplete oxhídrico. También se usa como reductor.

Helio. He = 4.—Por el análisis espectral de la fotosfera solar, fué admitida la existencia de este cuerpo desde el año 1868. Catorce años después Palmieri, también por medio del espectroscopio, vió la línea más característica del helio en materiales arrojados por el Vesubio, y por último Ramsay en en 1895 encontró que los gases desprendidos por ciertos minerales estaban formados en su mayor parte por helio. Para obtenerle se ha recurrido á la cleveita pulverizada, la cual se hierve con ácido sulfúrico, desprendiéndose el gas helio. Es incoloro, poco soluble en el agua y muy inactivo.

CAPITULO IX

Metaloides halógenos

Los metaloides comprendidos en esta familia, se combinan con un volumen igual de hidrógeno para formar sin contracción ácidos muy enérgicos, gaseosos á la temperatura ordinaria, y muy ávidos de agua. Las analogías son más perfectas entre los tres últimos (cloro, bromo, yodo). Los cloruros, bromuros y yoduros correspondientes á un mismo metal son isomorfos: no se combinan estos elementos con el oxígeno directamente, y las combinaciones oxigenadas que pueden obtenerse por la vía indirecta se descomponen con suma facilidad.

FLUOR

Símbolo Fl

Sinonimia. Phtoro.

Peso atómico = 19 Peso molecular = 38

Historia.—La propiedad de atacar el vidrio que poseen los vapores emitidos por el espato fluor, cuando se le trata por el ácido sulfúrico, fué ya conocida en el siglo XVIII. Scheele fué el primero que aisló el ácido fluorhídrico estudiado por Gay-Lussac y Thénard, al que llamaron ácido fluórico por creer que contenía oxígeno. La palabra fluor se deriva de *fluere*, fundir, por emplearse el espato fluor como fundente.

Estado natural.—Se encuentra principalmente unido al calcio en el espato fluor ó fluorina y al sodio y aluminio en la criolita. Forma parte de muchas aguas minerales en pequeña proporción, así como también existe en los tallos de las gramíneas, esmalte de los dientes, en los huesos, en la leche, orina, sangre, etc.

Obtención.—Después de numerosas tentativas realizadas para aislar el fluor, logró Moissan ponerlo en libertad (1886), descomponiendo por la corriente eléctrica el ácido fluorhídrico. Para ello utilizó un aparato (fig. 14), que consta de un tubo en U de platino iridiado encorvado doblemente en ángulo recto, cuyas dos bocas están cerradas con tapones de fluorina, atravesados por dos cilindros de platino, también iridiado, que hacen de electrodos. En dicho tubo se coloca el ácido fluorhídrico conteniendo en disolución un 20 p. $^0/_0$ de fluorhidrato de fluoruro de potasio. La corriente producida por unos 25 á 30 elementos Bunsen, realiza la electrolisis estando el tubo de platino á la temperatura de — 50° producida por la evaporación del cloruro de metilo contenido en un baño en el que está sumergido aquél. El tubo que contiene el ácido lleva en cada una de sus ramas otro de desprendimiento: por el correspondiente al catodo se desprende el hidrógeno y por el del anodo el fluor que arrastra vapor de ácido fluorhídrico, del que se separa, haciendo pasar el gas por un serpentín enfriado antes y por dos tubos de platino que contienen fluoruro de sodio neutro y seco.

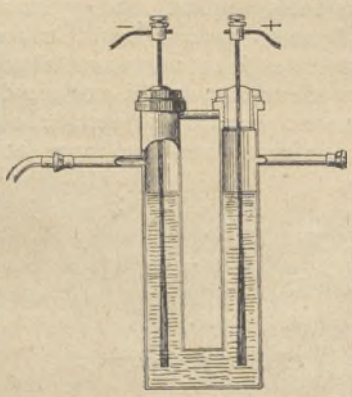


Fig. 14

Por la acción del calor sobre algunos tetrafluoruros, también se produce el fluor.

Propiedades.—Es un gas de color amarillo verdoso, de olor picante; se liquida bajo la presión ordinaria á — 185°, y tiene por peso específico 1,26 con relación al aire.

Las afinidades químicas de este cuerpo son extraordinariamente enérgicas. Con el hidrógeno se combina aun en la obscuridad con desprendimiento de calor. El yodo, azufre, fósforo, arsénico y otros cuerpos, arden en atmósfera de fluor. Se combina á la temperatura ordinaria con casi todos los metales. El agua es descompuesta en frío, desprendiéndose ácido fluorhídrico y ozono, siendo transformadas también las materias orgánicas, por la tendencia á formar dicho ácido. El vidrio es atacado por el fluor si está húmedo, lo cual no se verifica si el elemento se halla puro y seco.

CLORO

Símbolo Cl

Sinonimia. Clorina, ácido muriático deflogisticado ú oxigenado.

Peso atómico = 35,45 Peso molecular = 70,90

Historia.—Se debe su descubrimiento á Scheele (1774). Lavoissier lo consideró como un ácido oxigenado, y más tarde Gay-Lussac, Thénard y Davy demostraron que era un cuerpo simple, al que se llamó cloro por su color amarillo verdoso.

Estado natural.—No existe libre, pero abunda extraordinariamente en la naturaleza en estado de combinación formando cloruros metálicos como el de sodio, potasio, magnesio, etc.

Obtención.—1.° Por descomposición del ácido clorhídrico por el oxígeno á la temperatura del rojo en presencia de la esponja de platino. La reacción que tiene lugar es:

$$4\,HCl + O_2 = 2H_2O + 2\,Cl_2.$$

Si en efecto hacemos pasar una corriente de aire impregnado de vapores de ácido clorhídrico por un tubo calentado que contenga piedra pómez, podrá notarse el desprendimiento de un gas que sobre una disolución de yoduro potásico con engrudo de almidón produce coloración azul (yoduro de almidón), por desalojar de su combinación al yodo.

2.° Merced á la oxidación del ácido clorhídrico por un oxidante como el bióxido de manganeso, á fin de quitarle el hidrógeno y dejar el cloro en libertad (Scheele). Este fenómeno presenta dos fases: en la primera se forma tetracloruro de manganeso ó clorhidrato de percloruro de manganeso, los cuales ceden cloro por el calor, transformándose en bicloruro de manganeso. La reacción final es:

$$4\,HCl + \underset{\text{Bióxido de manganeso}}{MnO_2} = \underset{\text{Cloruro manganoso}}{Cl_2Mn} + 2H_2O + Cl_2.$$

Esta reacción se realiza con el aparato que representa la figura 15. Consta de un matraz B provisto de un tapón con tubos de seguridad y desprendimiento, en comunicación este último con dos frascos lavadores *F* y *F*, que contienen agua y

ácido sulfúrico, respectivamente, y con una campana *E* con cloruro cálcico fundido, de la que sale el gas cloro á un frasco *R* donde se recoge por desalojamiento de aire. El matraz se carga con bióxido de manganeso y ácido clorhídrico que se echa por el tubo de seguridad. Se calienta á fuego directo ó en baño de arena, saliendo el cloro á los frascos lavadores donde deja en el primero, que contiene agua, el ácido clorhídrico, y la humedad en el segundo, así como de modo completo en la campana desecadora. Deben emplearse matraz y

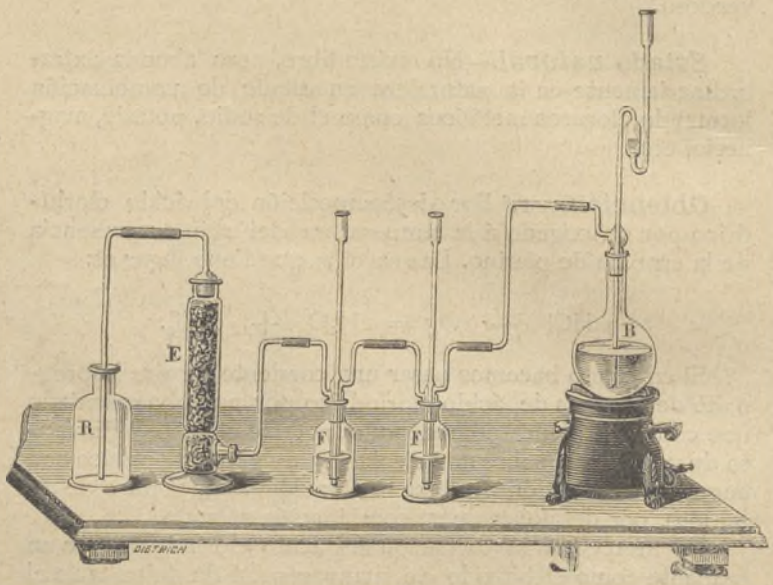


Fig. 15

frascos con tapón de vidrio esmerilado, y que por ingeniosa construcción conducen el gas á la entrada y salida, además de servir de tubo de seguridad. Para recogerlo debe emplearse la cuba de agua que lleve sal común en disolución, pues el cloro en estas condiciones se disuelve muy poco.

3.° Por oxidación del ácido clorhídrico en el momento de producirse. Con este fin se ponen en contacto bióxido de manganeso, cloruro sódico y ácido sulfúrico. El método que es bastante general se usa más para obtener bromo y yodo.

4.° Por la acción del hipoclorito de calcio sobre el ácido clorhídrico:

$$\underset{\text{Hipoclorito cálcico}}{CaO_2Cl_2} + 4\,ClH = \underset{\text{Cloruro cálcico}}{Cl_2\,Ca} + 2H_2O + 2Cl_2.$$

Este método se usa alguna vez en los laboratorios. También da cloro, la oxidación del ácido clorhídrico por el permanganato potásico.

Las grandes aplicaciones industriales de este elemento, son causa de que se prepare en grandes cantidades en la industria. Uno de los métodos más usados es el de Scheele cuidando de regenerar el bióxido de manganeso, haciendo actuar en debidas condiciones sobre el residuo agotado de una carga creta, lechada de cal y el oxígeno del aire.

Propiedades.—Es un gas de color amarillo verdoso, de olor penetrante característico, muy nocivo, que produce tos y en casos graves hemoptisis. Su densidad con relación al aire es 2,48. Sometido á — 35° ó á 0° y presión de 6 atmósferas se liquida. Es bastante soluble en el agua; á 0° se disuelve vez y media su volumen de cloro, y á 8°, que presenta su máximum de solubilidad, un litro de agua puede mantener en disolución cerca de cuatro y medio litros de cloro. El cloro se combina directamente con casi todos los metaloides y todos los metales. Sus afinidades no son tan enérgicas como las del fluor. Se combina con el hidrógeno lentamente á la luz difusa y violentamente con explosión, por la acción de los rayos solares, por la chispa eléctrica ó á la temperatura de 300°. El fósforo, arsénico y antimonio proyectados en un frasco que contenga cloro, se inflaman al combinarse con él. La figura 16 representa la inflamación del antimonio en atmósfera de cloro. El fluor, oxígeno, nitrógeno, argón y carbono no se combinan directamente, por cuya razón los compuestos de cloro y oxígeno y de aquél y nitrógeno resultan sumamente explosivos. El agua se descompone por la acción del cloro mediante la influencia de la luz y del calor, formándose ácido clorhídrico y oxígeno:

Fig. 16

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,ClH + O_2.$$

Este fenómeno, que tiene lugar en todas las disoluciones acuosas de cloro, no es tan sencillo como indica la reacción. Se ha probado la presencia del ácido hipocloroso y hasta de pequeñas cantidades de ácidos clórico y perclórico, descomponiéndose lentamente el primero de dichos ácidos en clorhídrico y oxígeno; de aquí resulta que el cloro en presencia del agua, es oxidante indirecto.

El cloro descompone al hidrógeno sulfurado, dejando en libertad el azufre. Sobre el amoníaco actúa, desprendiendo nitrógeno, con ó sin formación del cuerpo explosivo cloruro de nitrógeno, según que el amoníaco esté ó no en defecto. El hidrógeno fosforado y el arsenical se descomponen violentamente con formación de gas clorhídrico. Con los óxidos é hidratos metálicos produce reacciones de mucho interés, base de importantes aplicaciones (fabricación de hipocloritos, cloratos, etc.).

Agua de cloro.—Se prepara con el llamado aparato de Woulf[1] echando en el matraz las cantidades necesarias de bióxido de manganeso y ácido clorhídrico, éste poco á poco, por el tubo de seguridad; después de reaccionar ambos cuerpos en frío, se calienta suavemente hasta que la reacción termine. El agua de cloro debe guardarse en frascos cubiertos con papel negro y bien tapados.

Reconocimiento.—El cloro se reconoce por su color, su olor y propiedades oxidantes y decolorantes. También puede reconocerse porque desaloja al bromo de los bromuros, el cual con el engrudo de almidón produce coloración anaranjada. Caracterízase por la facultad de dar un precipitado blanco de cloruro de plata con las sales argénticas, soluble en el amoníaco y que se ennegrece á la luz y la de separar el yodo de la disolución de yoduro potásico, que en contacto del engrudo de almidón, da coloración azul muy intensa.

Aplicaciones.—En la industria se emplea como decolorante. También se usa en la fabricación de hipocloritos que suministran cloro por la acción del anhidrido carbónico utilizable aquél en medicina como desinfectante en fumigaciones. El cloro tiene gran importancia en análisis químico.

1 Este aparato está formado de un matraz productor de cloro, un frasco lavador y uno ó dos frascos de tres bocas que contienen el agua pura que recibe el cuerpo desprendido.

BROMO

Símbolo Br

Peso atómico = 79,96 Peso molecular = 159,92

Historia.—Fué descubierto por Balard (1826), por la acción del cloro sobre las aguas de ciertos manantiales salados. El nombre de este elemento deriva del griego βρωμος, mal olor.

Estado natural.—En todas las aguas minerales cloruradas, entre ellas las del mar, se encuentra el bromo. En Stassfurt, las aguas madres que sobran después de depositarse la carnalita, contienen bromuro de magnesio. Las cenizas de las algas del mar también tienen bromo. En combinación con la plata se encuentra en algunos puntos, formando el mineral bromuro de plata.

Obtención.—Son varias las reacciones que pueden utilizarse para la obtención del bromo.

1.º Por la sustitución del bromo de los bromuros por el cloro:

$$\underset{\text{Bromuro potásico}}{2\,BrK} + Cl_2 = 2\,ClK + Br_2.$$

2.º Por la acción del ácido sulfúrico, juntamente con el bióxido de manganeso, sobre un bromuro alcalino:

$$2\,BrK + MnO_2 + 2SO_4H_2 = SO_4Mn + SO_4K_2 + 2H_2O + Br_2.$$

En esta operación se emplea una retorta de vidrio R (fig. 17) que se destina á contener la mezcla de los cuerpos citados y se calienta en baño de arena ó con mechero de gas; la retorta comunica por medio de una alargadera A, con un matraz enfriado M. Los vapores de bromo que parten de ella se condensan en el matraz, dando un líquido rojo.

Industrialmente se prepara por este último método. Las aguas madres de las salinas marítimas, las de las salinas de Stassfurt y las cenizas de plantas marinas exentas de yodo, constituyen las primeras materias en la obtención industrial del bromo.

3.° Por la acción de los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados sobre los bromuros, favorecida por el calor.

$$2\,BrK + 4\,NO_3H = 2\,NO_3K + 2\,H_2O + 2NO_2 + Br_2$$

Ac. nítrico — Nitrato potásico — Peróxido de nitrógeno

$$2\,BrK + 3\,SO_4H_2 = 2\,SO_4HK + 2\,H_2O + SO_2 + Br_2$$

Anhidrido sulfuroso

El bromo obtenido en la industria no es puro. Se purifica lavándolo con agua y por destilación en presencia de un poco de bromuro potásico. El bromuro bárico, mezclado con bióxido de manganeso y ácido sulfúrico, da bromo puro.

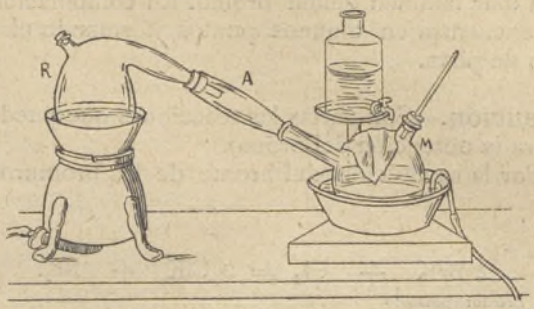


Fig. 17

Propiedades.—Es un líquido rojo, de olor irritante; su acción bastante corrosiva y sus vapores irritan extraordinariamente la conjuntiva, por lo que son peligrosos para la vista. Su densidad es 3.187 á 0°, se solidifica á — 7° cuando está húmedo y á — 25° cuando puro. Es muy volátil á la temperatura ordinaria, hierve á 63° y la densidad de sus vapores á 445° es 5,24. Es poco soluble en el agua.

Las propiedades químicas del bromo son análogas á las del cloro, pero menos enérgicas. Con el hidrógeno se combina formando ácido bromhídrico bajo la influencia de la luz. Con el oxígeno lo hace indirectamente lo mismo que con el nitrógeno, y directamente con la mayor parte de los restantes metaloides y con los metales. En presencia de un cuerpo oxidable, el agua de bromo actúa como oxidante. Descompone al hidrógeno sulfurado, dando ácido bromhídrico y azu-

fre. Por esta afinidad con el hidrógeno, actúa sobre las materias orgánicas, como el cloro, pero con menos intensidad. Es también decolorante y desinfectante. Sobre la piel produce úlceras de difícil curación.

Reconocimiento.—En las lejías de potasa y sosa debe disolverse fácilmente. También se caracteriza el bromo libre, por los vapores rojos que emite y porque desaloja al yodo de los yoduros, el cual, en presencia del engrudo de almidón, da coloración azul. Con dicho engrudo produce el bromo color rojo anaranjado.

Aplicaciones y conservación.—Como reactivo se emplea disuelto en el agua. También se le puede aplicar como desinfectante. En medicina se usa para el tratamiento de úlceras gangrenosas y en forma de bromuros para disminuir la actividad nerviosa. Su uso es frecuente en fotografía al estado de bromuro.

Por la propiedad de emitir vapores á la temperatura ordinaria y ser tan nocivos, se le guarda en frascos bien tapados con tapones esmerilados, y á fin de evitar aquéllos en absoluto, se le conserva debajo de una capa de ácido sulfúrico.

YODO

Símbolo I

Peso atómico = 126,97 Peso molecular = 253,94

Historia.—Fué descubierto por Courtois en 1811, al tratar por ácido sulfúrico las aguas madres de los fucus ó varechs. Después fué estudiado por Gay-Lussac y Davy.

Estado natural.—Se encuentra en las aguas del mar, en algunos manantiales salados, en las plantas marinas, en el nitro de Chile y del Perú, en las esponjas, en el aceite de hígado de bacalao y en forma de yoduro argéntico.

Obtención.—Habiendo tantas analogías entre el bromo y el yodo, las reacciones que dan aquél producen éste si se cambia en las mismas el bromuro reaccionante por un yoduro. Así tenemos:

1.° Haciendo pasar una corriente de cloro por una disolución acuosa de yoduro potásico:

$$Cl_2 + 2\,IK = 2\,ClK + I_2.$$

2.º Por la acción de los ácidos nítrico ó sulfúrico sobre el yoduro potásico, calentando suavemente:

$$2\,IK + 4\,NO_3H = 2\,NO_3K + 2\,H_2O + \\ + 2\,NO_2 + I_2$$

$$2\,IK + 3\,SO_4H_2 = 2\,SO_4HK + SO_2 + \\ + 2\,H_2O + I_2$$

3.º Por la acción del ácido sulfúrico y bióxido de manganeso sobre los yoduros:

$$2\,SO_4H_2 + MnO_2 + 2\,IK = SO_4K_2 + \\ + SO_4Mn + 2\,H_2O + I_2.$$

La preparación industrial de este cuerpo se practica, ó bien partiendo de las cenizas de las algas marinas, ó del nitro de Chile. En el primer caso las cenizas se lixivian con agua caliente, haciendo pasar por las aguas madres una corriente de cloro que desaloja al yodo y lo precipita, teniendo cuidado de suspender ésta á tiempo para que no se forme cloruro de yodo y se evite la libertad del bromo. También se ha utilizado la reacción de los yoduros con el ácido sulfúrico y el bióxido de manganeso, mezclando con estos últimos cuerpos las aguas madres de los fucus ó varechs y colocando la mezcla en vasijas de barro, donde se destila.

Las aguas madres, resultado de la refinación del nitro de Chile, contienen yodo al estado de yoduros y yodatos. Para extraerle se procede primeramente á precipitar de sus aguas madres el yodo de los yodatos por una corriente de gas sulfuroso hasta que empiece la disolución de éste, sometiendo luego la masa á la acción del cloro que aisla el yodo procedente de los yoduros. Una vez precipitado el elemento, se recoge y separa de las aguas madres por medio de filtros-prensas. El yodo así obtenido es muy impuro, y con el fin de separarle de los cuerpos extraños, se seca y sublima después en retortas de gres, las cuales se hallan sumergidas en un baño de arena y en comunicación con unos recipientes en los que se condensa el yodo (fig. 18).

El yodo del comercio puede purificarse por sublimación en aparato de vidrio, estando mezclado con una centésima

parte de su peso de yoduro potásico, con el fin de retener las últimas porciones de cloro que lleve.

Propiedades.—Es un cuerpo sólido de color gris obscuro, con brillo metálico, de olor parecido al del bromo y de sabor amargo. Su densidad es de 4,95. Funde á 114° y hierve á 200°, emitiendo á la temperatura ordinaria vapores de color violáceo. El yodo se presenta en láminas romboidales y puede cristalizar en forma octaédrica. Es poco soluble en el agua, pero su solubilidad aumenta si contiene ácido yodhídrico ó yoduros alcalinos; se disuelve en el alcohol (tintura de yodo), en el éter, bencina, sulfuro de carbono, etc. Sus propiedades químicas son las mismas que las del cloro y bromo, pero menos acentuadas. Con el hidrógeno no se combina el yodo directamente. Con el cloro y bromo se combina y con el fósforo reacciona violentamente. Lo mismo sucede con el potasio y el cobre previamente calentados. En presencia de un oxidante enérgico, actúa de reductor en contacto del agua pasando á ácido yódico. Con el amoníaco forma el yoduro de nitrógeno, cuerpo muy explosivo.

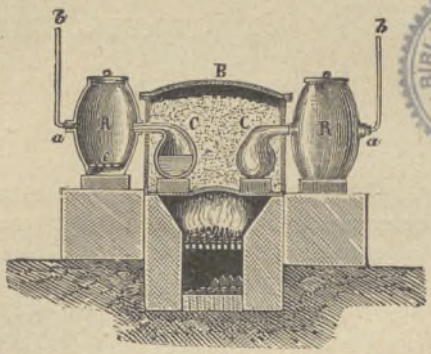


Fig. 18

Reconocimiento.—Cuando el yodo está libre se reconoce por sus caracteres físicos y por el color violado de su vapor. También le distingue la coloración azul que se produce con el engrudo de almidón y el hecho de teñir al cloroformo y al sulfuro de carbono de color violado.

Aplicaciones.—Se emplea en los laboratorios, en fotografía y en la industria de materias colorantes. También tiene aplicación en medicina. En muchos de estos usos se utiliza bajo la forma de yoduro.

CAPITULO X

Combinaciones del hidrógeno con los elementos halógenos

ÁCIDO FLUORHÍDRICO

Sinonimia. Acido fluórico ó hidrofluórico, fluorido hidrico.

Fórmula $Fl\,H$ Peso molecular = 20,008

Obtención.—Obtiénese calentando suavemente en una retorta de plomo una mezcla de fluoruro cálcico (espato fluor) pulverizado y ácido sulfúrico:

$$\underset{\text{Fluoruro cálcico}}{Fl_2\,Ca} + SO_4H_2 = \underset{\text{Sulfato cálcico}}{SO_4\,Ca} + 2\,Fl\,H.$$

La retorta consta de dos piezas (fig. 19); en la inferior se coloca la mezcla y con la superior se cubre y ajusta perfectamente. El ácido fluorhídrico que se desprende se condensa en un tubo en U, que se coloca en una vasija rodeada de una mezcla frigorífica. Se conserva en frascos de plomo tapados con tapones de la misma substancia. Si se desea obtener el ácido puro y anhidro, el aparato es de platino.

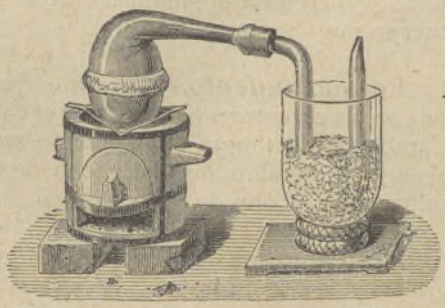


Fig. 19

El ácido fluorhídrico que resulta en esta preparación es

impuro, pues por lo menos lleva casi siempre ácido hidrofluosilícico. Para obtenerlo puro y anhidro se divide en dos porciones iguales. Se neutraliza una de ellas con carbonato potásico, se filtra para separar el hidrofluosilicato potásico formado y se añade la segunda parte; se vuelve á precipitar la impureza, y el ácido fluorhídrico forma con el fluoruro de potasio fluorhidrato de fluoruro de potasio. Vuélvese á filtrar, concentrando luego el líquido para obtener cristales, los que, después de secos, se descomponen en aparato de platino á fin de obtener el ácido fluorhídrico puro.

$$FlK, FlH = FlH + FlK$$

Propiedades.—Es un líquido incoloro, muy volátil, que hierve á 19° y se solidifica á — 102°; en contacto del aire emite humos blancos peligrosísimos para la respiración. Tiene gran avidez por el agua, y combinado con ella forma un hidrato muy estable. El boro y el silicio son atacados por este cuerpo, como igualmente la mayor parte de los metales. Su propiedad característica es la de reaccionar con la sílice y los silicatos.

Reconocimiento y aplicaciones.—Puede reconocerse por la propiedad de atacar al vidrio disolviendo la sílice con desprendimiento de fluoruro de silicio. Su aplicación más interesante es la del grabado del cristal. Se practica esta operación cubriendo el vidrio con una capa de barniz hecho con cera y esencia de trementina; luego de fría y seca esta capa sirve para dejar al descubierto por medio de un punzón ó estilete la superficie del vidrio que constituye el dibujo que se desea obtener. Así preparado, se somete el vidrio á la acción de los vapores de ácido fluorhídrico producido en una vasija de plomo de poco fondo por la acción del ácido sulfúrico sobre el fluoruro de calcio y con la ayuda del calor. La capa de barniz se quita luego lavando con esencia de trementina ó por la acción del calor y frotando con un paño.

Fluoruros.—Son las combinaciones que se derivan de la sustitución de hidrógeno del ácido fluorhídrico por los radicales positivos. Los alcalinos son solubles en el agua y los demás insolubles ó poco solubles. Se reconocen porque con el cloruro bárico dan un precipitado blanco de fluoruro de bario, soluble en el ácido clorhídrico. Con el cloruro cálcico dan un precipitado gelatinoso, al cual separa el amoníaco. Tratados por el ácido sulfúrico en crisol de platino, despren-

den vapores de ácido fluorhídrico con la propiedad de atacar el cristal. Los fluoruros insolubles pueden pasar á solubles por doble descomposición. Unos y otros se preparan haciendo reaccionar el metal, los óxidos ó los carbonatos con el ácido fluorhídrico. Tienen tendencia á formar fluoruros dobles.

ÁCIDO CLORHÍDRICO

Sinonimia. Espíritu de sal, ácido hidroclórico, clórido hídrico.

Fórmula Cl H Peso molecular = 36,458

Historia y estado natural.—El descubrimiento se atribuye á Glauber; Priestley lo preparó al estado gaseoso. Lavoissier creyó que era un compuesto oxigenado, pero Gay-Lussac y otros demostraron que está constituído de cloro é hidrógeno. El ácido clorhídrico se desprende de los volcanes y acompaña al ácido sulfúrico en las aguas del río Vinagre.

Obtención.—Puede formarse por distintos fenómenos químicos: la unión de los elementos que lo constituyen por la acción de la luz, produce este cuerpo; la acción del cloro sobre el hidrógeno sulfurado también lo forma, dejando en libertad el azufre; los cloruros de fósforo, de magnesio, de aluminio, etc., reaccionando con el agua dan ácido clorhídrico. El cloro, al actuar sobre las substancias orgánicas, produce en muchos casos este compuesto. En los laboratorios se obtiene por el método general, ó sea tratando el cloruro sódico fundido por el ácido sulfúrico:

$$\underset{\text{Cloruro sódico}}{Cl\,Na} + SO_4H_2 = \underset{\text{Sulfato ácido de sodio}}{SO_4H\,Na} + Cl\,H.$$

El ácido clorhídrico que circula por el comercio, es el disuelto en el agua, llamado también ácido clorhídrico líquido. El aparato para obtenerlo (fig. 20) es el que se emplea en los gabinetes de trabajo, y consiste en un matraz A donde se coloca el cloruro sódico fundido, al cual se hace llegar poco á poco por el tubo de seguridad I, ácido sulfúrico; el tubo de desprendimiento J conduce el ácido clorhídrico producido á un frasco purificador B, donde se pone previamente un poco de agua destilada ó de ácido clorhídrico, con el fin de retener el ácido sulfúrico que es arrastrado y algún cloruro volátil que impurifica la sal común. Este último frasco comunica con otros dos de saturación C y D, en los que se coloca el agua

necesaria para la obtención del ácido clorhídrico que se desee. Los tubos K y L que llevan el ácido clorhídrico gaseoso á los frascos de saturación, no deben entrar en el agua más de algunas líneas. También es conveniente introducir dichos frascos en vasos con agua fría, para obtener un líquido de mayor riqueza en ácido clorhídrico.

En la industria, el ácido clorhídrico resulta como producto secundario de la fabricación del sulfato neutro de sodio, cuyo cuerpo se utiliza para la producción del carbonato sódico por el procedimiento de Leblanc. De aquí el precio económico que alcanza dicho ácido en el comercio.

Purificación.—Las impurezas que acompañan al ácido clorhídrico comercial son muchas, principalmente el ácido sulfúrico, gas sulfuroso, cloruro de hierro, etc. Siendo el cloro y el anhidrido sulfuroso incompatibles, podrán separarse por

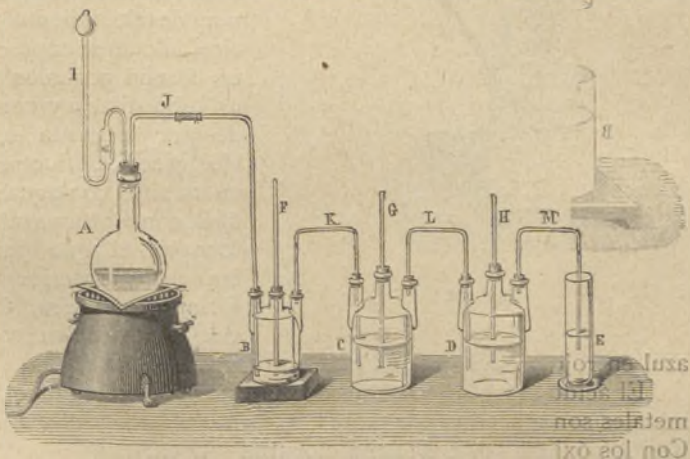


Fig. 20

la presencia del que no exista en el ácido clorhídrico comercial; el hierro, el arsénico y el ácido sulfúrico se aislan por precipitación mediante el sulfuro bárico. Después se destila recibiendo los vapores en agua pura. Mejor que esto es preparar el ácido puro conforme se ha indicado.

Propiedades.—Es un gas incoloro de olor picante, có-

rrosivo, fumante al aire á consecuencia de su avidez por el agua y formación de un hidrato. Su densidad es de 1,25. A — 80° y presión atmosférica fué licuado por Faraday. Por el calor y las chispas eléctricas se disocia. Es muy soluble en el agua y al disolverse desprende gran cantidad de calor.

La absorción del gas clorhídrico por el agua que se verifica con gran rapidez, puede demostrarse llenando una campana de aquél seco y sin aire en la cuba hidrargiro-neumática y poniéndola con precaución en contacto del agua; el líquido se precipita con tal violencia, que puede romperse la campana. Un trozo de hielo dentro de un frasco de clorhídrico seco entra en fusión al absorber dicho gas. Si se llena de éste una vasija A (fig. 21) por desalojamiento de aire, la cual se tapa con un corcho portador de un tubo afilado y cerrado por la punta exterior, y se introduce ésta en un vaso con agua teñida con tintura azul de tornasol, el agua penetra en el interior en forma de chorro, á la vez que torna su color azul en rojo, si se rompe el extremo cerrado de la varilla.

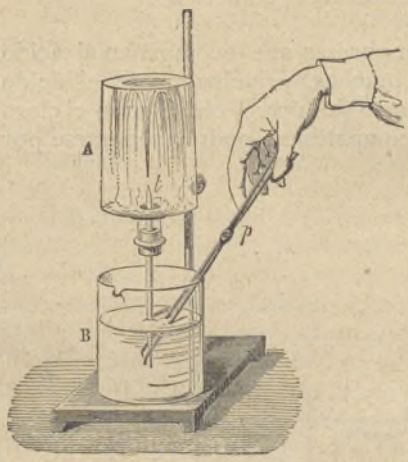


Fig. 21

El ácido clorhídrico es descompuesto por el oxígeno; los metales son atacados por aquél, excepto el oro y el platino. Con los óxidos básicos forma cloruros y agua.

$$ZnO + 2ClH = Cl_2Zn + H_2O.$$

A los hidratos metálicos les ataca, lo mismo que á los sulfuros, desprendiendo en este último caso hidrógeno sulfurado. El ácido clorhídrico en presencia de los vapores de amoníaco forma una nube densa blanca de cloruro amónico.

Reconocimiento.—Puede reconocerse porque, recogidos sus vapores en el agua, producen con el nitrato de plata

un precipitado blanco que toma color violáceo por la acción de la luz. Con el nitrato de plomo ó mercurioso da precipitados blancos, algo soluble en el agua el de cloruro de plomo. El precipitado con las sales mercuriosas de cloruro mercurioso en contacto del amoníaco adquiere color negro.

Aplicaciones.—En los laboratorios se emplea como reactivo. En la industria es la base de la obtención del cloro; también se emplea en la fabricación del clorato potásico, de muchos cloruros y para extraer la gelatina de los huesos. En medicina se usa como cáustico, como bebida refrescante y en gargarismo contra el escorbuto.

Cloruros.—Son las combinaciones que se derivan de la sustitución del hidrógeno del ácido clorhídrico por los radicales positivos. La mayor parte son solubles en el agua; el de plata y mercurioso son insolubles; el de plomo y talio poco solubles. Los solubles se preparan por la acción del ácido clorhídrico sobre los metales, óxidos, hidratos, carbonatos ó sulfuros correspondientes. Los insolubles resultan por doble descomposición entre un cloruro y una sal solubles. El ácido sulfúrico concentrado sobre los cloruros sólidos produce gas clorhídrico. El nitrato argéntico con ácido nítrico da, con los cloruros solubles, un precipitado blanco de cloruro de plata que se ennegrece con la luz, soluble en el amoníaco y cianuro potásico. Con el nitrato ó acetato de plomo producen un precipitado blanco, soluble en 135 partes de agua fría. Con las sales mercuriosas solubles originan cloruro mercurioso blanco que se ennegrece por el amoníaco. Introducidos en una llama (Bunsen) no iluminante sobre una perla de sal de fósforo, agregando gran cantidad de óxido cúprico, la llama toma un tinte azul por las partes próximas á la perla y verde en las más alejadas.

ÁCIDO BROMHÍDRICO

Sinonimia. Acido hidrobrómico, brómido hídrico.

Fórmula Br H Peso molecular = 80,968

Fué descubierto por Balard el año 1826.

Obtención.—No puede prepararse por el método general aplicado á los hidrácidos, más que en el caso de sustituir el ácido sulfúrico empleado en la obtención de los dos compuestos anteriores por el ácido fosfórico.

El procedimiento de uso más frecuente consiste en descomponer el tri ó el pentabromuro de fósforo por el agua:

$$\underset{\text{Tribromuro de fósforo}}{Ph\,Br_3} + 3\,H_2O = \underset{\text{Acido fosforoso}}{Ph\,O_3\,H_3} + 3\,Br\,H$$

$$\underset{\text{Pentabromuro de fósforo}}{Ph\,Br_5} + 4\,H_2O = \underset{\text{Acido orthofosfórico}}{Ph\,O_4\,H_3} + 5\,Br\,H$$

Esta reacción no requiere preparar los derivados bromados del fósforo previamente, pues basta hacer que reaccionen el bromo y el fósforo en presencia del agua:

$$3\,Br + Ph + 3\,H_2O = Ph\,O_3\,H_3 + 3\,Br\,H.$$

En las cátedras puede hacerse esta reacción en un matraz donde se coloca el fósforo con agua; el matraz va cerrado por un tapón con dos orificios; un tubo aductor da salida al gas bromhídrico desprendido. En un tubo con esfera se coloca bromo, el cual se deja caer poco á poco, produciéndose la reacción con desprendimiento de ácido bromhídrico, vapores acuosos y de bromo.

También puede obtenerse por la propiedad que tiene el bromo de descomponer el gas sulfhídrico ó de dar productos de sustitución con la parafina y la naftalina.

Propiedades.—Es un gas incoloro que produce humos en contacto del aire; tiene olor y sabor picantes, su densidad es de 2,7 y puede tomar el estado líquido después de los 70° bajo cero y el sólido á más de — 80°. Es muy soluble en el agua. La disolución saturada humea en contacto del aire, y por la ebullición pierde gas bromhídrico, formándose un hidrato que destila á 126°. Por el frío forma otro hidrato que se deposita en cristales á — 8°. Se disocia á temperaturas elevadas. El fluor y el cloro se apoderan de su hidrógeno y dejan al bromo en libertad. Ataca á los metales, excepto el oro, el platino y algún otro.

Reconocimiento y aplicaciones.—Por la sustitución del bromo por el cloro podrá reconocerse, porque tiñe aquél la disolución de color rojo amarillento. Estando disuelto produce un precipitado blanco amarillento con el nitrato de plata, el cual es sensible á la luz y poco soluble en el amoníaco.

Se emplea la disolución acuosa en la obtención de bromuros, muy interesantes algunos en medicina.

Bromuros.—Son las combinaciones que se derivan de la sustitución del hidrógeno del ácido bromhídrico por los radicales positivos. El ácido sulfúrico concentrado en caliente deja bromo libre. Se reconocen por el precipitado blanco ligeramente amarillo, que da con ellos la disolución de nitrato de plata. Los bromuros metálicos tienen generalmente color, diferenciándose de los cloruros que son incoloros. Con bióxido de manganeso y ácido sulfúrico producen bromo. El sulfato de cobre y el ácido sulfuroso en exceso y en disolución concentrada lentamente en frío y en seguida en caliente, dan precipitado sucio de bromuro cuproso. El nitrato paladioso da precipitado pardo rojizo de bromuro paladioso. El cloro pone el bromo en libertad, el cual colora de amarillo rojizo al cloroformo, sulfuro de carbono y otros disolventes. A la llama Bunsen la colorean de verde.

ÁCIDO YODHÍDRICO

Sinonimia. Acido hidroyódico, yódico hidrico.

Fórmula I H Peso molecular = 127,978

Fué descubierto por Gay-Lussac.

Obtención.—El procedimiento que se usa es análogo al del ácido bromhídrico, y consiste en hacer actuar el yodo sobre el fósforo rojo y el agua:

$$3\,I + Ph + 3\,H_2O = 3\,IH + Ph\,O_3\,H_3.$$

La operación se practica en una retorta tubulada ó en un frasco de tres bocas. Se colocan 2 grs. de fósforo amorfo con agua y se agregan 4 grs. de yodo, procurando que el frasco esté en una vasija con agua fría. Calentando suavemente se desprende por un tubo el gas yodhídrico, el cual se recoge por desalojamiento del aire. Conviene añadir el yodo disuelto en una disolución concentrada de yoduro potásico, con el fin de que el gas se desprenda con más regularidad.

Propiedades.—Es un gas incoloro, fumante, de olor y sabor picantes, con una densidad de 4,40. Es muy soluble en el agua. Una mezcla de volúmenes iguales de vapor de yodo y de hidrógeno produce ácido yodhídrico por la acción del

calor. Por la acción de la luz se descompone como lo hace por el calor, y de aquí el carácter reductor enérgico que presenta. El cloro y el bromo le desdoblan, formándose los hidrácidos correspondientes. El ácido nítrico concentrado es reducido por el gas yodhídrico con formación de vapores rojos de peróxido de nitrógeno.

Reconocimiento y aplicaciones.—Se caracteriza porque de su disolución acuosa es precipitado por el nitrato argéntico en forma de yoduro de plata, de color amarillo. Por el nitrito potásico se obtiene yodo libre recognoscible por el engrudo de almidón. El acetato de plomo produce un precipitado amarillo de yoduro de plomo. Del carácter eminentemente reductor que posee nacen los usos á que se destina; como hidrogenante se le emplea mucho y para la preparación de las sales á que da lugar.

Yoduros.—Son cuerpos derivados del ácido yodhídrico, sustituyendo el hidrógeno por radicales positivos. Se preparan á semejanza de los cloruros y bromuros.

Los yoduros son casi todos sólidos. Los de zinc y cadmio son incoloros, pero los de plata, plomo, mercurioso, de bismuto, etc., son fuertemente coloreados. Los yoduros hidratos son insolubles; en cambio, los alcalinos son muy solubles en el agua, y algunos se disuelven en el alcohol y otros disolventes neutros.

Con el ácido sulfúrico concentrado se descomponen dejando un precipitado pardo negruzco de yodo libre. Con el nitrato argéntico en disoluciones neutras ó ácidas se obtiene un precipitado amarillo claro, alterable por la luz é insoluble en amoníaco. El nitrato mercurioso da precipitado verdoso, que se desdobla con exceso de yoduro alcalino y torna gris. Con el nitrato ó acetato de plomo se obtiene precipitado amarillo, poco soluble en agua fría y más si está hirviendo. Con bióxido de manganeso y ácido sulfúrico producen yodo. Con el cloruro paladioso dan los yoduros precipitado pardo negruzco de yoduro paladioso. Los yoduros insolubles se transforman en solubles por fusión con carbonato sodo-potásico. A la llama Bunsen la tiñen de verde brillante.

CAPÍTULO XI

Metaloides anfígenos

Los cuerpos comprendidos en este grupo poseen la propiedad química especial de combinarse un volumen de cada uno de estos metaloides con dos volúmenes de hidrógeno, siendo la condensación de $^1/_3$, produciéndose cuerpos de carácter débilmente ácido ó neutro. El oxígeno difiere un poco de los demás; en cambio, el azufre, selenio y teluro se parecen mucho. Las combinaciones que forman con los metales son isomorfas; los hidrácidos tienen olor desagradable: son tóxicos, solubles en agua y arden. Los compuestos oxigenados que forman también guardan semejanza.

OXÍGENO

Símbolo O

Sinonimia. Aire de fuego, aire vital, aire deflogisticado

Peso atómico = 16 Peso molecular = 32

Historia. Estado natural.—Fué descubierto en 1774 por Priestley; Lavoissier, dos años después, dió á conocer algunas de sus propiedades.

Se encuentra abundantísimo en la naturaleza, libre y combinado, formando parte de la mezcla llamada aire, disuelto en las aguas, unido á los metales y otros elementos en los minerales y rocas, como igualmente en el reino orgánico, así animal como vegetal. La respiración de los seres vivos y la función clorofílica de las plantas, consumen y producen grandes cantidades de este elemento.

Obtención.—Puede prepararse por numerosos procedimientos, tomando como punto de partida los materiales que lo contienen.

1.° Por la electrolisis del agua acidulada con ácido sulfúrico:

2.° Por la descomposición del óxido mercúrico mediante el calor:

$$\underset{\text{Oxido mercúrico}}{2\,HgO} = \underset{\text{Mercurio}}{2\,Hg} + \underset{\text{Oxígeno}}{O_2}.$$

3.° Actuando dicho agente sobre el bióxido de manganeso natural, pasa á óxido manganoso-mangánico, cediendo oxígeno:

$$\underset{\text{Bióxido de manganeso}}{3\,MnO_2} = \underset{\text{Oxido manganoso mangánico}}{Mn_3O_4} + O_2.$$

4.° Por los bióxidos de plomo y bario cuando se les calienta:

$$\underset{\text{Bióxido de plomo}}{2\,PbO_2} = \underset{\text{Protóxido de plomo}}{2\,PbO} + O_2$$

$$\underset{\text{Bióxido de bario}}{2\,BaO_2} = \underset{\text{Protóxido de bario}}{2\,BaO} + O_2.$$

El considerable gasto que representa este procedimiento fué causa de que no se utilizase al principio en la industria, pero merced á la modificación de los hermanos Brin, es hoy un método de aplicación industrial.

5.° Descomponiendo por el calor el clorato potásico:

$$\underset{\text{Clorato potásico}}{2\,ClO_3K} = \underset{\text{Cloruro potásico}}{2\,ClK} + 3\,O_2.$$

Esta reacción se verifica en dos fases: en la primera, y á la temperatura de 350°, se forma cloruro y perclorato potásicos con desprendimiento de oxígeno, y en la segunda, que exige más calor, se descompone el perclorato con formación de una segunda molécula de cloruro, y el resto del oxígeno se pone en libertad:

$$\underset{\text{Perclorato potásico}}{ClO_4K} = ClK + 2\,O_2.$$

Para la preparación se utiliza una retorta de hierro B (fig. 22) dividida en dos partes: la superior, que hace de cu-

bierta, es portadora del tubo de conducción del gas y se apoya en una ranura circular que lleva la parte inferior, consiguiendo el cierre hermético enlodando por fuera con yeso amasado. Así montado el aparato, la parte superior del mismo sirve de válvula de seguridad en los casos en que haya un desprendimiento brusco de gas.

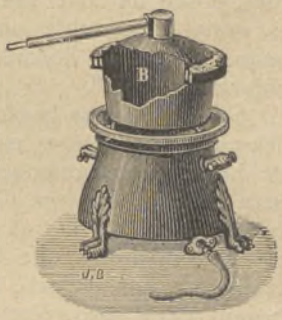


Fig. 22

Convendrá, antes de hacer la carga del mismo, verificar la prueba siguiente en un tubo de ensayo: ésta consiste en calentar el clorato potásico hasta que se funda, añadiendo entonces una pequeña cantidad de bióxido de manganeso calcinado; si la descomposición se verifica sin ruidos ni explosiones, la mezcla estará en condiciones de producir un desprendimiento moderado de oxígeno.

6.° Por descomposición del bióxido de sodio por el agua.

7.° Tratando el dicromato ó el permanganato potásicos por el ácido sulfúrico.

8.° El ácido nítrico con el permanganato potásico también da oxígeno:

$$2\,MnO_4K + 2\,NO_3H = 2\,NO_3K + 2\,MnO_2 + H_2O + O_3.$$

El uso del oxígeno en las combustiones, en el soplete oxhídrico y otras aplicaciones, hace que la industria, y por diversos procedimientos, prepare grandes cantidades.

Puede conseguirse la separación de este cuerpo del aire, calentando en retortas á 350° una mezcla de partes iguales de sosa cáustica y manganesa, en presencia de una corriente de aire y descomponiendo el manganato resultante por una corriente de agua á 450°.

El oxígeno obtenido en los laboratorios ó en la industria se almacena en gasómetros (fig. 23), ó en tubos de hierro, en los que puede estar comprimido á 120 atmósferas. De estos tubos sale, por medio de una llave en dirección al manómetro indicador de la presión á que se desee.

Propiedades.—Es un gas incoloro, inodoro é insípido.

Su densidad con relación al aire es 1,1056. Un litro pesa en las condiciones normales 1,4292 grs. Es soluble en el agua en la proporción de 0,05 del volumen ocupado por el disolvente. En estado líquido, obtenido á gran presión y baja temperatura, posee un color azulado, es movible, atraíble por el imán, de 1,135 densidad y hierve á — 181°.

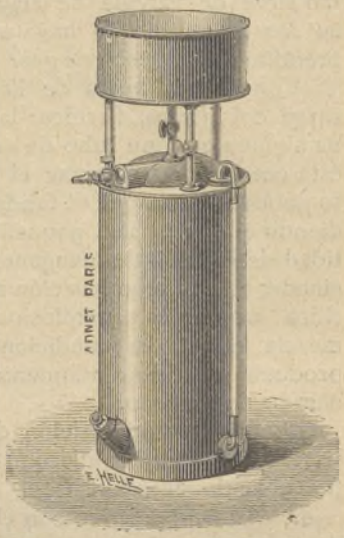


Fig. 23

Se disuelve en la plata y litargirio fundidos y es uno de los cuerpos más activos para la combinación. Con la mayor parte de los elementos, el oxígeno se une directamente, y con el cloro, yodo, bromo, plata, oro, platino y otros, forma combinaciones indirectas. En algunas de éstas hay desprendimiento de mucho calor, tan elevado, que produce fenómenos violentos de combustión con producción de luz. El azufre inflamado y el fósforo, colocados en una cucharita de metal sobre un alambre, arden con llama muy viva en atmósfera de oxígeno. Un muelle de reloj destemplado y en espiral que lleve en su extremo un poco de yesca encendida, arde con viveza en el seno del oxígeno, con desprendimiento en todos sentidos de partículas incandescentes de óxido de hierro que en esta reacción se originan; la figura 24 representa lo dicho para el fósforo y el hierro. Una cerilla ó trozo de madera que tengan un punto en ignición, arden en atmósfera de este gas de un modo rápido y con gran intensidad luminosa. Es, pues, un cuerpo comburente.

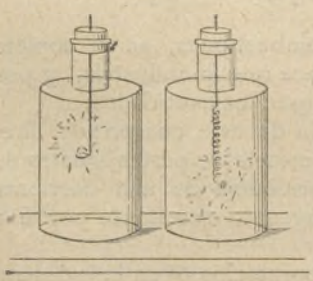


Fig. 24

Reconocimiento.—Por la propiedad ya estudiada de

avivar la combustión, puede ser caracterizado el oxígeno y también porque es absorbido por el fósforo en frío, por el cloruro cuproso en disolución amoniacal que toma color azul, y porque, si se hacen llegar vapores de óxido nítrico al lugar donde se sospecha su existencia, se convierten en vapores rojos de peróxido de nitrógeno.

Aplicaciones.—Es importantísimo el papel que desempeña en la naturaleza. En el reino animal y vegetal es el alma de la respiración y de las funciones vegetales. Es agente principal en las combustiones violentas para la producción de calor y luz. En la industria se utiliza en varias fabricaciones y en los laboratorios para producir oxidaciones. En medicina presenta este elemento gran interés.

OZONO

Fórmula $O\,O_2$ Peso molecular = 48

Historia. Estado natural.—A Van Marum (1783) se deben las primeras observaciones de este cuerpo. Schœnbein confirmó la existencia del ozono en trabajos realizados al efecto. Su presencia es debida á las descargas eléctricas y á los vegetales. Su olor es parecido al del fósforo y se percibe cerca de una máquina eléctrica en función. Se encuentra en el aire en cantidad variable. Al realizarse ciertos fenómenos de oxidación lenta se produce ozono.

Obtención.—Para la preparación de este cuerpo se aprovecha siempre la transformación del oxígeno en ozono. Dicho cambio es limitado, pues la reacción que tiene lugar no termina de modo completo por verificarse el fenómeno inverso. Cuanto más baja sea la temperatura, más oxígeno se convierte en ozono y viceversa, razón por la cual el oxígeno acompaña siempre al ozono.

Existen diferentes medios de transformación:

1.° Actuando las chispas eléctricas sobre el oxígeno [1].

2.° Por electrolisis del agua fuertemente acidulada con ácido sulfúrico operando á una temperatura lo más baja posible. El aparato de Krebs es el utilizado en este caso.

1 Como experiencia de cátedra puede demostrarse la formación de ozono llenando de oxigeno un tubo eudiométrico y sumergiéndole en una vasija que tenga una disolución de yoduro potásico. Haciendo saltar varias chispas eléctricas en el extremo del tubo, se ve que el volumen disminuye y que la disolución toma el color propio del yodo en libertad. El engrudo de almidón puede descubrir á su vez el yodo libre.

3.° Por la acción de los efluvios eléctricos se ozonizan del modo mejor grandes cantidades de oxígeno. El aparato que más se usa es debido á Berthelot (fig. 25) y consta de dos tubos concéntricos A y B de cristal cerrados por su parte inferior y ajustados al esmeril en B. En el tubo interior se coloca ácido sulfúrico diluído en agua para conducir la corriente eléctrica que pasa por el electrodo que en dicha disolución se sumerge. Por el espacio cilíndrico comprendido entre los dos tubos se hace pasar, por medio del tubo C, el oxígeno que viene de un gasómetro ó aparato productor y por el tubo D E sale ozonizado. El sistema de tubos está sostenido por un tapón de corcho capaz de obturar incompletamente una campana de pie F con ácido sulfúrico diluído, en el que se halla sumergido el otro electrodo. Los hilos correspondientes se ponen en comunicación con un carrete de Ruhmkorff, que con dos ó tres elementos Bunsen producen la corriente.

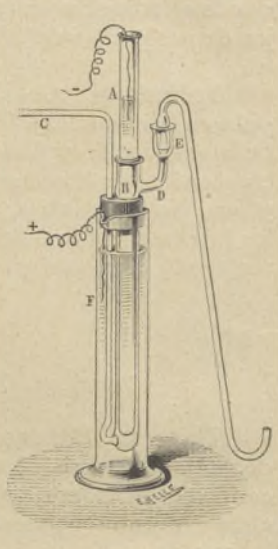


Fig. 25

4.° Por la oxidación lenta del fósforo húmedo.

5.° Por la acción del calor.

6.° Por la acción del fluor sobre el agua á baja temperatura:

$$3\,H_2O + 3\,Fl_2 = 6\,HFl + \underset{\text{Ozono}}{O_3}.$$

7.° Por el ácido sulfúrico concentrado sobre el permanganato potásico.

8.° Por la acción del bióxido de bario sobre el ácido sulfúrico concentrado á temperaturas inferiores á 60°:

$$\underset{\text{Bióxido de bario}}{3\,BaO_2} + 3\,SO_4H_2 = \underset{\text{Sulfato bárico}}{3\,SO_4Ba} + 3\,H_2O + O_3.$$

Propiedades.—Es un cuerpo gaseoso, de olor caracte-

rístico, de color azulado en grandes masas, hierve á — 106° según unos y á — 125° según otros; es muy poco soluble en agua, descomponiéndose totalmente en oxígeno á una temperatura superior á 100°, con desprendimiento de calor. Oxida á la temperatura ordinaria el mercurio y la plata. Transforma á los ácidos sulfuroso, nitroso y arsenioso en ácidos sulfúrico, nítrico y arsénico, respectivamente. Las sales de protóxido de hierro las convierte en sales férricas. El sulfuro de plomo, de color negro, se transforma en sulfato blanco. El ácido clorhídrico en presencia del ozono deja el cloro en libertad, y el yoduro potásico el yodo:

$$2\,IK + H_2O + \underset{2\text{ vols.}}{OO_2} = 2\,KOH + I_2 + \underset{2\text{ vols.}}{O_2}.$$

El sulfato manganoso se convierte en un cuerpo de color pardo.

Destruye las substancias orgánicas. Descolora el añil y ataca al caucho, por lo que, en aparatos productores de este gas, no deben emplearse tubos ni tapones de esta materia.

Reconocimiento.—En cantidad suficiente su olor característico indica su presencia. Un papel de filtro impregnado de una disolución de engrudo de almidón y de otra de yoduro potásico en contacto del ozono, toma color azul. El uso de una disolución de metafenildiamina en sosa diluída, la cual toma color rojo en contacto del ozono, es lo más recomendable para la investigación de este cuerpo.

Aplicaciones.—Se emplea en el blanqueo de las telas y la cera, para esterilizar el agua, habiéndose también propuesto para el saneamiento de ciertos locales.

AZUFRE

Símbolo S

Sinonimia. Thion, sulfur, alquibrit, alcrebite

Peso atómico = 32,06 Peso molecular = 64,12

Estado natural.—Es conocido desde remotos tiempos. Se encuentra nativo, cristalizado ó amorfo y mezclado con el yeso y otros cuerpos. Combinado con el hidrógeno forma el gas sulfhídrico abundante en ciertas aguas minerales. Se presenta unido á los metales en sulfuros de gran importancia. Forma también varios sulfatos naturales, como el sulfato sódi-

co, sulfato cálcico, etc. En España existen abundantes criaderos de azufre en las provincias de Cádiz, Murcia, Almería, etcétera.

Obtención.—La extracción de este cuerpo es una operación esencialmente industrial. El que existe en la naturaleza se le supone originado por dos reacciones fundamentales: la primera se realiza cuando se oxida el ácido sulfhídrico con formación de agua y azufre, y la segunda cuando actúa aquel ácido con el anhidrido sulfuroso. En el primer caso se admite el concurso de las bacterias.

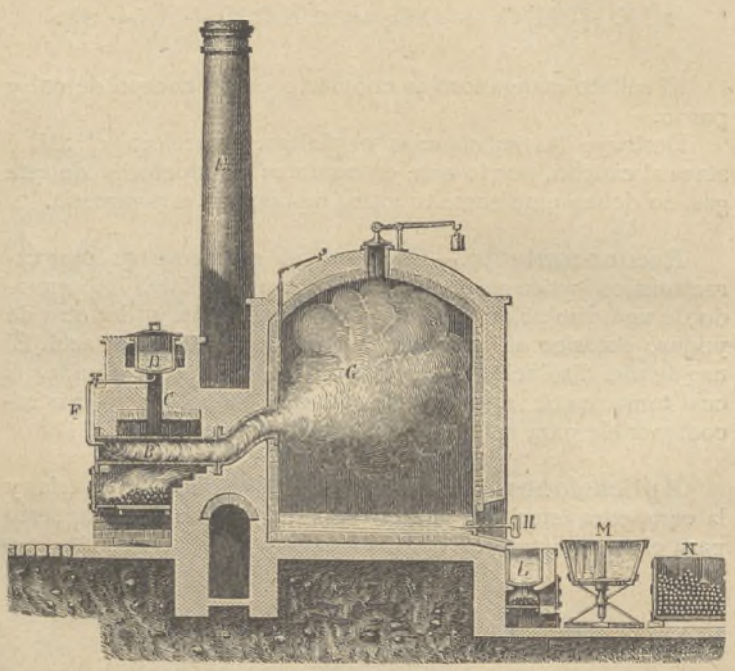


Fig. 26

El azufre nativo mezclado con materias terrosas se extrae fácilmente por fusión. Los procedimientos empleados para ello son numerosos, diferenciándose en el aparato y en el aprovechamiento de la mayor parte del elemento.

El azufre que se obtiene en la industria resulta impuro, por lo que necesita ser refinado. El aparato (fig. 26) de Mi-

chel y Lamy que al efecto se emplea, consta de unos cilindros de fundición B que hacen de retortas, donde llega el azufre fundido por medio de un tubo F que parte de un depósito D; una gran cámara G sirve de recipiente condensador. La llama del hogar calienta al tubo B, de modo que el azufre se volatiliza y pasa á la cámara. Dicha llama se extiende por la chimenea E, conductora de los productos de la combustión, cediendo antes parte de su calor á la caldera D por medio del conducto C. Merced á esto, el azufre se funde y puede trasladarse á la verdadera retorta. Según que la cámara esté fría ó se haya calentado en exceso, efecto de la condensación de los vapores de azufre, así obtendremos este cuerpo en polvo (flor) ó líquido (fundido). Para evitar el excesivo calentamiento, la cámara lleva en su parte alta una abertura que permite la entrada de aire frío, á la vez que hace las veces de válvula de seguridad. El vástago H sirve para recoger el azufre.

Puede también extraerse azufre de las piritas de hierro y ferro-cobrizas, de los residuos de la fabricación del carbonato sódico y de la acción del gas sulfuroso sobre el ácido sulfhídrico.

Propiedades.—Es sólido á la temperatura ordinaria, de color amarillo, inodoro, insípido, insoluble en agua, poco en alcohol y muy soluble en el sulfuro de carbono. Funde á 114°, dando un líquido amarillo y transparente; á 160° pierde su transparencia y empieza á ponerse espeso, y á 200° se hace tan viscoso que puede volcarse la vasija que lo contiene sin que se derrame; en este estado presenta color pardo. A 340° se vuelve más flúido y á 440° empieza á hervir con desprendimiento de vapores de color pardusco de densidad 6,66, variable según se eleva la temperatura, hasta que á 860° permanece constante y de un valor igual á 2,22, que corresponde al peso molecular 64,12. Se disuelve en los aceites grasos en caliente y también en los volátiles, lo cual tiene importancia terapéutica.

El azufre se presenta cristalizado y amorfo; pudiendo adoptar en el primer caso dos formas distintas: la octaédrica y la prismática; es, pues, dimorfo. El octaédrico existe en la naturaleza y se obtiene en los laboratorios por disolución del elemento en sulfuro de carbono y evaporación de éste. El prismático se obtiene colocando azufre en flor en un crisol de barro (fig. 27) donde se calienta hasta que funda, dejándolo enfriar lentamente hasta que forme costra en la superficie.

Rota ésta, se inclina el crisol y vierte la parte líquida; en las paredes de éste se encuentran largas agujas derivadas del prisma oblicuo romboidal.

Puede presentarse el azufre sin forma cristalina alguna. Cuando se calienta á temperaturas superiores á 200° y se echa de pronto en agua fría, al momento se solidifica en una masa blanda, elástica, de color pardo obscuro y que se llama azufre *blando* ó *elástico*.

Existe otra variedad llamada *insoluble*, por serlo en el sulfuro de carbono, y por último, puede presentarse muy dividido por precipitación de parte del que contienen ciertos sulfuros é hiposulfitos por un ácido, y también por descomposición del cloruro de azufre por el agua, soluble el primero en el sulfuro de carbono é insoluble el segundo. A estas variedades se designan con los nombres de *azufre negativo* y *positivo*.

Fig. 27

En presencia del aire arde el azufre con llama azulada, desprendiendo anhidrido sulfuroso:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Se combina directamente con el cloro á la temperatura ordinaria; con el bromo y yodo á una más elevada. Con el fósforo lo hace antes de los 100° y con el carbono al rojo. Se une á casi todos los metales por medio del calor. El azufre en vapor descompone el agua á 440°, formando hidrógeno sulfurado y ácido pentathiónico. Algunas veces actúa como reductor. En presencia del ácido sulfúrico y por la acción del calor produce gas sulfuroso y agua:

$$2SO_4H_2 + S = 3SO_2 + 2H_2O.$$

Con el ácido nítrico concentrado y caliente forma óxido nítrico y ácido sulfúrico:

$$2NO_3H + S = \underset{\text{Oxido nítrico}}{2NO} + SO_4H_2.$$

Aplicaciones.—Son muchas é interesantes. En la fabricación del gas sulfuroso y del ácido sulfúrico; en la obtención

de la pólvora, de mechas azufradas y fósforos; para el azufrado de las viñas (contra el oidium) y en medicina para combatir ciertas enfermedades tiene verdadero interés.

SELENIO

Símbolo Se

Peso atómico = 79,2

Historia. Estado natural.—Fué descubierto por Berzelius (1817) quien le dió el nombre de selenio, palabra griega que quiere decir luna. Es poco abundante en la naturaleza; nativo se encuentra en el azufre de algunos puntos, siendo el cuerpo natural más rico en selenio la *zorgita*, seleniuro doble del cobre y plomo.

Obtención.—Se extrae partiendo de los residuos de la fabricación del ácido sulfúrico procedentes de las cámaras de plomo, primero lavándolos con agua y después tratándolos con una disolución concentrada de cianuro potásico, hasta que desaparezca el color rojizo que poseen, con lo cual se forma selenio cianuro potásico soluble, que tratado con el ácido clorhídrico se descompone, precipitándose el selenio amorfo en copos rojos:

$$\underset{\text{Selenio cianuro potásico}}{SeCNK} + ClH = ClK + \underset{\text{Acido cianhídrico}}{CNH} + Se.$$

De la zorgita se prepara tratando el mineral, después de separar los carbonatos térreos por ácido clorhídrico y una vez lavado y seco, por el carbonato potásico mezclado con carbón. Calentada la masa al rojo obscuro se forma seleniuro potásico, que se separa de los metales que le acompañan por agua hirviendo (sin aire); abandonada la disolución, va absorbiendo el oxígeno con formación de potasa y precipitación de selenio.

Propiedades.—Es sólido, de color gris azulado, de aspecto metálico é insoluble en el sulfuro de carbono. Su densidad es 4,8 y funde á 217°. Es buen conductor del calor y la electricidad. Hierve á 665°, dando vapores de color pardo.

Como menos importantes existen la variedad amorfa y la monoclínica. En el oxígeno ó en el aire arde mediante el calor con llama azul rojiza. El ácido sulfúrico le disuelve, dando

al líquido color verde, de cuya disolución se precipita si de nuevo se añade agua. El selenio se usa para el fotófono de Graham Bell.

TELURO

Símbolo Te

Peso atómico = 127,6

Historia. Estado natural.—Se atribuye su descubrimiento á Müller (1782). Su nombre se deriva de *tellus*, tierra. Es un cuerpo muy poco abundante en la naturaleza en estado libre y también combinado, siendo sus compuestos más importantes los telururos de bismuto, de oro y de plomo.

Obtención.—Se parte del telururo de bismuto, llegando á un telururo alcalino que, disuelto en agua hirviendo, deja el teluro por la acción del aire. También se obtiene reduciendo el ácido teluroso por el anhidrido sulfuroso.

Propiedades.—Es sólido, de brillo metálico, soluble en el ácido sulfúrico concentrado; es quebradizo. Se presenta amorfo y cristalino. Su densidad es 6,25; funde á 450° y se volatiliza al rojo. Arde con dificultad, formando anhidrido teluroso (TeO_2) y por el ácido nítrico produce ácido teluroso.

CAPITULO XII

Agua

Sinonimia. Óxido hídrico, protóxido de hidrógeno.

Fórmula H_2O Peso molecular = 18,008

Historia.—El agua fué considerada hasta fines del siglo XVIII como un elemento. Walt y Cavendish demostraron que en la combustión del hidrógeno se forma agua, y Lavoissier determinó las proporciones en que se unen sus componentes, si bien no de un modo exacto.

Estado natural.—Se halla muy abundante en la naturaleza y en la corteza terrestre, encontrándose en los tres estados sólido, líquido y gaseoso. Afectando este último se halla en la envolvente gaseosa que nos rodea; en estado líquido circula por la superficie de la tierra y en el sólido existe en la cima de los altos montes y en las regiones polares.

Métodos de formación.—Son muchos y muy variados los fenómenos de los que resulta agua. Por combustión del hidrógeno en atmósfera de oxígeno ó de aire; en la reducción de los óxidos metálicos por el hidrógeno; en la combinación de los ácidos con las bases ó los óxidos; por la combustión de los carburos de hidrógeno y otras substancias orgánicas, etc.

Agua destilada.—El agua natural lleva siempre en disolución substancias fijas y volátiles que pueden separarse por destilación. La purificación se practica en aparatos llamados *alambiques* (fig. 28), compuestos de una caldera (cucúrbita) A de cobre, estañada interiormente; de una tapadera B, de la misma substancia que la caldera y en iguales condiciones; de un serpentín E, que es un tubo de estaño arrollado en espiral que enchufa por su extremo superior con una alargadera que parte del capitel. Dicho serpentín está colocado dentro de una vasija (refrigerante) con agua fría, que se echa

por un tubo F que llega hasta el fondo para que desaloje la porción caliente, la cual sale por el tubo G. El calor se aplica directamente á la caldera. Para que la purificación sea más sencilla, son preferidas las aguas de lluvia, de fuente ó de río.

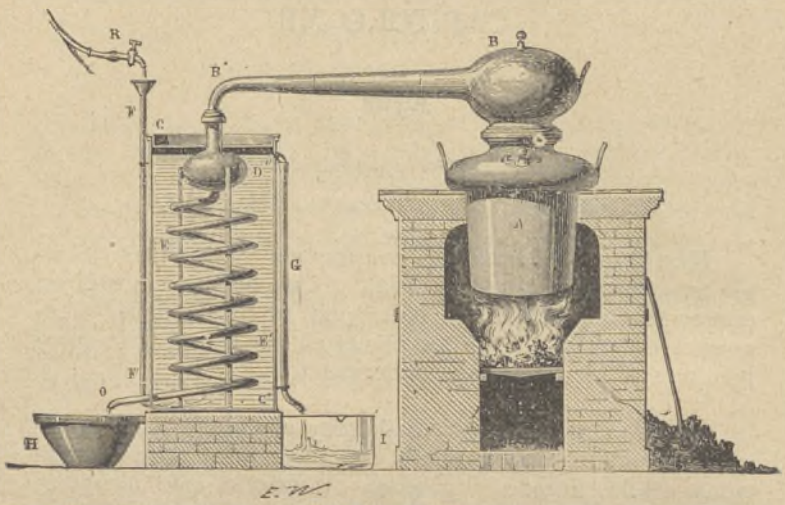


Fig. 28

El uso previo de un poco de cal, así como el hacer dos destilaciones procurando destruir las substancias orgánicas con permanganato potásico, son circunstancias muy favorables para llegar al agua purísima. La destilación no debe verificarse en aparatos de vidrio porque el agua le ataca, disolviendo principios solubles. Si el agua obtenida es pura, no dejará residuo al evaporar una pequeña parte sobre cápsula ó lámina de platino.

Composición.—El agua está compuesta de dos volúmenes de hidrógeno por cada uno de oxígeno.

Para hallar los números que indican las cantidades, según las cuales se combinan los elementos que la forman, debemos distinguir si se trata de la composición volumétrica ó de la ponderal. En ambos casos se puede resolver el problema por métodos analíticos y sintéticos.

Método analítico.—El procedimiento está fundado en la descomposición del agua acidulada con ácido sulfúrico por la corriente eléctrica.

Método sintético.—Los aparatos destinados para hallar la composición volumétrica del agua por la vía sintética, son los eudiómetros. Cargados éstos con la mezcla de oxígeno é hidrógeno, este último en exceso, se hace saltar la chispa eléctrica, notándose en seguida una disminución de volumen que se mide con exactitud, después de haber leído el volumen de la masa gaseosa al introducir el oxígeno y colocar el exceso de hidrógeno.

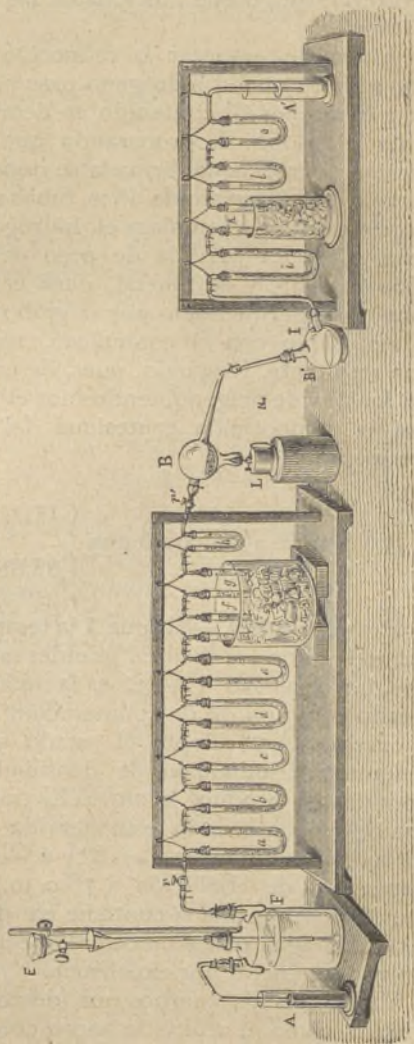


Fig. 29

La proporción en peso de estos cuerpos en el agua se demuestra por medio del aparato debido á Dumas (figura 29), que consta de un frasco F productor de hidrógeno en comunicación con varios tubos en U, por donde pasa el dicho gas y deja sus impurezas. Los tubos *f* y *g* que retienen la humedad se colocan dentro de un vaso con hielo, á fin de que el agua sea absorbida mejor, y el tubo *h* cargado con anhidrido fosfórico sirve de testigo, para asegurarse el operador de que el hidrógeno llega á él completamente seco; el peso de este último tubo, pues, no debe variar durante la experiencia. La reducción del óxido de cobre se verifica en un pequeño globo de vidrio B. Este globo, cuyo peso se deter-

mina antes de comenzar la operación, se une á otro B′ y á unos tubos en U que contienen anhidrido fosfórico. El peso de estos tubos deberá conocerse, y el aparato termina con otro tubo testigo que funciona en las mismas condiciones que el anterior.

Antes de empezar la reducción del compuesto de cobre, se hace que el hidrógeno pase por el aparato, hasta que todo el aire en él contenido se desaloje. Hecho esto, se calienta el globo B, procurando que la corriente de hidrógeno no cese; el agua formada se depositará en el globo B′, y la que no será arrastrada á los tubos absorbentes. Terminada la operación, se reemplaza el hidrógeno por aire perfectamente seco. La pérdida de peso del globo que contendrá óxido de cobre y este metal, dará el peso del oxígeno y el aumento experimentado por el globo B′, y por los tubos absorbentes que con él comunican, representará el peso del agua resultante. Restando, pues, de este último dato la cantidad hallada de oxígeno, tendremos el peso del hidrógeno. He aquí la composición centesimal del agua determinada por este método:

$$100 \text{ grs. de agua contienen} \begin{cases} 11{,}112 \text{ grs. de hidrógeno} \\ 88{,}888 \text{ grs. de oxígeno.} \end{cases}$$

Propiedades.—El agua á la temperatura ordinaria es un líquido incoloro, si bien en grandes masas posee un color verdoso. La densidad á + 4.° es la máxima del agua y se ha tomado como punto de comparación para las densidades de los cuerpos. A 0° adopta el estado sólido con aumento de volumen y disminución de densidad. La condensación del vapor acuoso produce la nieve. El punto de congelación del agua desciende cuando está hervida y se halla en el mayor reposo, pudiendo estar á — 8° y á — 10° sin solidificarse. La temperatura de ebullición á 76 c. m. de presión es de 100°, retardándose aquélla si contiene en disolución diversas substancias. El agua posee un calor específico considerable. Es el disolvente general por excelencia.

Varios son los cuerpos que descomponen á este líquido. El cloro, como el azufre, lo hacen con formación, entre otras cosas, de los hidrácidos respectivos. El fósforo y el carbono, por la acción del calor, dan, el primero hidrógeno fosforado y ácido fosforoso, y el segundo gas carbónico, óxido de carbono é hidrógeno:

$$6\,H_2O + Ph_4 = 2\,Ph\,O_3H_3 + 2\,Ph\,H_3.$$

Fósforo — Acido fosforoso — Hidrógeno fosforado

También los metales, en su mayor parte, ejercen acción sobre el agua. Sobre los anhidridos y los óxidos actúa, convirtiéndolos en ácidos é hidratos:

$$Ph_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,Ph\,O_4\,H_3$$

Anhidrido fosfórico — Acido fosfórico

$$Na_2O + H_2O = 2\,Na\,O\,H$$

Óxido de sodio — Hidrato sódico

También se combina el agua con muchas sales y compuestos saturados. Gran número de aquellas anhidras toman una cierta cantidad de agua, que hace depender la forma cristalina y otras veces el color de los compuestos; así las sales de cobre anhidras son blancas y las hidratadas azules; las de níquel amarillas en el primer caso y verdes en el segundo.

El agua es un compuesto de carácter neutro. Se descompone por la acción del calor y por la corriente eléctrica.

Aguas naturales.—Se dividen en *telúricas* y *atmosféricas*. Teniendo en cuenta los materiales que pueden disolver, se clasifican en *dulces* ó *potables*, *salobres* y *minero-medicinales*. Las potables son las que se utilizan para la bebida y usos domésticos. Las salobres son las que por contener ciertas substancias salinas en exagerada proporción no sirven para estos usos, y las minero-medicinales las que por la temperatura ó cuerpos que llevan en disolución pueden emplearse como medicamento en baños ó bebida; éstas se clasifican en *termales* y *frías*, según la temperatura con que brotan, y se dividen en sulfurosas cloruradas, bicarbonatadas, sulfatadas, ferruginosas, nitrogenadas, etc.

Hidrotimetría.—Con el fin de hallar el grado de potabilidad de un agua, aparte de los procedimientos analíticos, se emplea el método hidrotimétrico ideado por Clarke y fundado en la propiedad que tienen las sales cálcicas y magnésicas de precipitar con una disolución hidroalcohólica de jabón. El hidrotimetro (fig. 30) es una bureta de vidrio graduada de tal modo, que las 23 divisiones superiores equivalen á 2,4 centímetros cúbicos de capacidad, y las demás, iguales á las anteriores y en número total de 57, completan un volu-

men de 6 centímetros cúbicos. En el primer trazo no existe cifra, pues el líquido comprendido entre dicha división y el cero, es el indispensable para formar espuma persistente con el agua pura y no se cuenta en los ensayos.

El frasco hidrotimétrico que se ve á la izquierda es de cristal, con tapón esmerilado, y contiene unos aforos que marcan 10, 20, 30 y 40 centímetros cúbicos. Para operar se colocan en él 40 c. c. del agua objeto de ensayo, y cargada la bureta hidrotimétrica, se añade poco á poco el líquido jabonoso, agitando fuertemente á cada adición hasta que se forme espuma persistente en una zona de medio centímetro de espesor y sea duradera por espacio de 10 minutos. Conseguido esto, se leen las divisiones gastadas de la bureta, y éstas serán los grados hidrotimétricos que posee el agua.

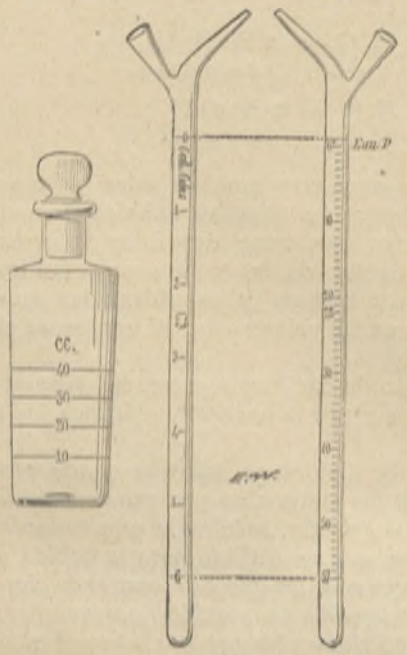


Fig. 30

Reconocimiento.—Puede reconocerse porque colora de azul el sulfato de cobre anhidro (blanco). La condición de ser descompuesta por un trocito de potasio ó sodio, puede servir igualmente para caracterizarla.

Aplicaciones.—Son muy importantes y numerosas. En el laboratorio y en la industria, en geología y en la vida orgánica, el agua puede decirse que no falta, pues es imprescinble su empleo. Para producir bajas temperaturas, se usa mucho en estado sólido.

AGUA OXIGENADA

Sinonimia. Bióxido de hidrógeno.

Fórmula H_2O_2 Peso molecular = 34,016

Historia, estado natural y formación.—Fué descubierta en 1818 por Thénard. Se encuentra en el aire después de las tempestades y en el agua de lluvia en cantidad pequeña. Schoene ha demostrado su presencia en la nieve. En la electrolisis del agua, y también como resultado de algunas oxidaciones lentas en presencia del agua y del aire, se forma este compuesto.

Preparación.—La del bióxido de hidrógeno (método de Thénard) se funda en la acción del ácido clorhídrico diluído en tres veces su volumen de agua sobre el bióxido de bario ó el hidrato de bióxido de bario:

$$BaO_2 + 2ClH = Cl_2Ba + H_2O_2.$$

El agua oxigenada que se forma en esta operación es muy poca, y para concentrar la solución se agrega ácido sulfúrico gota á gota, que forma con el cloruro de bario sulfato de bario, insoluble, regenerándose el ácido clorhídrico;

$$Cl_2Ba + SO_4H_2 = SO_4Ba + 2ClH$$

se filtra para separar el sulfato de bario y se vierte en seguida en el líquido nueva cantidad de bióxido. Efectuadas varias de estas operaciones se agrega al líquido que contiene cloruro de bario una disolución de sulfato de plata, el cual precipita á la vez el bario y el cloro:

$$Cl_2Ba + SO_4Ag_2 = 2ClAg + SO_4Ba.$$

Filtrando primero y concentrando el líquido en el vacío á la temperatura de 60° después, se llega á un producto de bastante riqueza.

En la industria se obtiene este cuerpo tratando el bióxido de bario por el ácido fluorhídrico diluído en agua; fórmase fluoruro bárico insoluble:

$$BaO_2 + 2FlH = Fl_2Ba + H_2O_2.$$

Fluoruro bárico

Propiedades.—Cuando pura es un líquido espeso, incoloro, de sabor metálico desagradable, soluble en alcohol y éter; su densidad es 1,46. Su formación, partiendo del agua ordinaria, es de carácter endotérmico, pues tiene lugar con absorción de calor, por lo que fácilmente se descompone en agua y oxígeno. Es un cuerpo oxidante. Por la acción del calor sufre idéntica descomposición.

A tres grupos se pueden referir los fenómenos que tienen lugar entre el agua oxigenada y las especies químicas: 1.° Ciertos cuerpos en polvo fino, como el oro dividido, la esponja de platino, el bióxido de manganeso, etc., descomponen el agua oxigenada por su contacto, sin sufrir alteración. Estos fenómenos se han atribuído al aire que aquellos cuerpos tienen condensado en sus poros. 2.° Descomposición del agua oxigenada por cuerpos susceptibles de oxidarse. Por ella se pueden oxidar el selenio, arsénico, magnesio y el hierro, convirtiéndose los dos primeros en ácidos y en hidratos los segundos.

$$\underset{\text{Magnesio}}{Mg} + H_2O_2 = \underset{\text{Hidrato magnésico}}{Mg(OH)_2}$$

Los protóxidos de hierro, estaño, cobre y de otros metales se sobreoxidan, lo mismo que las sales estannosas y ferrosas, que por la acción del agua oxigenada pasan á sales estánnicas y férricas. Los elementos halógenos actúan sobre el agua oxigenada mejor que sobre la ordinaria. 3.° Descomposición de algunos cuerpos de carácter oxidante en presencia del agua oxigenada á la vez que ésta. En este caso están los óxidos de plata, oro, plomo (peróxido) y de mercurio; el primero, de color pardo, pierde su oxígeno, convirtiéndose en plata reducida de color gris. El ácido crómico y el hipoclorito sódico ó cálcico también se desdoblan, dando oxígeno á la vez que el agua oxigenada se descompone. Reduce al permanganato potásico y otros cuerpos, sobre todo en solución ácida.

Reconocimiento.—Se reconoce por la decoloración completa del permanganato potásico; una disolución débil de ácido crómico da en su contacto ácido percrómico de color azul; el yoduro potásico almidonado toma también color azul, por ponerse el yodo en libertad y formar yoduro de almidón; decolora la disolución de índigo, y otra de cloruro férrico adicionada de ferricianuro potásico, toma color azul por la reducción que experimenta esta última sal.

Aplicaciones.—Por su poder oxidante y decolorante se emplea para blanquear las plumas, el pelo y en general las fibras vegetales y animales. También se usa como desinfectante.

ACIDO SULFHÍDRICO

Sinonimia. Gas hepático, hidrógeno sulfurado, súlfido hidrico, gas de los huevos podridos.

Fórmula H_2S Peso molecular = 34,076

Historia.—Fué descubierto por Roualle en 1773, que lo llamó *gas hediondo.* Más tarde (1777) fué estudiado por Scheele y otros.

Estado natural y formación.—Se encuentra en abundancia en las alcantarillas y pozos negros, producido por la descomposición de las substancias orgánicas sulfo-nitrogenadas. También se halla combinado con el amoníaco y en las llamadas aguas *sulfurosas.* El vapor de azufre y el agua á elevada temperatura dan este cuerpo.

Preparación.—Varios sulfuros, por la acción de los ácidos, lo producen. Los sulfuros de sodio y potasio dan con los ácidos sulfúrico ó clorhídrico, hidrógeno sulfurado:

$$\underset{\text{Sulfuro sódico}}{Na_2S} + 2\,ClH = 2\,ClNa + SH_2.$$

El sulfuro ferroso también produce hidrógeno sulfurado, tratado por ácido sulfúrico diluído ó ácido clorhídrico:

$$\underset{\text{Sulfuro ferroso}}{FeS} + SO_4H_2 = \underset{\text{Sulfato ferroso}}{SO_4Fe} + SH_2.$$

Para obtener corriente de ácido sulfhídrico á voluntad se utilizan los aparatos usados para el hidrógeno y alguno más de fácil manejo. Uno de ellos lleva el sulfuro ferroso colocado dentro de una vasija en comunicación por el fondo con otra exterior que la cubre y donde se coloca el líquido ácido. Al contacto de éste con el sulfuro se desprende hidrógeno sulfurado que sale por la parte alta del tubo interior, para lo que lleva otro de desprendimiento con una llave; si ésta se cierra, el gas, aprisionando al líquido ácido, le obliga á descender de su nivel primitivo, dejando el sulfuro libre de ataque. Al contrario; en cuanto se da salida al súlfido hídrico abriendo la llave, el líquido vuelve á su antiguo nivel y el desprendi-

miento continúa. El ácido sulfhídrico que sale de estos aparatos conviene lavarlo antes de ser empleado.

También puede obtenerse por la acción del ácido clorhídrico sobre el sulfuro de antimonio en caliente, y si se quiere puro por el sulfuro de bario químicamente puro y el ácido clorhídrico en igual estado.

Propiedades.—Es un gas deletéreo, de olor repugnante á huevos podridos, de densidad 1,191, fácilmente condensable á una presión de 16 atmósferas y temperatura ordinaria, dando un líquido que hierve á — 62° y se solidifica á — 85°. Se disuelve en el agua 3,23 volúmenes á 15° y 4,35 á 0°.

El calor rojo y la electricidad le descomponen en sus dos elementos. El carácter químico más importante de este cuerpo es su poder reductor. Es combustible; si la combustión es completa, arde en contacto de una llama con viso azulado, desprendiéndose anhidrido sulfuroso y agua:

$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

La mezcla de hidrógeno sulfurado y oxígeno en las proporciones que marca la anterior reacción, es detonante cuando se inflama. El cloro, el bromo y el yodo le descomponen con formación del hidrácido correspondiente y separación de azufre. La reacción con el yodo tiene gran importancia, pues sirve para preparar ácido yodhídrico y es la base de la sulfhidrometría. En presencia de cuerpos porosos y á temperatura débil se oxida por el aire con producción de ácido sulfúrico:

$$H_2S + 2\,O_2 = SO_4H_2.$$

El anhidrido sulfuroso y el gas sulfhídrico actúan si están húmedos con formación de agua y azufre:

$$4\,H_2S + 2\,SO_2 = 4\,H_2O + 3\,S_2.$$

Esta reacción ha servido para explicar la presencia del azufre en la proximidad de los volcanes y para obtenerlo en la industria.

Sobre el ácido sulfúrico concentrado obra como reductor. También reduce las sales férricas á ferrosas con depósito de azufre:

$$H_2S + \underset{\text{Cloruro férrico}}{Fe_2Cl_6} = \underset{\text{Cloruro ferroso}}{2\,FeCl_2} + 2\,HCl + S.$$

Muchos metales son atacados por este cuerpo, formándose sulfuros y dejando en libertad el hidrógeno. Las disoluciones acuosas de ciertas sales son descompuestas por el hidrógeno sulfurado con precipitación de sulfuros metálicos de colores diversos. Producido el cuerpo que estudiamos en un frasco Woulf, si se hace pasar por una serie de probetas en las que se colocan distintas disoluciones metálicas, bien pronto se notará la formación de los diversos sulfuros por sus colores propios.

En íntima relación con sus propiedades está la acción tóxica de este compuesto. Actúa sobre la sangre, formando con el hierro un sulfuro negro; sobre el sistema nervioso produce vértigos y puede ocasionar la muerte. Para evitar resultados desastrosos en la limpieza de letrinas, etc., se añaden sales de zinc ó sulfato ferroso á los sitios infestados. El cloro, muy diluído en agua, es su antídoto.

Reconocimiento.—Aparte de su olor se caracteriza, preparando una tira de papel de filtro empapada de una disolución de acetato de plomo amoniacal, el cual toma color pardo más ó menos negruzco, según la cantidad de gas existente; también se reconoce por el color violáceo que produce en contacto de una disolución de nitroprusiato sódico, adicionada de unas gotas de amoníaco.

Aplicaciones.—En análisis químico como reactivo, y en medicina haciendo uso de las aguas sulfurosas tiene importancia.

SULFUROS Y SULFHIDRATOS

Generalidades.—Podemos considerar estos compuestos como derivados del ácido sulfhídrico por la sustitución parcial ó total de su hidrógeno por los metales. Pueden formarse la mayor parte por la unión de un metal con el azufre.

Por el número de átomos de azufre que poseen se dividen en *monosulfuros* y *polisulfuros*, perteneciendo á los primeros los sulfuros de potasio, sodio, calcio y otros, y á los segundos los mismos de potasio llamados *tri* y *pentasulfuro*, respectivamente.

Los sulfuros en general, tratados por un ácido, desprenden hidrógeno sulfurado:

$$Ba\,S + 2\,Cl\,H = Cl_2\,Ba + S\,H_2.$$

Son los *sulfhidratos* compuestos ternarios de azufre, hidrógeno y un metal, que parécense á los monosulfuros al ser atacados por los ácidos

$$Na\,S\,H + Cl\,H = Cl\,Na + S\,H_2$$

distinguiéndose en que aquéllos, al ser tratados por una sal (sulfato de zinc), desprenden hidrógeno sulfurado á la vez que se precipita el sulfuro zíncico de color blanco, mientras que los segundos sólo precipitan dicho sulfuro.

Los sulfuros se encuentran libres en la naturaleza, formando parte de las aguas sulfhídricas ó minerales de importancia. Pueden prepararse por la acción directa del metal con el azufre ó por este elemento con los óxidos metálicos y carbonatos. Resultan mono ó polisulfuros, según la cantidad de azufre y la temperatura á que se opere.

Con referencia á los sulfuros metálicos, en los que el metal es más ó menos electropositivo, son sólidos, de color variable, dependiendo éste alguna vez del modo de prepararlos. El sulfuro mercúrico, obtenido por precipitación, es negro, y preparado por vía seca, rojo. Los de plomo, plata, bismuto, oro, platino, etc., son negros; amarillos los de arsénico, cadmio, etc., blanco el de zinc y anaranjado el de antimonio, etcétera. Son solubles en el agua y alcohol los alcalinos y alcalino-térreos, y en general no tienen olor. Algunos funden bien por la acción del calor. Disueltos en las aguas pasan á la temperatura ordinaria por el oxígeno del aire á polisulfuros primero y á hiposulfitos después, con desprendimiento de hidrógeno sulfurado.

El hidrógeno los reduce por la acción del calor. El cloro y bromo dan cloruros y bromuros. El agua descompone algunos de ellos. Los metales se reemplazan mutuamente en los sulfuros, dando origen á sulfuros nuevos. El agua regia, y especialmente en caliente, ataca á todos los sulfuros.

Pueden reconocerse por la reacción con los ácidos. Los sulfuros solubles se caracterizan con el nitrato de plata que da un precipitado negro de sulfuro de este metal, y con el nitroprusiato sódico que origina la coloración violácea citada en el reconocimiento del súlfido hídrico. Calentados sobre un

trozo de carbón á la llama del soplete producen por oxidación del azufre gas sulfuroso, recognoscible por su olor y porque enrojece una tira de papel azul de tornasol humedecido. Los insolubles, mezclados con hidrato potásico sobre una cuchara de platino y calentados, dan sulfuro potásico soluble en agua.

Bisulfuro de hidrógeno.—$H_2 S_2 = 66,136$.—Fué descubierto por Scheele y se obtiene vertiendo una disolución de polisulfuro cálcico sobre otra diluída de ácido clorhídrico.

Es un líquido amarillo, de olor irritante, soluble en el éter y en el sulfuro de carbono. A la temperatura ordinaria se descompone lentamente en ácido sulfhídrico y azufre que se disuelve en el exceso de persulfuro, por lo cual aun no se conoce su verdadera composición, si bien se le da la fórmula $S_2 H^2$.

Acido selenhídrico.—$H_2 Se = 81,216$.—Fué descubierto por Berzelius. Se prepara tratando el seleniuro de hierro por el ácido sulfúrico ó clorhídrico diluídos. El gas desprendido se recoge en la cuba hidrargiro-neumática. Es más venenoso que el sulfhídrico, de olor repugnante y ataca á la mucosa de las narices y de los ojos, así como á los órganos respiratorios. Es más soluble en el agua que aquél. En contacto del aire arde con llama lívida. El cloro, bromo y yodo lo descomponen. Con las disoluciones metálicas forma precipitados de colores diversos.

Seleniuros.—Son cuerpos que se derivan de la sustitución del hidrógeno del ácido selenhídrico por los metales. Se preparan como los sulfuros. Son algunos solubles en el agua; éstos, por la acción del aire, se descomponen dejando el selenio libre:

$$\underset{\text{Seleniuro potásico}}{2\,K_2 Se} + 2\,H_2 O + O_2 = Se_2 + \underset{\text{Hidrato potásico}}{4\,K O H}.$$

Acido telurhídrico.—$H_2 Te = 129,616$.—Fué descubierto por Davy. Presenta las mayores analogías con los dos anteriores y carece de importancia. Se prepara descomponiendo el telururo de zinc con ácido clorhídrico. Es un gas incoloro, de mal olor y tóxico. Se disuelve en el agua. Es combustible y arde con llama azulada. Se disuelve en los álcalis, dando color rojo. A las disoluciones metálicas las precipita, formando telururos.

Telururos.—Se derivan al igual que los seleniuros y sulfuros, y se preparan por la acción del teluro sobre los meta-

les ó sobre los carbonatos alcalinos en presencia del carbón. Los alcalinos son solubles y muy oxidables.

COMBINACIONES QUE FORMAN LOS METALOIDES ANFÍGENOS CON LOS HALÓGENOS

Compuestos oxigenados del cloro y oxácidos del mismo metaloide[1]

Estos compuestos, que se forman con absorción de calor, son los siguientes:

Compuestos binarios		Oxácidos correspondientes	
Anhidrido hipocloroso.	Cl_2O	Acido hipocloroso.	$ClOH$
» cloroso. . .	Cl_2O_3	» cloroso. . .	ClO_2H
Peróxido de cloro. . .	$Cl_2O_4 = 2\,ClO_2$		
Anhidrido clórico. . .	Cl_2O_5	Acido clórico. . .	ClO_3H
» perclórico. .	Cl_2O_7	» perclórico. .	ClO_4H

La serie de los oxácidos se conoce completa; no así la de los compuestos binarios oxigenados. De ambas daremos una idea, ocupándonos de las especies más importantes.

Anhidrido hipocloroso.—$Cl_2O = 86{,}90$.—Se prepara por la acción del cloro seco sobre el óxido mercúrico amarillo obtenido por precipitación:

$$\underset{\text{Óxido mercúrico}}{HgO} + 2\,Cl_2 = \underset{\text{Cloruro mercúrico}}{Cl_2Hg} + Cl_2O.$$

El cloro se hace pasar por un tubo de vidrio enfriado, en el que se coloca el óxido mercúrico. El gas amarillo pardo que se desprende se recoge en un frasco por medio de un tubo que llega hasta el fondo ó en un matraz, rodeado todo él de una mezcla frigorífica. En este caso se obtiene líquido de color rojizo que hierve á — 20°, dando vapores de olor penetrante muy solubles en agua. Por el calor se descompone con explosión. Es de gran poder oxidante, siendo éste el carácter principal de los compuestos del grupo. Con el ácido clorhídrico se desprende cloro y con el agua se forma el ácido hipocloroso.

Acido hipocloroso.—$ClOH = 52{,}458$.—Se prepara

1 Del fluor no se conoce combinación alguna oxigenada.

agitando en un frasco lleno de cloro una papilla hecha con agua y óxido mercúrico amarillo, procurando que entre el aire alguna vez, ó también colocando en suspensión en el agua dicho óxido y haciendo pasar una corriente de cloro.

También se obtiene por la acción del cloro sobre ciertas sales, como el carbonato cálcico en suspensión en el agua:

$$C\,O_3\,Ca + H_2\,O + 2\,Cl_2 = Cl_2\,Ca + C\,O_2 + 2\,Cl\,O\,H$$

Es un cuerpo muy inestable y un agente poderoso de oxidación. La luz solar le descompone lentamente. Por sus propiedades desinfectantes y decolorantes tiene muchas aplicaciones en la industria. Oxida á muchos cuerpos, entre ellos al yodo, azufre, arsénico, etc.

Hipocloritos.—Son las sales que se derivan del ácido hipocloroso, sustituyendo su hidrógeno por los metales. Los de calcio, sodio y potasio son los más conocidos, á los cuales se les llama cloruros decolorantes.

Los hipocloritos se descomponen de modo semejante á como lo hace el ácido hipocloroso. Desprenden cloro por la acción del anhidrido carbónico y del ácido clorhídrico. Con el nitrato de plomo dan precipitado blanco que después pasa á amarillo, rojo y pardo al final, de bióxido de plomo. Con las sales manganosas producen un precipitado negro de bióxido de manganeso. El tornasol, el añil y otras substancias colorantes se decoloran por los hipocloritos. Son destruídos por el agua oxigenada, perdiendo oxígeno.

Anhidrido cloroso $Cl_2\,O_3$ y ***Acido cloroso*** $Cl\,O_2\,H$.—El primero se prepara por la acción del calor sobre una mezcla de clorato potásico, anhidrido arsenioso y ácido nítrico:

$$2\,Cl\,O_3\,K + As_2\,O_3 = 2\,As\,O_3\,K + Cl_2\,O_3.$$

Es un gas amarillo verdoso que se descompone por el calor con explosión. Se disuelve en el agua. Así preparado, se ha tenido por una mezcla de peróxido de cloro y cloro.

El ácido cloroso se cree existe en la disolución acuosa del anhidrido. Sus sales son bien conocidas.

Peróxido de cloro.—$Cl_2\,O_4 = 2\,Cl\,O_2$.—Se prepara por la acción del ácido sulfúrico sobre el clorato potásico:

$$3\,ClO_3K + 2\,SO_4H_2 = ClO_4K + 2\,SO_4HK + H_2O + 2\,ClO_2.$$

Es un gas amarillo verdoso que se descompone por el calor y la luz. Hierve á 10°, se solidifica á — 79° y se disuelve en el agua. Es muy oxidante y en contacto del azufre y otras substancias se descompone con explosión.

Acido clórico.—$ClO_3H = 84{,}458$.—Se debe su descubrimiento á Berthollet, y se obtiene tratando una disolución de clorato potásico por el ácido hidrofluosilícico, que produce hidrofluosilicato potásico insoluble y ácido clórico.

$$2\,ClO_3K + \underset{\text{Acido hidrofluosilicico}}{SiFl_6H_2} = \underset{\text{Hidrofluosilicato potásico}}{SiFl_6K_2} + 2\,ClO_3H$$

Es un gran oxidante. El azufre y el fósforo en contacto de este cuerpo se inflaman; por el hidrógeno sulfurado y el anhidrido sulfuroso se reduce; el ácido clorhídrico le descompone, haciendo lo propio, en general, las substancias orgánicas.

Cloratos.—Se derivan por la sustitución del hidrógeno del ácido clórico por los metales. Los más usados son los alcalinos y el que más el de potasio. Estos son explosivos; echados sobre las ascuas deflagran fuertemente.

Si se dejan caer por las paredes de una cápsula de porcelana que contenga una pequeña cantidad de un clorato unas gotas de ácido sulfúrico concentrado, se produce peróxido de cloro que se disuelve, coloreando el líquido de amarillo anaranjado. Con el ácido clorhídrico concentrado desprenden una mezcla de cloro y peróxido de este metaloide de color amarillo obscuro. Los cloratos se reducen en disolución neutra ó acética y en caliente por el polvo ó gris de zinc. Mezclados con cianuro potásico, carbón y otras substancias combustibles, detonan fuertemente por el choque ó por la acción del calor.

Acido perclórico.—$ClO_4H = 100{,}458$.—Se prepara tratando el clorato potásico por el ácido hidrofluosilícico y evaporando después el ácido clórico hasta que aparezcan humos espesos. En estas condiciones se introduce el líquido en una retorta y se recoge por destilación en recipiente adecuado el ácido perclórico formado.

Puro, es un líquido incoloro de 1,78 de densidad á la temperatura de 16°; muy soluble en el agua; á causa de su avidez por la humedad esparce humos densos en contacto del aire. Determina la combustión de la madera y el papel, produciendo explosión con el carbón. En solución diluída es de los compuestos oxigenados del cloro el más estable. Se usa como reactivo de las sales de potasio.

Percloratos.—Son las sales que forma este ácido por la sustitución de su hidrógeno por los metales. Se preparan por la acción del calor sobre los cloratos. A una elevada temperatura producen oxígeno y se transforman en cloruros. El ácido sulfúrico en caliente les descompone, desprendiendo humos blancos de ácido perclórico.

COMPUESTOS OXIGENADOS DEL BROMO Y DEL YODO

El *ácido hipobromoso* $BrOH$, presenta grandes analogías con el ácido hipocloroso. Se prepara en disolución acuosa, agitando bromo con óxido mercúrico en presencia del agua. Posee propiedades decolorantes muy enérgicas.

Los *hipobromitos*, se obtienen en condiciones semejantes á los hipocloritos, reemplazando el cloro por el bromo. Tienen propiedades oxidantes y decolorantes.

El *ácido brómico* BrO_3H se prepara por la acción del ácido sulfúrico sobre el bromato bárico. Tiene gran poder oxidante y decolorante. Por el calor se descompone en agua, bromo y oxígeno.

Los *bromatos* se preparan como los cloratos, sustituyendo el cloro por el bromo. Por el calor se transforman en bromuros.

El *ácido hipoyodoso* IOH no se conoce libre, pero se supone que se forma cuando el yodo actúa sobre una disolución diluída de hidrato potásico.

El *anhidrido yodoso* I_2O_3 resulta por la acción del ozono sobre el yodo. Es un polvo amarillo que da con el agua ácido yódico, separándose yodo.

El *anhidrido yódico* I_2O_5 se prepara por deshidratación del ácido yódico por la acción del calor. Es blanco, de aspecto cristalino; se disuelve en el agua con aumento de temperatura.

El *ácido yódico* IO_3H resulta en la oxidación del yodo por el cloro en presencia del agua:

$$I_2 + 6\,H_2O + 5\,Cl_2 = 10\,ClH + 2\,IO_3H.$$

También se obtiene oxidando el yodo con ácido nítrico fumante. Se evapora el producto á sequedad, haciendo cristalizar el residuo por medio del agua.

Es un cuerpo sólido; cristaliza en tablas exagonales, solubles en el agua y en el alcohol. Es muy oxidante. El calor le descompone en agua y anhidrido yódico, y á mayor temperatura se desenvuelve en yodo y oxígeno. El azufre, el fósforo y otras substancias son oxidadas, y en general los agentes reductores le descomponen. Se emplea como reactivo del gas sulfuroso.

Yodatos.—Son cuerpos de propiedades análogas á los cloratos y bromatos.

El *anhidrido peryódico* I_2O_7 se supone que existe en la masa de color blanco que resulta calentando el ácido peryódico á la temperatura de 160°. Dicho ácido se prepara tratando el peryodato de plomo por el ácido sulfúrico.

Se presenta en estado sólido cristalino, muy soluble en el agua; es oxidante enérgico. Por el hidrógeno sulfurado y otros cuerpos reductores se descompone.

Peryodatos.—Son cuerpos derivados unos, del ácido IO_4H; otros, del monohidrato $IO_4H, H_2O = IO_5H_3$, y algunos de la especie estudiada (IO_6H_5), los cuales se denominan peryodatos normales. Son poco solubles en el agua y descomponibles por el calor.

COMBINACIONES DE LOS ELEMENTOS HALÓGENOS CON EL AZUFRE

El azufre, el selenio y el teluro forman, con los elementos halógenos, combinaciones que en la mayor parte de los casos se verifican directamente. Las más importantes son:

El *protocloruro de azufre* Cl_2S_2, que se prepara por la acción del cloro seco sobre el azufre fundido. Es un líquido amarillo fumante al aire y de olor fuerte. Hierve á 139° y en contacto del agua se descompone. Es un buen disolvente del azufre y forma con él un líquido espeso, que juntamente con el sulfuro de carbono se emplea para vulcanizar el caucho.

El *bicloruro de azufre* Cl_2S y el *tetracloruro* Cl_4S se obtienen por la acción del cloro sobre el protocloruro, el primero en frío y el segundo con exceso de cloro y á la temperatura de — 22°.

El *bromuro de azufre* $Br_2 S_2$ se obtiene tratando el azufre por bromo en exceso; una corriente de gas carbónico priva al compuesto formado del bromo sobrante. En contacto del agua se descompone. Los *yoduros de azufre* bien conocidos son el proto y el exayoduro $I_2 S_2$ é $I_6 S$. Se prepara un yoduro de azufre que se aprovecha en medicina.

CAPITULO XIII

Anhidridos y oxácidos del azufre, selenio y teluro

Combinaciones del azufre con el oxígeno.—Los compuestos que forma el azufre con el oxígeno y sus oxácidos son los siguientes:

Compuestos binarios	Óxido.	Sesquióxido de azufre	S_2O_3
	Anhidridos.	Anhidrido sulfuroso	SO_2
		» sulfúrico	SO_3
		» persulfúrico	S_2O_7
Compuestos terná́rios — Serie sulfúrica		Acido hidrosulfuroso	SO_2H_2
		» sulfuroso	SO_3H_2
		» sulfúrico	SO_4H_2
		» disulfúrico	$S_2O_7H_2$
		» persulfúrico	SO_4H
Compuestos terná́rios — Serie thiónica		Acido dithionoso (hiposulfuroso)	$S_2O_3H_2$
		Acido dithiónico	$S_2O_6H_2$
		» trithiónico	$S_3O_6H_2$
		» tetrathiónico	$S_4O_6H_2$
		» pentathiónico	$S_5O_6H_2$

El *sesquióxido de azufre* resulta cuando se funde el anhidrido sulfúrico en contacto de pequeñas porciones de flor de azufre á la temperatura de 15°. Se obtiene una masa cristalina de color azulado fácilmente descomponible en azufre y gas sulfuroso.

Acido hidrosulfuroso.—SO_2H_2.—Fué advertida su presencia en las disoluciones del ácido sulfuroso y de los sulfitos, después de haber actuado sobre ellas el hidrógeno naciente; se forma, pues, por reducción de aquellos cuerpos. Su fórmula no está bien conocida. Sus disoluciones tienen un gran poder reductor. Se emplea para transformar el añil azul en blanco.

Hidrosulfitos.—Así se llaman las sales derivadas del ácido anterior. El de sodio se prepara poniendo el zinc en contacto

de una disolución concentrada y fría de sulfito ácido de sodio. El hidrosulfito sódico tiene aplicación en la industria por sus propiedades reductoras. Es decolorante.

ANHIDRIDO SULFUROSO

Sinonimia. Gas de las pajuelas, gas sulfuroso

Fórmula SO_2 Peso molecular = 64,06

Historia. Estado natural y formación.—Es un cuerpo conocido desde muy antiguo, habiendo sido estudiado por Libarius, Gay-Lussac y Berzelius. Se encuentra en los sitios donde se quema azufre ó sulfuros metálicos, como sucede en las fábricas de ácido sulfúrico que utilizan las piritas, y en las poblaciones donde se consume mucho carbón de piedra. También se forma siempre que ciertos óxidos se calientan con azufre.

Obtención.—1.° Descomponiendo por los ácidos los sulfitos ó bisulfitos. El ácido sulfúrico sobre una disolución concentrada de bisulfito de sodio, dará por consiguiente:

$$\underset{\text{Sulfito ácido de sodio}}{2\,SO_3HNa} + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2\,H_2O + 2\,SO_2.$$

2.° Reduciendo el ácido sulfúrico en caliente por los metales cobre ó mercurio, principalmente:

$$2\,SO_4H_2 + \underset{\text{Cobre}}{Cu} = \underset{\text{Sulfato cúprico}}{SO_4Cu} + 2\,H_2\underline{O} + SO_2$$

$$2\,SO_4H_2 + \underset{\text{Mercurio}}{Hg} = \underset{\text{Sulfato mercúrico}}{SO_4Hg} + 2\,H_2O + SO_2.$$

La operación se practica en un matraz provisto de un tubo de seguridad y de otro de desprendimiento que comunique con la cuba hidrargiro-neumática para recoger el gas en campanas.

3.° Reduciendo el ácido sulfúrico en caliente por ciertos metaloides, como el azufre y el carbón:

$$2\,SO_4H_2 + S = 3\,SO_2 + 2\,H_2O$$

$$2\,SO_4H_2 + C = 2\,SO_2 + CO_2 + 2\,H_2O.$$

La reducción del ácido sulfúrico por el azufre se emplea en la industria para obtener anhidrido sulfuroso líquido. También se prepara éste aprovechando el que se desprende en la tostación de las piritas.

Propiedades.—Es un gas incoloro, de olor picante; ataca á los órganos respiratorios. Es licuable á la presión ordinaria, pues basta el enfriamiento de la masa gaseosa á — 10°. En la práctica de la operación se dispone de un matraz (figura 31), donde se coloca el cobre en virutas ó el carbón en

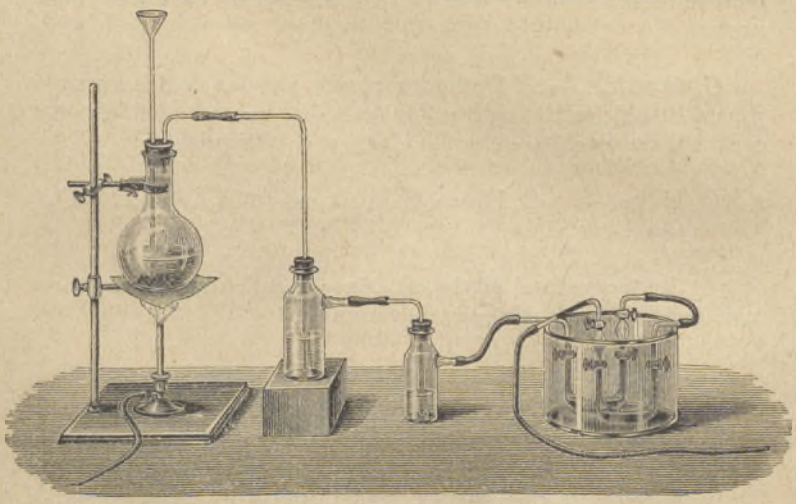


Fig. 31

trozos y el ácido sulfúrico, enlazado á unos frascos que contienen este último cuerpo para desecar el gas, los cuales se unen con unos tubos en U provistos de llaves y rodeados de una mezcla frigorífica. El anhidrido sulfuroso se produce calentando el matraz, y una vez que pasa por los frascos y se deseca llega á los tubos en U, donde se liquida. En los laboratorios se pone en comunicación con los frascos desecadores un serpentín de vidrio, enfriado por medio de una mezcla

frigorífica contenida en un frasco sin fondo é invertido, provisto de un tapón de corcho que cierra la base de la boca y por el cual sale la punta inferior del serpentín. El anhidrido sulfuroso que en éste se condensa, se recoge en unos tubos de ensayo (fig. 32) que se colocan dentro de una copa que contiene una mezcla frigorífica. Cuando el líquido llega á cierta altura, se sacan de la copa dichos tubos, á los que se les aplica el dardo del soplete con el fin de cerrarlos á la lámpara. Esta última operación debe hacerse rápidamente, pues el gas sulfuroso se evapora con suma facilidad.

En estado líquido es el anhidrido sulfuroso un disolvente de varias substancias orgánicas é inorgánicas. Es muy soluble en el agua.

El gas sulfuroso fórmase con desprendimiento de calor; apaga los cuerpos en combustión y posee un gran poder reductor. El oxígeno, en presencia del musgo de platino calentado, da con él anhidrido sulfúrico. El calor lo disocia, resultando algo de anhidrido sulfúrico. Por el hidrógeno y la acción de dicho agente se descompone en agua y azufre:

Fig. 32

$$SO_2 + 2H_2 = 2H_2O + S.$$

En presencia del agua, el hidrógeno naciente forma algo de hidrógeno sulfurado:

$$SO_3H_2 + 3H_2 = H_2S + 3H_2O.$$

El ácido nítrico fumante lo convierte en ácido sulfúrico con desprendimiento de vapores de peróxido de nitrógeno. La tendencia que posee el admitido ácido sulfuroso [1] á pasar á ácido sulfúrico, explica esta propiedad reductora. El cloro y el yodo verifican dicha transformación. Los ácidos clórico y yódico son reducidos, dejando el cloro y el yodo en libertad. El ácido arsénico se convierte en ácido arsenioso, y las sales férricas pasan á ferrosas. Decolora las disoluciones de permanganato potásico, haciendo lo propio con muchas materias vegetales y animales. Los colores de las flores desaparecen en atmósfera de este gas, recobrando su color por la acción de los ácidos diluídos ó pequeñas cantidades de amoníaco.

Reconocimiento y aplicaciones.—Se reconoce por la

1 La especie química SO_3H_2 que corresponde al ácido sulfuroso no existe, pero se admite su existencia en la disolución acuosa del anhidrido.

reacción que da con el bióxido de plomo, de color pardo obscuro, que lo convierte en sulfato blanco, y en presencia del agua, por precipitar en blanco con las sales de bario y por sus propiedades decolorantes y reductoras.

Las aplicaciones son muchas y muy importantes: se emplea en la fabricación del ácido sulfúrico, hielo, papel, azúcar, etcétera. Sirve para blanquear la lana, seda, paja, esponjas, plumas, etc. Se usa también como desinfectante y en medicina como antiséptico.

Sulfitos.—Proceden del ácido sulfuroso por sustitución total ó parcial del hidrógeno, y pueden ser neutros y ácidos. Son, en general, incoloros.

Por el ácido sulfúrico se descomponen con desprendimiento de gas sulfuroso, sin precipitar azufre. Introducidos en un aparato productor de hidrógeno, dan hidrógeno sulfurado. Con el cloruro bárico originan precipitado blanco de sulfito de bario, soluble en los ácidos. El nitrato argéntico da un precipitado blanco de sulfito de plata, soluble en el amoníaco y ácido nítrico. Decoloran las disoluciones de permanganato potásico.

Los sulfitos alcalinos se preparan por neutralización de los álcalis disueltos con anhidrido sulfuroso y los insolubles por doble descomposición.

ANHIDRIDO SULFÚRICO

Fórmula SO_3 Peso molecular = 80,06

Obtención.—Puede prepararse aprovechando la acción de los agentes catalíticos, como el musgo de platino, sobre el gas sulfuroso y el oxígeno.

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

Esta experiencia resulta muy vistosa en el aparato representado en la figura 33. En un gran globo de vidrio entran tres tubos: el *a* conduce el oxígeno seco, el *b* el anhidrido sulfuroso y el *c* da salida al exceso de ambos gases. Un poco de musgo de platino calentado en un mechero de Bunsen se introduce en el globo por la abertura *d* y provoca la combinación de aquellos gases, lo cual se pone de manifiesto por los humos blancos que se producen.

También puede obtenerse este cuerpo por descomposición del ácido disulfúrico y por destilación del sulfato ácido de

sodio. Por último, puede obtenerse también deshidratando el ácido correspondiente por el anhidrido fosfórico. Se forma ácido metafosfórico, como indica la ecuación siguiente:

$$S\,O_4\,H_2 + \underset{\text{Anhidrido fosfórico}}{Ph_2\,O_5} = S\,O_3 + \underset{\text{Acido metafosfórico}}{2\,Ph\,O_3\,H}.$$

Propiedades.—Es sólido, se presenta en cristales blancos, funde á 14°,8 y hierve á 46°,2. Es extraordinariamente

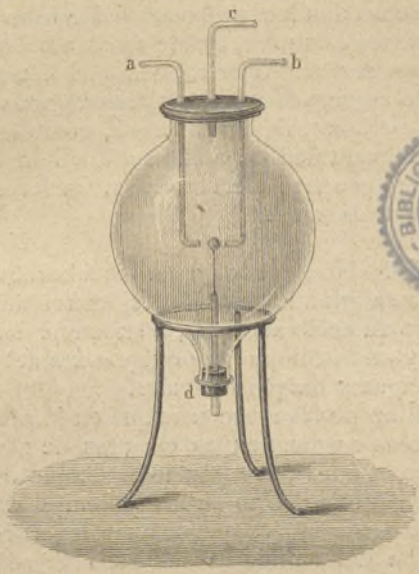


Fig. 33

ávido de humedad que toma del aire, dando humos densos ó del agua líquida, produciendo á su contacto un ruido semejante al que ocasiona el hierro al rojo. Forma con este líquido dos ácidos: el sulfúrico y el disulfúrico. El fósforo arde en atmósfera de anhidrido sulfúrico, combinándose con su oxígeno y dejando el azufre en libertad. El calor le descompone en anhidrido sulfuroso y oxígeno.

ACIDO SULFÚRICO

Sinonimia. Aceite de vitriolo, ácido sulfúrico inglés y monohidratado.

Fórmula SO_4H_2 Peso molecular = 98,076

Historia. Estado natural.—El ácido sulfúrico obtenido en un principio por destilación del vitriolo verde (sulfato ferroso) fué conocido por los alquimistas del siglo XIII, pero su descubrimiento se atribuye á Basilio Valentín (siglo XV).

Raras veces se encuentra en la naturaleza al estado libre. En las poblaciones donde él se fabrica ó donde se consume carbón de piedra rico en azufre, existe en la atmósfera. Libre se halla en algunos ríos de América, como el llamado Vinagre, y en el líquido segregado por las glándulas salivares de ciertos caracoles marinos. Algunas babosas, como la *Dolium Galea*, contiene tal cantidad de ácido sulfúrico en la saliva, que sobre el mármol produce efervescencia. En forma de sulfatos existe en el reino mineral.

Obtención.—No se prepara en los laboratorios, pero sí en la industria en grandes cantidades, convirtiendo el anhidrido sulfuroso en ácido sulfúrico, á expensas del oxígeno del ácido nítrico y otros compuestos oxigenados del nitrógeno en presencia del agua y oxígeno del aire.

El mecanismo de las reacciones que en la preparación del ácido sulfúrico se originan en las cámaras de plomo, es muy complejo, y no está bien averiguado el conjunto de los fenómenos que tienen lugar. Uno de los sistemas explicativos es el siguiente: El ácido nítrico que se hace llegar á dichas cámaras en presencia del anhidrido sulfuroso se reduce, produciéndose ácido sulfúrico con desprendimiento de peróxido de nitrógeno

$$SO_2 + 2\,NO_3H = SO_4H_2 + 2\,NO_2$$

que en contacto del agua se desdobla en ácido nítrico y ácido nitroso:

$$2\,NO_2 + H_2O = NO_3H + NO_2H.$$

Como el ácido nítrico sigue actuando del modo indicado, el ácido nitroso también oxida al gas sulfuroso, y el óxido nítrico (NO) que resulta de este último fenómeno, da con el

oxígeno peróxido de nitrógeno ó anhidrido nitroso, ambos transformables en los ácidos oxidantes citados, se deduce que una cantidad limitada de ácido nítrico debe ser suficiente para preparar todo el ácido sulfúrico que se quiera. En la práctica no ocurre esto, pues la parte mecánica de la fabricación presenta siempre algún lunar que contribuye á consumir constantemente una cierta cantidad de ácido nítrico.

Una de las mejores interpretaciones que hoy se admiten, dada á los fenómenos que en las cámaras de plomo deben ocurrir, es debida á Lunge y Winckler. Primero se supone que el ácido nítrico entra en reacción con el gas sulfuroso, dando sulfato ácido de nitroxilo:

$$SO_2 + NO_3H = SO_2 < \begin{matrix} OH \\ ONO \end{matrix}$$

Sulfato ácido de nitroxilo

el cual en presencia del agua se descompone, formando ácido sulfúrico y ácido nitroso:

$$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ ONO \end{matrix} + HOH = SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + NO\text{-}OH.$$

Acido nitroso

Finalmente, el ácido nitroso en presencia del oxígeno del aire origina con el gas sulfuroso el sulfato ácido de nitroxilo productor del ácido sulfúrico:

$$2\,NO\text{-}OH + 2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_2 < \begin{matrix} OH \\ ONO \end{matrix}$$

En apoyo de esta teoría se cita el hecho de haber observado que, cuando el agua está en defecto, se forman en las cámaras de plomo unos cristales que se suponen son de sulfato ácido de nitroxilo.

Con el aparato representado en la figura 34, se demuestra en los laboratorios la formación del ácido sulfúrico [1].

1 Consta dicho aparato de un gran matraz A provisto de un tapón con cinco orificios: en el matraz *a* se produce anhidrido sulfuroso por la acción del ácido sulfúrico sobre el mercurio ó el cobre; en el *b* se forma el óxido nítrico por medio del ácido nítrico y el cobre; el matraz *c* proporciona vapor de agua y el tubo *d* sirve para introducir el oxígeno procedente de un gasómetro ó para inyectar aire por medio de un fuelle. El quinto tubo *e* permite la salida á los gases sobrantes. El óxido nítrico, al encontrarse con el oxígeno, se convierte en vapores rojos de peróxido de nitrógeno, que forma con el agua los ácidos ni-

El aparato que indica la figura 35 es el que se utiliza para la fabricación (en las cámaras de plomo) de ácido sulfúrico, Para dar una idea del mismo, recorramos las diferentes partes de que se compone dicho aparato. El horno S produce el anhidrido sulfuroso necesario para la fabricación. En él se quema azufre ó tuestan ciertos sulfuros, como el de hierro, zinc, etcétera. Los gases cargados de anhidrido sulfuroso pasan, al salír del horno, por unas cámaras para que se depositen las materias sólidas y entren después por la base de la llamada torre de Glover. Dicha torre desempeña el doble papel de aparato concentrador y refrigerante. Como concentrador, aprovecha el calor desprendido para concentrar el ácido sul-

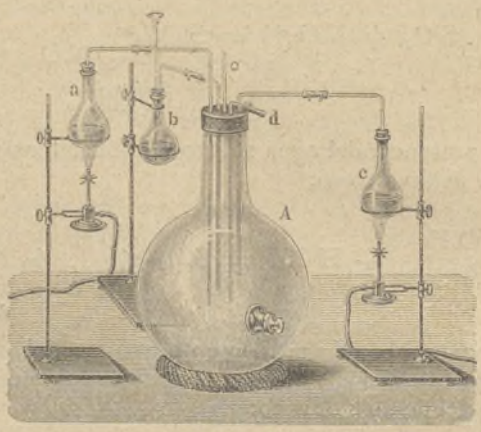


Fig. 34

fúrico que llega á la parte alta de la torre y cae en forma de lluvia, en tanto que el gas sulfuroso la recorre de abajo arriba; y como refrigerante, enfría el gas sulfuroso, que á unos 400° sale de los hornos, hasta la temperatura de 70°. Después de la torre de Glover pasan los gases á las llamadas cámaras de plomo A, B, C, que suelen tener una capacidad siempre grande, estando formadas por placas de plomo unidas y sostenidas por armaduras de madera. La duración del plomo de estas cámaras es variable con la buena marcha de la fabri-

trico y nitroso, los cuales, con el anhidrido sulfuroso, cumplen las reacciones expuestas. Al aumentar la cantidad de gas sulfuroso se ven desaparecer los vapores nitrosos, y si el agua disminuye se forman sobre las paredes del matraz A los cristales de las cámaras de plomo, los cuales dan ácido sulfúrico en cuanto llega suficiente cantidad de agua. Al poco tiempo se reune en el fondo el ácido sulfúrico formado, fácil de caracterizar.

cación y con las impurezas del metal; cuanto más puro, es más atacado por el ácido sulfúrico.

Los gases que salen de la última cámara pasan á otra torre llamada de Gay-Lussac, que es un aparato forrado interiormente con placas de plomo y relleno de trozos de cok, el cual

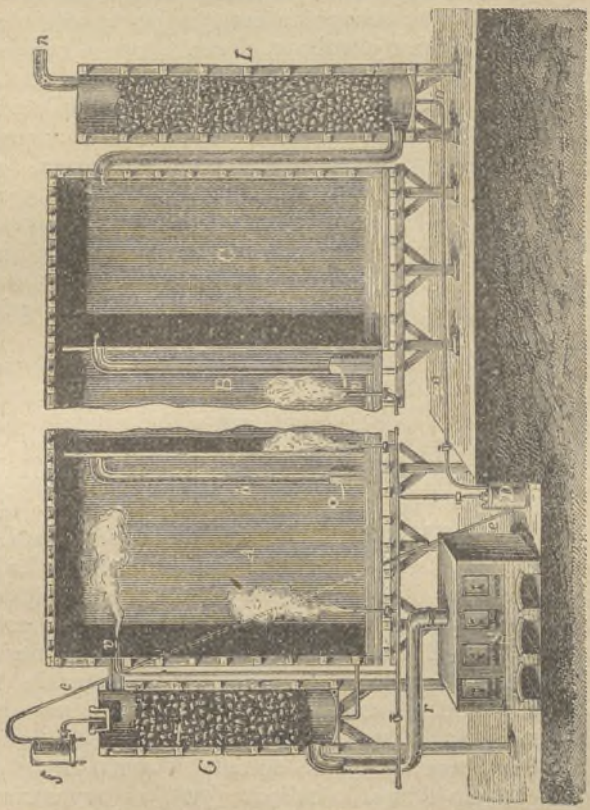


Fig. 35

sirve para aprovechar los vapores nitrosos sobrantes por su disolución en el ácido sulfúrico concentrado. La distribución uniforme de éste se consigue por varios sistemas. Citamos el de Lunge (fig. 36), que nosotros hemos visto, por su sencillez é importancia [1].

1 De la llave *a* pasa el líquido á una vasija A que lleva interiormente unas escotaduras para que comunique con una artesa B, más ancha y más baja, la cual tiene una serie de

Para dar idea en el laboratorio de la fabricación en todas sus partes, expondremos el aparato de Heumann (fig. 37). Los globos de vidrio C, D y E representan las cámaras de plomo; en el tubo A, que hace las veces de horno de tostación, se produce el gas sulfuroso por combustión del azufre colocado en una navecilla de porcelana; el vapor de agua que se obtiene en el matraz H llega á los globos de vidrio por los tubos *b*, *c* y *d*, se distribuye convenientemente por medio de pinzas y el exceso sale por el tubo *a*, el cual sirve á su vez para dar entrada al aire por medio de un aspirador G. En la primera cámara C se coloca una cápsula de vidrio con ácido nítrico fumante; dos probetas B y F representan, respectivamente, las torres de Glover y Gay-Lussac, y el ácido sulfúrico formado fluye por las paredes de los globos y va á parar por un tubo común á la primera torre.

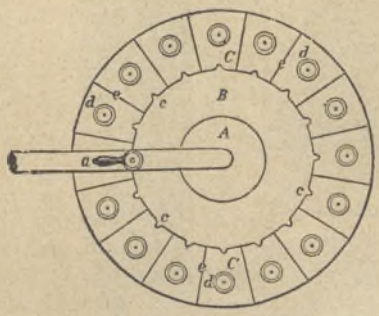


Fig. 36

El ácido sulfúrico cuando sale de las cámaras, sólo posee una riqueza de un 70 p. % de la especie química pura (de 52 á 55° Beaumé), y el que sale de la torre de Glover llega á unos 60°. La concentración hasta los 66° Beaumé se practica en la industria en aparatos construídos con lava, de platino ó de porcelana.

Purificación.—El ácido sulfúrico comercial contiene impurezas que proceden de los materiales y aparatos de fabricación. Para purificarlo se diluye en cuatro veces su volumen de agua, observándose un enturbiamiento por precipitación del sulfato de plomo; luego se somete á la acción del ácido sulfhídrico estando el líquido caliente (70°), en cuyas circunstancias se precipita el arsénico, selenio y plomo restante; finalmente, el precipitado sepárase por filtración y el líquido se destila después.

picos *c*, *c*, *c*, muy juntos entre sí y que derraman uniformemente el líquido tan pronto los alcanza el nivel de éste. Un recipiente C dividido en cámaras dotadas en su fondo de un tubo *d* cada una, provistos todos de cierre hidráulico y que van á parar á la parte alta de la torre de cok, rodea á la artesa. Los gases que entran por la base de aquélla son purificados de vapores nitrosos, saliendo los restantes por una chimenea. El ácido sulfúrico nitroso se hace llegar luego á la torre de Glover, donde por la mezcla con otro producto más débil suelta dichos gases, á la vez que vuelve á concentrarse, aprovechando el calor cedido por los gases sulfurosos.

La concentración se practica calentando la retorta que lo contiene por medio del hornillo de Lemercier (fig. 38), que consta de una doble regilla anular, en la que se colocan los

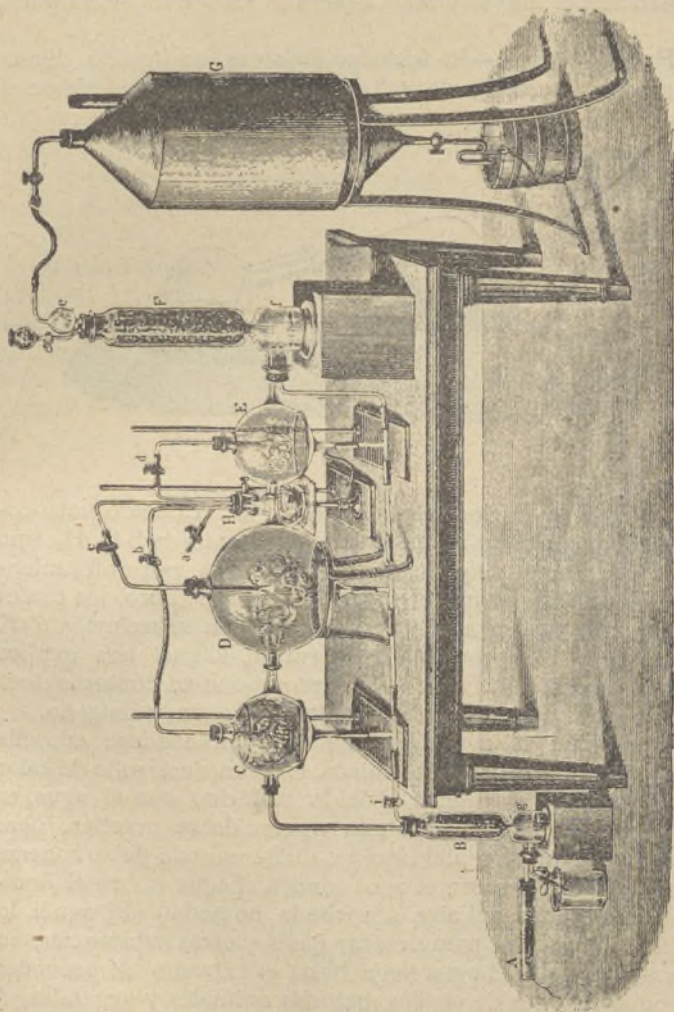


Fig. 37

trozos de carbón vegetal encendido, y una cúpula *d* que pone la retorta al abrigo del aire. Los vapores deben condensarse á lo largo de un tubo de un metro de longitud (no representado en la figura), cuya extremidad afilada se introduce en

el matraz receptor. Al empezar la destilación del ácido concentrado se ven correr por aquél las gotas de este cuerpo que resbalan hacia el matraz; entonces se cambia éste por un frasco perfectamente limpio y seco, donde se recoge el ácido puro.

Propiedades.—El ácido sulfúrico es un líquido denso, oleaginoso, incoloro, de 1,84 de densidad, que hierve á

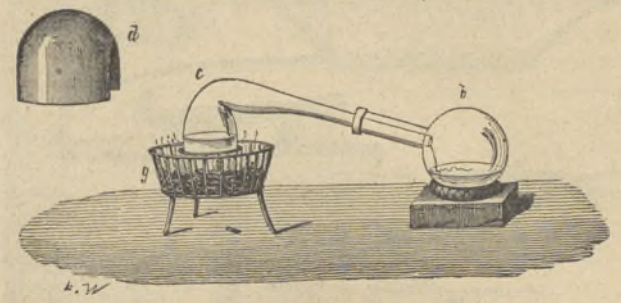


Fig. 38

338° y se congela por bajo de los — 30°. El ácido puro comercial concentrado nunca es la especie química SO_4H_2, sino que contiene una pequeña cantidad de agua; por enfriamiento se llegan á depositar cristales del cuerpo puro, los cuales funden á 10,5°, mas suelen permanecer en sobrefusión á 0°. Es un cuerpo de formación exotérmica, lo cual nos explica su gran estabilidad. El calor le descompone en contacto de la porcelana al rojo en anhidrido sulfuroso, agua y oxígeno.

Tiene para el agua gran avidez, combinándose con ella para formar hidratos exotérmicos. El gran desarrollo de calor que se produce al mezclar el ácido sulfúrico con el agua, es motivo de cuidado, cuando esta operación se practica, para evitar la proyección del líquido; dicha mezcla debe hacerse echando el ácido sobre el agua (nunca el agua sobre el líquido). En contacto del aire absorbe la humedad de aquél, lo cual hace que sirva para desecar gases y otras substancias. Su gran avidez por el agua llega hasta el extremo de provocar descomposiciones de ciertas materias animales y vegetales, á las que les quita el hidrógeno y oxígeno necesarios para formar aquel compuesto, ennegreciéndolas en pocos instantes.

La acción del hidrógeno y de los metaloides sobre el ácido sulfúrico es generalmente reductora, siendo la de los metales variable; unas veces obra como oxidante y otras des-

prende su hidrógeno y hasta ácido sulfhídrico, como cuando actúa sobre el zinc, hierro y otros cuerpos de esta índole.

Reconocimiento.—Por sus propiedades deshidratantes se le reconoce, evaporando hasta sequedad en baño maría con el líquido problema una disolución de azúcar; así queda en el recipiente calentado un residuo ó mancha negra de azúcar carbonizado. Con el nitrato ó cloruro bárico da un precipitado blanco. El acetato de plomo produce también precipitado blanco de sulfato de plomo, insoluble en el ácido nítrico diluído y soluble en el tartrato amónico amoniacal.

Aplicaciones.—Son muchos los usos á que se destina, pues con él se preparan los ácidos nítrico, clorhídrico, carbónico, etc.; en la industria del cloro, de los superfosfatos y de los sulfatos, en la preparación del papel pergamino, en el afino de metales preciosos y en otras muchas industrias también se emplea. En los laboratorios se utiliza como reactivo y para desecar gases y otras substancias. Se hace uso de él en medicina como cáustico.

Sulfatos.—Son sales derivadas del ácido sulfúrico y pueden resultar neutras, ácidas, básicas y dobles. Son la mayor parte solubles en el agua, á excepción de los sulfatos de bario, estroncio, plomo y calcio. Este último es algo soluble.

La acción del calor es variable, pues los alcalinos resisten la temperatura de fusión del hierro sin descomponerse, y otros se desdoblan con más facilidad de modo distinto.

Los sulfatos solubles con el cloruro y el nitrato báricos producen un precipitado blanco de sulfato bárico, insoluble en los ácidos clorhídrico y nítrico. El acetato de plomo precipita sulfato de plomo blanco, insoluble en los ácidos diluídos y muy soluble en el tartrato amónico amoniacal. Mezclados con carbón y carbonato sódico y calentados á la llama de reducción del soplete, se convierten en sulfuros solubles, que ennegrecen la plata en contacto de la humedad.

Anhidrido persulfúrico S_2O_7 y *ácido persulfúrico* SO_4H. —El anhidrido se forma siempre que se somete á la acción del oxígeno seco en un aparato de efluvios eléctricos el anhidrido sulfuroso ó el sulfúrico:

$$4\,SO_2 + 3\,O_2 = 2\,S_2O_7.$$

A 0° se presenta cristalino. Es muy soluble en el agua y tiene propiedades oxidantes.

El ácido persulfúrico se forma en la electrolisis del ácido sulfuroso y por la acción del agua oxigenada sobre el ácido sulfúrico concentrado. Es muy poco estable, pues pronto se descompone dando oxígeno.

Acido disulfúrico.—$S_2 O_7 H_2 = 178,136$.—Se prepara por destilación de una mezcla de sulfatos ferroso y férrico, obtenidos por oxidación al aire libre de los esquistos y pizarras piritosas humedecidas con agua. En la descomposición de los compuestos de hierro existe la pérdida que representa el anhidrido sulfuroso procedente de la destilación del sulfato ferroso, por lo cual convendrá que la mayor parte de este compuesto pase por oxidación á sal férrica:

$$\underset{\text{Sulfato ferroso}}{2\,SO_4Fe} = \underset{\text{Óxido férrico}}{Fe_2O_3} + SO_2 + SO_3$$

$$\underset{\text{Sulfato férrico}}{(SO_4)_3Fe_2} = Fe_2O_3 + SO_3$$

El residuo es de óxido férrico y tiene muchas aplicaciones.

Es un líquido oleoso, de color algo amarillo pardo; á la temperatura próxima de 0° se solidifica. Se descompone por el calor y forma sales que se llaman *disulfatos*. Se emplea para disolver el añil y en la preparación de materias colorantes.

Acido hiposulfuroso.—$S_2 O_3 H_2 = 114,136$.—No se conoce bien en estado libre. Según Fluckiger, se forma este ácido cuando se somete en tubos cerrados y calientes á la temperatura de 80° una disolución concentrada de ácido sulfuroso con azufre:

$$SO_3H_2 + S = S_2O_3H_2.$$

Hiposulfitos.—Son sales, en general, muy estables, que resultan formadas por el ácido hiposulfuroso. Los alcalinos son solubles é insolubles los de metales pesados. El hiposulfito sódico se prepara hirviendo con azufre una disolución de sulfito sódico. Los polisulfuros alcalinos ó alcalino-térreos oxidados en contacto del aire, dan hiposulfitos con separación de azufre. Sintéticamente resultan los alcalinos por la acción del yodo sobre una mezcla de sulfuro y sulfito alcalino.

Se diferencian de los sulfitos por la precipitación de azu-

tre que se produce tratados por el ácido clorhídrico ó sulfúrico. El cloruro bárico en las disoluciones concentradas origina un precipitado blanco, soluble en mucha agua. Con el acetato de plomo se obtiene igual precipitado, soluble en el ácido nítrico. Toman con el cloruro férrico color rojo-violeta, por formarse el hiposulfito férrico; si se calienta el líquido, dicho color desaparece pronto. Los hiposulfitos decoloran las disoluciones ácidas de permanganato potásico.

ÁCIDOS DE LA SERIE THIÓNICA

Acido dithiónico.—$S_2 O_6 H_2$.—Su preparación bajo la forma de sal manganosa se ha hecho pasando una corriente de gas sulfuroso sobre bióxido de manganeso en suspensión en el agua:

$$Mn O_2 + 2 S O_2 + 2 H_2 O = \underset{\text{Dithionato manganoso}}{S_2 O_6 Mn} + 2 H_2 O.$$

El *ácido trithiónico* $S_3 O_6 H_2$ se obtiene por descomposición de la sal potásica correspondiente por el ácido hidrofluosilícico.

El *ácido tetrathiónico* $S_4 O_6 H_2$ resulta por descomposición de la sal bárica por el ácido sulfúrico.

El *ácido pentathiónico* $S_5 O_6 H_2$ se forma por la acción del hidrógeno sulfurado sobre el gas sulfuroso. Es un cuerpo de sabor amargo que se descompone por el calor en ácido sulfúrico, gas sulfuroso é hidrógeno sulfurado.

Idea de los compuestos oxigenados del selenio y teluro; cloruros de thionilo y sulfurilo.—Las combinaciones oxigenadas del selenio, son:

El *anhidrido selenioso* $Se O_2$ se obtiene quemando selenio en el seno del oxígeno seco. El vapor obtenido se condensa en agujas blancas y brillantes. Se sublima sin fundirse á 325°.

El *ácido selenioso* $Se O_3 H_2$ se prepara oxidando el selenio por el ácido nítrico ó disolviendo el anhidrido selenioso en el agua. Es sólido y cristalizable. Con las bases forma los selenitos.

El *ácido selénico* $Se O_4 H_2$ puede obtenerse tratando por bromo el selenito de plata puesto en suspensión en el agua ó también por la acción del cloro sobre una disolución acuosa de ácido selenioso ó sobre el selenio en polvo é interpuesto en agua:

$$Se + 3\,Cl_2 + 4\,H_2O = SeO_4H_2 + 6\,ClH.$$

El *anhidrido teluroso* se obtiene quemando el teluro en el aire. Es sólido dimorfo, casi insoluble en el agua y fusible antes del rojo.

El *ácido teluroso* se forma por la acción oxidante del ácido nítrico concentrado sobre el teluro. Es insoluble en el agua.

El *anhidrido telúrico* se obtiene deshidratando por el calor el ácido telúrico. Es sólido, cristalino y de color anaranjado.

El *ácido telúrico* se forma descomponiendo el telurato de bario por el ácido sulfúrico diluído. Su disolución posee sabor metálico y enrojece el tornasol.

El *cloruro de thionilo* $SOCl_2$ se prepara haciendo pasar una corriente de anhidrido sulfuroso sobre el pentacloruro de fósforo:

$$SO_2 + \underset{\text{Pentacloruro de fósforo}}{PhCl_5} = \underset{\text{Oxicloruro de fósforo}}{PhOCl_3} + SOCl_2.$$

Es un líquido volátil de peso específico 1,7 que hierve á 78°.

El *cloruro de sulfurilo* SO_2Cl_2 se forma por la unión de volúmenes iguales de gas sulfuroso y de cloro seco bajo la influencia de la luz solar ó en presencia del ácido acético.

Es un líquido incoloro, fumante, que se descompone por el agua, dando los ácidos sulfúrico y clorhídrico.

CAPITULO XIV

Metaloides nitrogenoideos

Los cuerpos que en este grupo se comprenden, poseen la propiedad característica de combinarse un volumen de estos elementos, supuesto en estado gaseoso, con tres volúmenes de hidrógeno, formando cuerpos de propiedades básicas muy enérgicas en el amoníaco y débiles ó nulas en los demás. En estos compuestos hidrogenados puede reemplazarse el hidrógeno por restos carbonados, dando origen á especies químicas orgánicas muy interesantes. El nitrógeno presenta, con respecto al fósforo, arsénico y antimonio, algunas diferencias bastante acentuadas, mientras que entre estos tres pueden establecerse grandes analogías.

NITRÓGENO

Sinonimia. Ázoe, mofeta atmosférica, alcaligeno.

Peso atómico = 14,01 Peso molecular = 28,02

Historia. Estado natural.—Fué descubierto por Rutherford en 1762, distinguiéndole del anhidrido carbónico con el que se había confundido. Lavoissier le dió el nombre de *ázoe*, queriendo expresar que no servía para la vida. Por su intervención en los nitratos, de los que el más importante es el nitro, recibió el nombre de nitrógeno, que hoy es el más usado.

Abunda mucho en la naturaleza. Libre se encuentra en el aire atmosférico y en algunas aguas. Combinado forma gran número de nitratos; entra también en la constitución de los tegidos vegetales, y principalmente en los de los animales.

Obtención.—Se extrae del aire reteniendo el oxígeno y el anhidrido carbónico por medio de reactivos absorbentes.

Empleando el fósforo con tal fin, se practica en la cátedra

el siguiente experimento: En una pequeña cápsula (fig. 39) sujeta por un corcho que flote en la cuba hidroneumática, se pone un trocito de fósforo, el cual se quema en ambiente de aire, limitado por una campana de vidrio y la superficie libre del líquido, dando humos blancos que desaparecen por disolución en el agua. Al principio se dilata el aire por el calor producido en la combustión del fósforo, teniendo que sujetar la campana para que no se levante y caiga, y al final, conforme los humos se extinguen, el agua de la cuba penetra en el interior de aquélla, ocupando el espacio del oxígeno absorbido y restableciendo la presión. El nitrógeno así obtenido no resulta puro.

Fig. 39

También se obtiene, absorbiendo el oxígeno del aire por el cobre enrojecido. Como producto de la reacción resulta óxido cúprico negro:

$$\underset{\text{Cobre}}{2\,Cu} + O_2 = \underset{\text{Óxido cúprico}}{2\,CuO}.$$

El cobre se coloca en un tubo de vidrio envuelto en oropel, el cual se calienta fuertemente sobre una rejilla. La corriente de aire se dirige hacia él por medio de un gasómetro ó por desalojamiento del contenido en un frasco, y con el fin de que llegue seco y sin anhidrido carbónico, se le hace pasar por un tubo que contenga pómez sulfúrica y potasa cáustica. El nitrógeno sale del tubo empujado por sí mismo, pudiendo recogerlo en campanas sobre el puente de la cuba de agua.

Libre de las impurezas que lleva en el aire, puede obtenerse por el nitrito amónico que por la acción del calor desprende nitrógeno, y descomponiendo igualmente una mezcla de dicromato potásico y cloruro amónico. Los óxidos de nitrógeno dan este elemento en estado de pureza, en contacto del cobre al rojo. Este fenómeno es de gran utilidad práctica al realizar el análisis elemental.

Propiedades.—Es un gas incoloro, inodoro é insípido. Su densidad es 0,9714. Es algo soluble en el agua y más en el alcohol. Un litro de agua disuelve á 0° y presión ordinaria 20 c. c. de nitrógeno.

Se liquida á — 195° aproximadamente y se solidifica á

— 214°. No es combustible ni sirve para la respiración. Se combina con el boro por la acción del calor con desprendimiento de luz y calor, formando nitruro de boro. También se une al silicio. El litio y manganeso reaccionan á la temperatura del rojo, y con el oxígeno las descargas eléctricas producen peróxido de nitrógeno. Con una mezcla de carbón y barita al rojo forma cianuro de bario, y con el agua, mediante el efluvio eléctrico, origina nitrito y nitrato amónicos.

Sometido á una débil presión y bajo influencia de descargas eléctricas, experimenta una contracción que llega hasta el 8 ó el 10 % de su volumen.

Reconocimiento.—Puede caracterizarse, aparte de sus propiedades negativas, por su espectro complicado, el cual consta de bandas brillantes, principalmente en la región violeta. Mezclado con el oxígeno y por la acción de las chispas eléctricas, produce vapores nitrosos absorbibles por la potasa.

Aplicaciones.—Es muy importante por obrar en el aire atmosférico como moderador de la gran actividad del oxígeno y en la vida orgánica de un modo positivo, y buena prueba de ello es que los alimentos son tanto más nutritivos cuanto más nitrógeno contienen. El valor de ciertos abonos se aprecia por la cantidad existente de dicho elemento. Se usa en los laboratorios para llenar algunos aparatos de un gas inerte, con el fin de evitar la acción del oxígeno del aire. En medicina se utiliza en disolución acuosa (aguas azoadas) ó mezclado con el aire en inhalaciones, en ambos casos contra las enfermedades de los órganos respiratorios.

ARGÓN

Símbolo A ó Ar

Sinonimia. Ekázoe, ekanitrógeno.

Peso atómico = 39,9

Se encuentra en la atmósfera en cantidad que no llega al 1,4 p. %; en mayor proporción se halla disuelto en algunas aguas minerales.

Puede prepararse separando del aire el nitrógeno á la vez que el oxígeno por una serie de descargas eléctricas en presencia de un álcali, por el cual son dichos gases absorbidos

en combinación. También puede extraerse utilizando la acción absorbente del magnesio al rojo y del litio sobre el nitrógeno. Es un cuerpo gaseoso. Se liquida á muy baja temperatura (— 186°) y se solidifica á — 189°. Su solubilidad en el agua es aproximadamente doble de la que posee el nitrógeno. Su molécula es uniatómica y no se conocen combinaciones de este elemento.

Neon, kripton y *xenon.*—Sus símbolos y pesos atómicos respectivos, son: Ne = 20, Kr = 81,8, X = 128.—Son cuerpos gaseosos que existen en el aire en muy pequeña cantidad. Fueron descubiertos en los residuos de la evaporación del aire líquido; son análogos por su inactividad y se caracterizan por sus densidades y espectros respectivos. El segundo hierve á — 151°,7 y el tercero á — 109°,1. El kripton se conoce algo más en el aire que el xenon.

FÓSFORO

Símbolo P ó Ph

Peso atómico = 31 Peso molecular = 124

Historia. Estado natural.—Fué aislado por Brand en 1669, partiendo de la orina, y Scheele dió un procedimiento para obtenerlo de los huesos, que con algunas modificaciones todavía se usa. El nombre de fósforo se diriva del griego φως, luz y φοδος, portador.

Se encuentra en la naturaleza en forma de fosfato cálcico, dando lugar á minerales de bastante importancia; combinado con el hierro y aluminio, se halla el ácido fosfórico en otros compuestos naturales; en el reino vegetal y en el animal formando fosfatos, y como elemento orgánico interviene en la composición del cerebro y del tejido nervioso. En la sangre y en la orina existe también dicho cuerpo simple.

Obtención.—La obtención de este cuerpo es producto puramente industrial. La primera materia que se utiliza son los huesos, aprovechando también en algunos casos los fosfatos naturales.

Partiendo de los huesos.—Previamente desengrasados y desprovistos de la materia gelatígena, se someten á la acción del calor en un horno de cuba, triturando y tamizando el residuo hasta llegar al llamado polvo ó ceniza de huesos. Así preparado éste, se trata por ácido sulfúrico y vapor de agua en vasijas de madera forradas interiormente de plomo, con lo cual

se produce viva efervescencia por la descomposición del carbonato cálcico; al mismo tiempo se transforma el orthofosfato tricálcico insoluble en monocálcico soluble que pasa en la disolución. También se forma sulfato cálcico que se precipita en su mayor parte. La reacción últimamente citada es:

$$\underset{\text{Fosfato tricálcico}}{(Ph\,O_4)_2\,Ca_3} + 2\,S\,O_4\,H_2 = \underset{\text{Sulfato cálcico}}{2\,S\,O_4\,Ca} + \underset{\text{Fosfato monocálcico}}{(Ph\,O_4)_2\,Ca\,H_4}.$$

Decantado el líquido claro y evaporado en calderas á propósito se sigue precipitando el sulfato cálcico, el cual se aisla del resto de la masa por filtración hasta que la disolución adquiera consistencia de jarabe. Entonces se añade una cuarta parte de su peso de carbón de madera ó de cok, calentando hasta el rojo débil para que el orthofosfato monocálcico se convierta en metafosfato:

$$(Ph\,O_4)_2\,Ca\,H_4 - 2\,H_2\,O = \underset{\text{Metafosfato cálcico}}{(Ph\,O_3)_2\,Ca}.$$

Al verificarse esta operación se desprende anhidrido sulfuroso, procedente de la reducción del ácido sulfúrico por el carbono, obteniéndose una mezcla negra de este elemento y metafosfato, la cual se calienta al rojo blanco en retortas de barro refractario, colocadas en un horno de galera que comunican con vasijas de cobre donde se recoge el fósforo. La reacción entre el metafosfato y el carbón, es:

$$3\,(Ph\,O_3)_2\,Ca + 10\,C = (Ph\,O_4)_2\,Ca_3 + \underset{\text{Óxido de carbono}}{10\,C\,O} + Ph_4.$$

Partiendo de los fosfatos naturales.—Para aprovechar éstos se necesitan elevadísimas temperaturas, que se consiguen por medio del horno eléctrico. Dichos cuerpos, mezclados con arena (anhidrido silícico) y carbón de cok pulverizado, producen aquel cuerpo simple.

$$2\,(Ph\,O_4)_2\,Ca_3 + 6\,Si\,O_2 + 10\,C = 6\,Si\,O_3\,Ca + \\ + 10\,C\,O + Ph_4.$$

Una vez cerrado el circuito del horno, los vapores de fósforo empiezan á desprenderse, dirigiéndose á una vasija de cobre que contiene agua caliente, y luego á otra con agua fría. El horno puede funcionar de un modo continuo, pues á

medida que se va destilando el fósforo se cuela la escoria fácilmente fusible, cargando la mezcla por la parte alta.

Purificación del fósforo.—El obtenido partiendo de los huesos se purifica destilándolo en retortas de hierro y en atmósfera conveniente. Para conseguir su blanqueo se decanta la cantidad de agua que permita la seguridad del elemento, y se añade un 4 p. $^0/_0$ del peso de fósforo bruto de dicromato potásico y después una cantidad igual de ácido sulfúrico. El fósforo se conserva debajo del agua y al abrigo de la luz.

Propiedades.—*Fósforo ordinario.*—Es sólido, blanco, incoloro y semitransparente, translúcido y amarillo si le ha dado mucho la luz; su densidad es 1,83. Tiene olor aliáceo debido al ozono y ácido fosforoso que se producen en contacto del aire (Schonbein). Funde debajo del agua á 44°,2 y hierve á 290°. Es insoluble en el agua y poco en el alcohol y éter. Se disuelve en el cloruro de azufre y clórido fosforoso y mejor en el sulfuro de carbono; abandonada la disolución en este último disolvente á la evaporación espontánea, pero lenta, cristaliza.

El fósforo se combina con incandescencia con el cloro, bromo y yodo, desarrollándose gran cantidad de calor; con la intervención de este agente se une á la mayor parte de los cuerpos simples. Luce en la obscuridad en contacto del aire por la oxidación lenta que sufre. Cuando se halla muy dividido se inflama espontáneamente. A temperaturas inferiores á 60° se oxida con formación de anhidrido fosforoso y desprendimiento de calor suficiente para inflamarlo, si la irradiación de esta forma de la energía se entorpece ó se impide de algún modo. A más de 60° se inflama en contacto del aire, produciendo una llama deslumbradora y humos blancos. Por su facilidad para arder no se debe manejar fuera del agua, pues el roce ú otra causa da origen en muchos casos á que se produzca calor bastante para su inflamación. A causa de la gran avidez que presenta para el oxígeno, tiene un gran poder reductor. Con los hidratos alcalinos y disoluciones de cal y de barita reacciona, dando, según la temperatura que se aplique, hipofosfitos ó fosfatos. Descompone á muchos óxidos y sales y reduce las sales de plata, oro y platino.

El fósforo ordinario presenta propiedades tóxicas muy enérgicas.

Fósforo rojo ó amorfo.—Fué descubierto por Kopp en 1844. Se produce lentamente por la acción de la luz.

Para transformar el fósforo ordinario en amorfo se calienta aquél durante algún tiempo á 240°, fuera del contacto del aire y del agua. Un aparato muy usado es el representado en la figura 40, que consta de una vasija de porcelana *g*, donde se coloca el fósforo bien desecado. Este depósito se introduce en un baño de arena *e f*, calentado por el intermedio de otra vasija metálica *b*, y todo el aparato se cierra con una tapa *m* sujeta por un tornillo. Cargada la vasija *g* se empieza á calentar gradualmente, con lo cual el aire que en ella se encuentra, algo de humedad que siempre existe y el hidrógeno fosforado que se forma, salen juntos por el tubo encorvado *i*, provisto de una llave *k* hacia la caldera *n*, que contiene agua y un poco de mercurio. Cuando dicho desprendimiento cesa, se cierra la llave *k* y se sigue calentando hasta conseguir la transformación del fósforo ordinario en rojo. Este cambio es reversible y por lo tanto limitado por el fenómeno inverso.

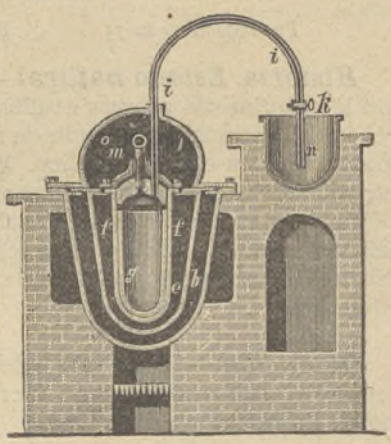


Fig. 40

Es de color rojo obscuro, de una densidad superior á la del ordinario é igual á 1,94, insoluble en el sulfuro de carbono y fusible á 250°. Puede cristalizar á 500° en tubo privado de aire. No fosforece en la obscuridad, ni se quema por frotamiento, ni se inflama hasta que la temperatura se eleva á 260°. Con el cloro, bromo y yodo no da reacciones tan violentas como el ordinario, y lo mismo sucede con el ácido nítrico y otros cuerpos. No es atacado por las disoluciones alcalinas débiles, ni es venenoso.

Aplicaciones.—En los laboratorios se emplea para absorber el oxígeno y en la obtención de algún compuesto fosforado. La industria lo produce en bastante cantidad y en su mayor parte se destina á la fabricación de cerillas. Para evitar los peligros de incendio y envenenamiento, se ha propuesto la sustitución del fósforo ordinario por el rojo. En

medicina se emplea en pequeñas cantidades como agente osteógeno.

ARSÉNICO

Sinonimia. Kobolt.

Peso atómico = 75 Peso molecular = 300

Historia. Estado natural.—De los escritos que dejaron los alquimistas griegos resulta que conocían la extracción del ácido arsenioso, partiendo de los sulfuros de arsénico, así como á éste en estado metálico. Schœder lo obtuvo en 1694 por reducción del anhidrido arsenioso por el carbón.

Es poco común en estado nativo, siendo más frecuente hallarlo unido al azufre y principalmente al hierro, níquel y cobalto. También hay indicios de arsénico en algunas aguas minerales.

Obtención.—Se prepara calentando fuera del contacto del aire el sulfoarseniuro de hierro y en presencia de este metal. La reacción es:

$$\underset{\text{Sulfoarseniuro de hierro}}{4\,SAs\,Fe} = \underset{\text{Sulfuro ferroso}}{4\,SFe} + As_4.$$

El mineral mezclado con hierro fundido se coloca en retortas de barro refractario puestas en un horno de galera en comunicación con unos tubos de hierro donde se sublima el arsénico, el cual se purifica sublimándole de nuevo mezclado con carbón en retortas refractarias. Puede también extraerse del anhidrido arsenioso mezclado con carbón, calentando en retortas de gres:

$$\underset{\text{Anhidrido arsenioso}}{2\,As_2O_3} + 6\,C = 6\,CO + As_4.$$

Propiedades.—Es un cuerpo sólido, de color gris, aspecto metálico y frágil. Es insoluble en agua y demás disolventes neutros, de densidad 5,7. Por el calor se volatiliza á 400° sin fundirse, tomando estado líquido á 480° si se coloca en un tubo de vidrio cerrado é introducido dentro de otro de hierro. Enfriando rápidamente el vapor de arsénico, se producen cristales amarillos muy sensibles á la acción de la luz. En contacto del aire húmedo pierde su brillo metálico, oxi-

dándose; con agua de cloro lo vuelve á recuperar. Calentado en el seno del aire ó del oxígeno arde con llama lívida, desprendiendo humos blancos de anhidrido arsenioso. Si se aplica el calor en atmósfera de oxígeno á baja presión, se hace fosforescente antes de inflamarse. Muy dividido se inflama espontáneamente en contacto del cloro. Se combina por adición con el azufre y los metales. En caliente reduce al ácido sulfúrico concentrado, y con el ácido nítrico se oxida.

Reconocimiento.—Se reconoce porque calentado en un tubo de vidrio se volatiliza sin fundirse, condensándose su vapor en la parte fría de aquél. Puesto sobre un carbón y aplicando el dardo de oxidación del soplete, se producen los humos blancos de olor aliáceo. Tratado con ácido nítrico concentrado y evaporando hasta sequedad queda como residuo ácido arsénico, caracterizable por el precipitado rojo que forma con el nitrato de plata.

Aplicaciones.—Se utiliza en la fabricación de los perdigones de caza, para destruir algunos insectos y para producir la luz denominada *fuego indio*, la cual se emplea como señales de triangulación en los trabajos topográficos.

ANTIMONIO

Símbolo Sb

Sinonimia. Régulo de antimonio.

Peso atómico = 120,2 Peso molecular = 290

Historia. Estado natural.—Se atribuye su descubrimiento á Basilio Valentín en el siglo XV.

Existe nativo, pero principalmente combinado con el azufre, formando el sulfuro llamado estibina. También se halla en estado de óxido (valentinita y cervantita).

Obtención.—Puede extraerse por la acción del hierro sobre el sulfuro de antimonio:

$$2\,Sb_2S_3 + 3\,Fe_2 = 6\,FeS + 2\,Sb_2.$$

El antimonio suele extraerse del sulfuro, despojando á éste de su ganga por fusión. La operación se hace en unos

crisoles, como el *b* (fig. 41), cuyo fondo lleva muchos agujeros; dicho crisol descansa en otro más pequeño *c*, envuelto con arena caliente.

El sulfuro de antimonio ya purificado *(antimonio crudo ó en agujas)* se pulveriza y tuesta en contacto del aire, con lo cual se transforma en una mezcla de sesquióxido y antimonia-

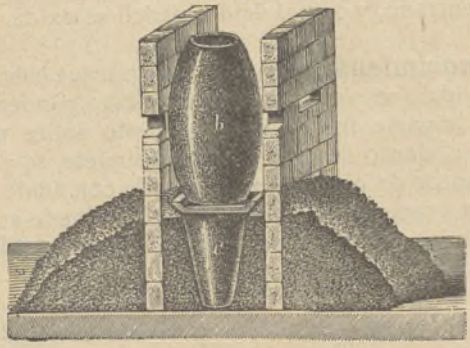


Fig. 41

to antimónico con desprendimiento de gas sulfuroso y de unos humos formados por anhidrido arsenioso, procedente de la tostación del sulfuro de arsénico y por óxido de antimonio que se volatiliza, los cuales se condensan en unas cámaras. El producto de la tostación se funde mezclado con crémor tártaro ó carbón y carbonato sódico, obteniéndose un botón de antimonio (régulo) que suele contener impurezas. Para purificarle se funde varias veces con una mezcla de carbonato sódico y nitro.

Por electrolisis de una disolución de sulfuro antimónico en sulfuro sódico se deposita el antimonio en el polo negativo.

En el laboratorio se prepara reduciendo el oxicloruro de antimonio con cianuro potásico.

Propiedades.—Es un cuerpo sólido, de color blanco azulado, de aspecto metálico y estructura laminosa y cristalina; es frágil, funde á 430° aproximadamente y hierve al rojo blanco. Su peso específico en estado sólido es 6,71. Fundido, cristaliza en romboedros por enfriamiento. Es mal conductor del calor y la electricidad. En una atmósfera de cloro se inflama espontáneamente; el bromo y el yodo también le ata-

can y con los metales forma aleaciones. A la temperatura ordinaria no se oxida en atmósfera de aire, pero si se calienta se combina con el oxígeno, sobre todo si llega á fundirse; en este caso arde dando abundantes humos blancos de óxido de antimonio. Esta experiencia puede practicarse en un crisol vertiendo el antimonio fundido sobre una superficie plana, observándose que los glóbulos metalóidicos se mueven en dirección rectilínea, quemándose con luz muy viva y dejando huella por donde pasan. El agua no le altera, pero en vapor á elevada temperatura le ataca. Los ácidos clorhídrico y sulfúrico reaccionan con él difícilmente: el primero, desprendiendo hidrógeno, y el segundo si está concentrado y caliente, dando anhidrido sulfuroso. Por el ácido nítrico concentrado se forma un polvo blanco insoluble de anhidrido antimónico. El agua regia lo disuelve. Cuando está fundido, absorbe el hidrógeno y el óxido de carbono.

Reconocimiento.—Tratado por el ácido nítrico y evaporando á sequedad el producto, se añade una gota de nitrato argéntico, con lo cual se produce con el residuo de la evaporación una mancha negra en presencia de los vapores de amoníaco. Preparado el cloruro antimónico y añadiendo agua se disocia, formándose un precipitado blanco.

Aplicaciones.—Por su dureza se emplea para preparar varias aleaciones, entre ellas la utilizada en la obtención de los caracteres de imprenta. El llamado *negro de antimonio*, que es este cuerpo en polvo muy fino, se ha usado para dar aspecto de bronce á las estatuas de yeso. En farmacia sirve el antimonio purificado para preparar varios compuestos de uso medicinal.

CAPÍTULO XV

Compuestos hidrogenados y halogenados del nitrógeno, fósforo y antimonio

COMBINACIONES DEL NITRÓGENO CON EL HIDRÓGENO

Las que se admiten, unas reales y otras hipotéticas, son las siguientes:

Imida (hipotética).	NH
Amida íd.	NH_2
Hidracina.	N_2H_4
Amoníaco..	NH_3
Amonio (hipotético).	NH_4
Acido nitrhídrico.	N_3H

De los compuestos conocidos la *hidracina* y el *ácido nitrhídrico* fueron descubiertos por Curtius. El primero se prepara tratando el sulfato de hidracina por la sosa ó el hidróxido bárico. Es líquido y soluble en el agua. Posee propiedades antisépticas.

El ácido nitrhídrico se obtiene por la doble descomposición entre el trinitruro de sodio y el ácido sulfúrico diluído. Es un gas de olor malísimo, soluble en mucha agua. Disuelve á varios metales. Es endotérmico y muy explosivo.

AMONÍACO

Sinonimia. Álcali volátil.

Fórmula = NH_3 Peso molecular = 17,034

Historia.—Los compuestos amoniacales son conocidos desde muy antiguo. Dioscórides hizo mención del cloruro amónico en el siglo I de nuestra era. Priestley, en 1774, obtuvo el amoníaco en estado gaseoso, y más tarde Scheele y

otros le estudiaron, determinando Berthollet su composición por primera vez.

Estado natural y formación.—Se encuentra en la atmósfera en pequeña cantidad; las aguas de lluvia y las telúricas, algunas veces, llevan compuestos amoniacales. Combinado con el ácido clorhídrico formando la sal amoníaco, suele acompañar á la sal común. Se encuentra también combinado en las emanaciones volcánicas, en los jugos de las plantas y en los líquidos animales. En lugares donde se verifica la putrefacción de las substancias orgánicas nitrogenadas, se desprende amoníaco.

El nitrógeno, mezclado con el hidrógeno, se unen en pequeña cantidad por la acción de las chispas eléctricas, dando amoníaco. También resulta este compuesto cuando se reducen por el hidrógeno en presencia del musgo de platino las combinaciones oxigenadas del nitrógeno y en especial el ácido nítrico. Descomponiendo los nitruros de los metales alcalinotérreos y la cianamida de calcio por el agua, y en la destilación de la hulla juntamente con el gas del alumbrado, se obtiene amoníaco.

Obtención.—Se prepara en los laboratorios, descomponiendo por la cal el cloruro amónico:

$$\underset{\text{Cloruro amónico}}{2\,ClNH_4} + \underset{\text{Óxido de calcio}}{CaO} = H_2O + \underset{\text{Cloruro cálcico}}{Cl_2Ca} + \underset{\text{Amoniaco}}{2\,NH_3}$$

La operación se practica del modo siguiente. Se colocan en un matraz A (fig. 42) una mezcla de partes iguales de cloruro amónico y cal viva, ambos cuerpos en polvo, acabando de llenar casi el matraz con pedacitos de cal viva; por la acción del calor se desprende amoníaco, el cual se recoge en la cuba hidrargiro-neumática si se quiere obtener en estado gaseoso. Interponiendo entre el matraz y la cuba de mercurio una campana B con pedazos de cal viva ó de hidrato sódico fundido, resulta el amoníaco completamente seco.

Para la obtención del amoníaco gaseoso se recurre á desalojarle de sus disoluciones acuosas, calentándolas en presencia de un poco de cal. El amoníaco, menos soluble en caliente que en frío, se desprende.

Las muchas aplicaciones de este compuesto son causa de que la industria lo obtenga en grandes cantidades. Las materias fecales líquidas, ciertos desperdicios orgánicos (pieles,

cueros, cuernos, etc.), el jugo de la remolacha, los vapores nitrosos de la fabricación del ácido sulfúrico y otros materiales, son medios que se utilizan para la obtención industrial del amoníaco generalmente bajo la forma de sulfato amónico,

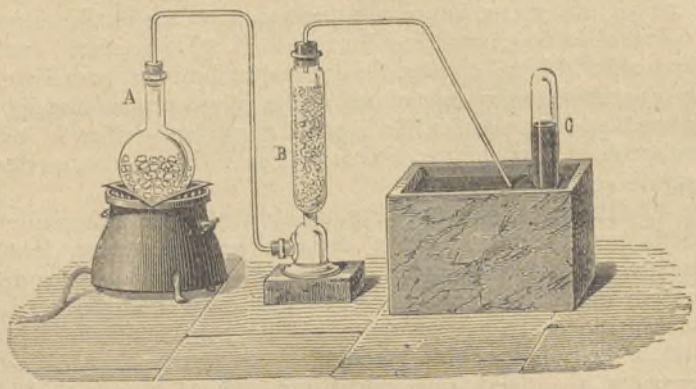


Fig. 42

cuya sal, ó se emplea como abono, ó se transforma con los álcalis fijos en amoníaco.

El que expende el comercio es impuro; de color amarillento, contiene además carbonato amónico, hierro, alúmina, cal y las impurezas del agua que lo ha disuelto. En el aparato de Woulf ya conocido (pág. 104, fig. 20) se obtiene puro en disolución acuosa.[1]

Propiedades.—Es un cuerpo gaseoso de olor penetrante que excita el lagrimeo; su densidad es 0,5894. A la temperatura de — 40° se liquida. En estado líquido posee una densidad igual á 0,73, se solidifica á — 75° y hierve á — 33,5°. Es muy soluble en el agua, con desprendimiento de calor y aumento de volumen en el líquido. También se disuelve en el alcohol metílico, así como en el éter. No sirve para avivar los cuerpos en combustión; antes bien, los apaga. Arde con el oxígeno.

Se descompone al rojo vivo en los elementos de que está formado; por la chispa eléctrica también es descompuesto. Obra como reductor. Con el cloro forma cloruro amónico y

1 En la disolución del NH_3 en el agua hay un descenso en la densidad del líquido, por cuya razón los codillos aductores deberán introducirse hasta cerca del fondo de los frascos de saturación.

nitrógeno; un exceso de cloro determina la formación del cloruro de nitrógeno, compuesto explosivo. El bromo reacciona de una manera semejante. Con el yodo y el amoníaco disuelto se forma un cuerpo sólido negruzco y muy explosivo cuando está seco. Con el carbón y temperatura del rojo da cianuro amónico é hidrógeno:

$$2\,NH_3 + C = N \equiv C\text{-}NH_4 + H_2.$$

La disolución acuosa de amoníaco posee reacción alcalina, capaz de volver azul el papel rojo de tornasol. Presenta gran tendencia á ser absorbido por varios cloruros, formando sales dobles amoniacales. Alguno de estos compuestos tiene importancia como reactivo. Mediante el calor originan algunos metales y compuestos orgánicos especies por sustitución (aminas) de gran importancia en química orgánica.

Composición.—La composición volumétrica del amoníaco se determina llenando de cloro un tubo largo, provisto cerca de su extremidad de una llave de vidrio sobre la cual termina aquél en forma de vaso cilíndrico, á cuya boca se adapta un codillo por medio de un corcho. Colocado en el vasito un poco de amoníaco en disolución acuosa se abre la llave con cuidado, dejando caer la mayor parte y no todo para evitar entre el aire. El cloro reacciona con el álcali volátil, formando cloruro amónico; al cabo de algún tiempo la reacción puede darse por terminada. Estando dividido el tubo en tres partes iguales por medio de dos anillos de caucho, y restableciendo la presión del interior por medio de agua acidulada que se hace entrar de modo conveniente, puede notarse que el volumen ocupado por el gas no absorbido (nitrógeno) alcanza la tercera parte del tubo. De aquí se deduce que, como el cloro y el hidrógeno se unen en volúmenes iguales, las tres divisiones del tubo llenas de cloro habrán necesitado una cantidad igual de hidrógeno, y como éste procede de la descomposición del amoníaco que dejó libre un volumen de nitrógeno, la proporción volumétrica que guardan en aquel compuesto los elementos que lo forman, es de uno de nitrógeno por tres de hidrógeno.

Reconocimiento.—El amoníaco puede caracterizarse por su olor y alcalinidad en presencia del agua y también por los humos blancos que produce con los ácidos clorhídrico y acético. Con las sales mercuriosas y mercúricas da precipitados negros y blancos, respectivamente. También puede re-

conocerse porque con el reactivo de Nessler[1] forma un compuesto insoluble pardo rojizo.

Aplicaciones.—En los laboratorios se usa como reactivo. La industria lo emplea en tintes, desgrasado, etc., así como para fabricar hielo artificial. Como abono tiene gran aplicación. El amoníaco es importante en medicina.

Hidroxilamina.—$NH_3O = 33{,}034$.—Esta combinación, aunque oxigenada, debe estudiarse al lado del amoníaco por los caracteres básicos que presenta en disolución y poderse considerar derivada de él.

Obtención.—Se prepara al estado de clorhidrato por la acción del hidrógeno naciente, producido con estaño y ácido clorhídrico, sobre el óxido nítrico:

$$2\,NO + 3\,H_2 = 2\,NH_3O$$

El clorhidrato de hidroxilamina que resulta se halla mezclado con los cloruros de amonio y estaño. Este último se precipita al estado de sulfuro con una corriente de gas sulfhídrico; evaporada la disolución, el residuo se trata por alcohol que disuelve el cloruro amónico. Tratado el clorhidrato por el ácido sulfúrico se convierte en sulfato, y éste, en presencia del agua de barita, deja libre la hidroxilamina que queda en disolución.

Propiedades.—Se presenta en masas cristalinas formando agujas blancas y delicuescentes. Funde á 33° y es más densa que el agua. En este líquido se disuelve mucho, teniendo sus disoluciones propiedades alcalinas. Su carácter químico es reductor. El permanganato potásico es decolorado por sus disoluciones; precipita la plata de sus sales y los compuestos cúpricos alcalinos son, en caliente, reducidos con depósito del óxido cuproso de color rojo. A pesar de esto, se reduce la hidroxilamina con facilidad dando amoníaco.

1 Se prepara disolviendo 2 grs. de yoduro potásico en 5 c. c. de agua; esta disolución se trata por yoduro mercúrico en caliente, hasta que una parte del polvo rojo quede sin disolver. Después de enfriada se diluye con 20 c. c. de agua, se filtra y á 20 c. c. del líquido filtrado se añaden 30 c. c. de lejía potásica de concentración media. El verdadero reactivo presenta un ligero matiz amarillento.

COMBINACIONES DEL FÓSFORO, ARSÉNICO Y ANTIMONIO CON EL HIDRÓGENO

Hidrógeno fosforado	gaseoso.	$Ph\ H_3$
» »	líquido.	$Ph_2\ H_4$
» »	sólido.	$Ph_4\ H_2$
» arsenical	gaseoso.	$As\ H_3$
» »	sólido.	$As_2\ H_3$
» antimoniado	gaseoso.	$Sb\ H_3$

Las más importantes de estas combinaciones, son: la fosfamina ($Ph\ H_3$), arsenamina ($As\ H_3$) y el antimoniuro de hidrógeno ($Sb\ H_3$), las cuales presentan analogías con el amoníaco. El hidrógeno fosforado líquido corresponde á la hidracina, y los demás no tienen representante en la serie de los compuestos hidrogenados del nitrógeno.

FOSFAMINA

Sinonimia. Fosfuro de hidrógeno gaseoso, hidrógeno fosforado gaseoso.

Fórmula $Ph\ H_3$ Peso molecular = 34,024

Historia. Estado natural.—Fué descubierto por Gengembre en 1783 y caracterizado por inflamarse espontáneamente en el aire. Más tarde se obtuvo sin esta propiedad.

Según unos, se encuentra libre en la naturaleza como resultado de la putrefacción de las substancias fosforadas existentes donde se acumulan restos de animales, si bien ninguna prueba positiva existe de este aserto.

Obtención.—Se obtiene haciendo hervir fósforo con una masa clara de cal ó con potasa. Empleando la cal se mezcla dicha masa con pedacitos de fósforo en cantidad aproximadamente igual á la décima parte de la cal, y junto todo se coloca en un matraz que se acaba de llenar con cal apagada. La fosfamina así obtenida va acompañada de hidrógeno fosforado líquido y de hidrógeno.

Para evitar el peligro que ofrece la existencia del aire en el interior del matraz, se dispone el aparato (fig. 43), en el que reaccionan la potasa y el fósforo, de modo que el aire es despedido por una corriente de hidrógeno. El matraz se calienta en baño de arena, y el gas es conducido por un tubo acodillado á una vasija con agua, donde se inflama al ponerse en contacto con el aire.

Para obtener puro el hidrógeno fosforado gaseoso se recurre á la reacción que se verifica entre el yoduro de fosfonio, correspondiente al yoduro de amonio, y la potasa:

$$\underset{\text{Yoduro de fosfonio}}{I\,Ph\,H_4} + K\,O\,H = I\,K + H_2O + Ph\,H_3.$$

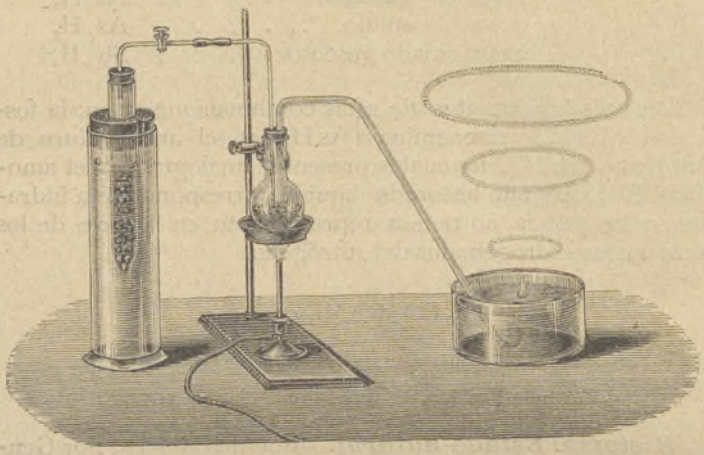


Fig. 43

Descomponiendo el ácido hipofosforoso ó el ácido fosforoso por el calor, resulta la fosfamina no inflamable espontáneamente.

Propiedades.—Es un gas incoloro, de olor aliáceo, poco soluble en el agua y en el alcohol; tiene una densidad de 1,19 y se liquida á la presión de 30 atmósferas. Se descompone en sus elementos por el calor y la electricidad, siendo absorbido por varios cloruros, entre ellos el cloruro cuproso en disolución clorhídrica, formándose un cuerpo de fórmula

$$Ph\,H_3\,Cl\,Cu,$$

disociable por el calor.

El hidrógeno fosforado se hace espontáneamente inflamable en contacto del fosfuro líquido. Ciertas substancias como el alcohol, éter, etc., descomponen á éste, evitando se inflame aquél espontáneamente [1]. Su gran combustibilidad le hace ex-

1 Igual resultado se obtiene dejando el fosfuro gaseoso impuro en contacto del mercurio, pues se descompone el hidrógeno fosforado líquido con depósito de un polvo amarillo de fosfuro sólido. Este fenómeno sirvió para descubrir este último.

traordinariamente reductor. Las sales de cobre, plata, oro y otros metales son reducidas por este gas. Con el ácido yodhídrico se une en volúmenes iguales formando el yoduro de fosfonio. Tiene la fosfamina caracteres débilmente básicos, análogos al amoníaco. El fosfuro gaseoso deja sustituir su hidrógeno por radicales alcohólicos, formando compuestos orgánicos que se denominan *fosfinas*, análogos á las aminas.

Reconocimiento.—Se reconoce por las reacciones reductoras que le caracterizan, y porque es absorbido por el sulfato de cobre con depósito de fosfuro de este metal.

Hidrógeno fosforado líquido.—$Ph_2 H_4 = 66,032$.—Se prepara haciendo pasar por un tubo rodeado de hielo y sal común una mezcla de aquel cuerpo y fosfuro gaseoso, la cual se obtiene calentando fosfuro cálcico y agua á la temperatura de 40° en un frasco sumergido en este líquido que comunica con el tubo enfriado y una copa con agua. Por otro tubo se echan los pedacitos del compuetto cálcico. Es imprescindible el desalojamiento del aire primero para evitar la descomposición del producto obtenido.

Propiedades.—Es un líquido incoloro, insoluble en el agua, soluble en alcohol y éter, muy inestable é inflamable. Por la acción de la luz, en la misma obscuridad y en contacto de los ácidos se descompone en hidrógeno fosforado gaseoso y sólido. En presencia del aire se inflama.

Hidrógeno fosforado sólido.—$Ph_4 H_2 = 126,016$.—Es un polvo amarillo, coposo, que á la luz se vuelve rojo, inodoro si está puro y con débil olor á fósforo en caso contrario. Es insoluble en agua y alcohol, inflamable á 160° y también en contacto del ácido nítrico fumante. Los agentes de oxidación le descomponen rápidamente, á veces con explosión.

Fosfuros.—Son las combinaciones del fósforo con los metales. Tienen aspecto metálico, son quebradizos, se descomponen los alcalinos y alcalino-térreos en presencia del agua y por el calor se oxidan en contacto del aire. Tienen pocas aplicaciones. Se pueden considerar derivados del tipo hidrógeno fosforado gaseoso ó del fosfuro líquido.

Arsenamina.—$As H_3 = 78,024$.—Se produce cuando actúa el hidrógeno naciente sobre los compuestos oxigenados de arsénico. Más puro se obtiene tratando el arseniuro de zinc por el ácido sulfúrico diluído ó por el clorhídrico:

$$\underset{\text{Arseniuro de zinc}}{As_2Zn_3} + 3\,SO_4H_2 = \underset{\text{Sulfato de zinc}}{3\,SO_4Zn} + \underset{\text{Arsenamina}}{2\,AsH_3}$$

$$As_2Zn_3 + 6\,ClH = \underset{\text{Cloruro de zinc}}{3\,Cl_2Zn} + 2\,AsH_3.$$

Los arseniuros alcalinos y alcalino-térreos también lo producen cuando reaccionan con el agua.

Propiedades.—Es un gas incoloro, de olor aliáceo y muy tóxico. Posee una densidad de 2,7, se liquida á — 40° y se solidifica á — 119°. Es de formación endotérmica y por tanto fácilmente descomponible por el calor y agentes químicos. Arde con llama lívida, formándose agua y anhidrido arsenioso. Quemado con poco oxígeno ó descompuesto por el calor en sus elementos hidrógeno y arsénico, se deposita este último en parte, formando una mancha negra brillante. La descomposición por el calor se practica haciéndole pasar por un tubo de vidrio calentado al rojo incipiente, á fin de que se deposite el arsénico libre en las paredes frías del tubo. Se combina con el cloro con gran energía dando cloruro de arsénico y ácido clorhídrico, y con las disoluciones metálicas reacciona formando arseniuros.

El *arseniuro de hidrógeno sólido* (As_2H_2) no tiene importancia. Se forma en la descomposición del arseniuro potásico por el agua. Es de color pardo, insoluble en este líquido y descomponible en sus elementos por el calor. Es un reductor enérgico.

Arseniuros.—Son las combinaciones de arsénico y metal. Se derivan del hidrógeno arsenical gaseoso y algunos del arseniuro de hidrógeno sólido. Se producen por la unión directa de sus elementos ó por reducción de los arseniatos con carbón al rojo. Los alcalinos se descomponen por el agua.

Antimoniuro de hidrógeno.—SbH_3 = 123,224.—Se produce cuando un compuesto oxigenado de antimonio en disolución ácida se reduce por el hidrógeno naciente ó cuando los antimoniuros metálicos se descomponen por los ácidos:

$$\underset{\text{Óxido de antimonio}}{Sb_2O_3} + 6\,H_2 = 3\,H_2O + \underset{\text{Antimonio de hidrógeno}}{2\,SbH_3}$$

$$\underset{\text{Antimoniuro de zinc}}{Sb_2Zn_3} + 6\,ClH = 3\,Cl_2Zn + 2\,SbH_3.$$

Propiedades.—Es gaseoso, de olor nauseabundo y muy explosivo. Arde con llama pálida, desprendiendo humos blancos de sesquióxido de antimonio. Descomponiéndole por el calor se deposita el antimonio en forma especular con caracteres diferenciales bien marcados, que se aprovechan para distinguir el antimonio del arsénico obtenido en estas circunstancias. Posee propiedades reductoras.

Antimoniuros.—Resultan de la unión del antimonio con los metales, considerándose como verdaderas aleaciones. Los alcalinos son muy oxidables y se descomponen por el agua.

COMBINACIONES DE LOS ELEMENTOS DE ESTE GRUPO CON LOS HALÓGENOS

Tricloruro de nitrógeno ó tricloramida.—$N Cl_3$ = 120,36.—Puede considerarse este compuestó derivado del amoníaco por la sustitución del hidrógeno por el cloro. Se prepara haciendo pasar una corriente de cloro por una disolución no muy saturada de cloruro amónico ó de sulfato amónico. La reacción con el cloruro amónico es:

$$Cl N H_4 + 3 Cl_2 = 4 HCl + N Cl_3.$$

Es un líquido de color amarillento, oleoso y muy volátil; sus vapores son irritantes y tienen olor muy fuerte. Su peso específico es 1,7, hierve á 71° y antes de los 100° se descompone con explosión. Es un gran clorurante de las materias orgánicas. Por el ácido clorhídrico concentrado se descompone y con el amoníaco forma ácido clorhídrico y nitrógeno. Por la acción de la luz ó en presencia de ciertos cuerpos se descompone sin producir detonaciones.

Yoduro de nitrógeno ó diyodoamida.—$N H I_2$.—Resulta derivado del amoníaco por la sustitución parcial del hidrógeno por el yodo. Se prepara agitando suavemente en un mortero yodo pulverizado con una disolución de amoníaco durante diez ó quince minutos. Después se echa sobre un filtro de papel, se lava con agua destilada, terminando el lavado con alcohol para disolver el yodo libre. El producto extendido sobre papel de filtro se seca al aire. Es sólido; detona el menor rozamiento cuando está seco. Por el choque ó por el calor se descompone violentamente. Con el ácido clorhídrico se desdobla sin explosión.

Tricloruro de fósforo.—$Ph\,Cl_3 = 137{,}35$.—*Clórido fosforoso.*—Se prepara haciendo llegar una corriente de cloro seco á una retorta tubulada que contiene pedacitos de fósforo después de haber desalojado el aire del aparato por una corriente de gas carbónico. El fósforo se combina con el cloro en frío, pero se debe calentar, y es conveniente que aquél esté en exceso para que no se forme el pentacloruro ó clórido fosforico. El tricloruro que se obtiene sale de la retorta, condensándose en un refrigerante formado por un matraz rodeado de agua fría. Es líquido, incoloro, de olor fuerte, muy volátil, que produce humos en contacto del aire. Disuelve al fósforo. Tiene tendencia á combinarse con el oxígeno para formar el oxicloruro. Su reacción principal es la que da con el agua en frío, con formación de los ácidos clorhídrico y fosforoso:

$$Ph\,Cl_3 + 3\,H_2O = Ph\,O_3H_3 + 3\,Cl\,H.$$

Es en muchos casos un cuerpo reductor.

Pentacloruro de fósforo.—$Ph\,Cl_5 = 208{,}25$.—*Clórido fosfórico.*—Se prepara por la acción del cloro en exceso sobre el fósforo, y mejor sobre el tricloruro de fósforo previamente preparado.

Es sólido, cristalino, amarillento y muy volátil. A los 148° destila produciendo vapores muy irritantes, incoloros al principio y amarillo verdosos cuando la temperatura se eleva. Su reacción principal es con el agua, en las formas siguientes:

$$Ph\,Cl_5 + H_2O = 2\,Cl\,H + Ph\,O\,Cl_3$$

$$Ph\,Cl_5 + 4\,H_2O = Ph\,O_4H_3 + 5\,Cl\,H.$$

En química orgánica tiene grandes aplicaciones.

Oxicloruro de fósforo.—$Ph\,O\,Cl_3 = 153{,}35$.—*Cloruro de fosforilo.*—Se obtiene por la acción del agua sobre el pentacloruro de fósforo, ó haciendo reaccionar este cuerpo con ciertos ácidos. Es un cuerpo líquido, fumante al aire, que hierve á 110°. En contacto de los ácidos orgánicos y sus sales resultan cloruros de radicales ácidos. Se emplea para obtener anhidridos de ácidos orgánicos.

Combinaciones del fósforo con el bromo y el yodo.—Los compuestos del fósforo con el bromo, son: el *tribromuro* $Ph\,Br_3$ y el *pentabromuro* $Ph\,Br_5$. Se preparan ha-

ciendo reaccionar los elementos componentes, estando disueltos en sulfuro de carbono. Después se evapora el producto. El primero es líquido y el segundo sólido.

Los compuestos de fósforo y yodo, son: el *biyoduro* $Ph_2 I_4$, el *triyoduro* $Ph I_3$ y el *pentayoduro* $Ph I_5$, los cuales se obtienen disolviendo los cuerpos simples en las proporciones que indican las fórmulas respectivas, en sulfuro de carbono y evaporando después. El triyoduro de fósforo se une al ácido yodhídrico para formar el yoduro de fosfonio.

Tricloruro de arsénico.—$As Cl_3 = 181,35$.—*Clórido arsenioso.*—Se prepara por la acción del cloro seco sobre el arsénico ligeramente calentado en una retorta tubulada, de donde se destila á un recipiente enfriado. Es un líquido incoloro, oleoso, que hierve á 134°. Es un veneno violento. En contacto del aire da humos blancos y con el agua forma un oxicloruro hidratado de arsénico ó anhidrido arsenioso y ácido clorhídrico.

El bromo forma con el arsénico el *bromuro* correspondiente, sólido, cristalino, delicuescente y, como el anterior, muy venenoso. Se obtiene añadiendo arsénico en polvo á una disolución de bromo en sulfuro de carbono.

Yoduros de arsénico.—Se conocen dos: el *triyoduro* $As I_3$ y el *pentayoduro* $As I_5$. El primero se prepara del mismo modo que el tribromuro de arsénico. Cristaliza en láminas de color rojo; el agua le descompone y es muy venenoso. El pentayoduro de fósforo se obtiene fundiendo una mezcla de yodo y arsénico en proporciones convenientes. Es cristalino, de color rojo, alterable al aire y descomponible en yodo y triyoduro de arsénico.

Tricloruro de antimonio.—$Sb Cl_3 = 226,55$.—*Clórido antimonioso.*—Se prepara aprovechando los residuos de la obtención del gas sulfhídrico por el ácido clorhídrico y la estibina, sometiéndolos á destilación fraccionada. Es un cuerpo sólido, cristalino, muy cáustico y delicuescente. Con una pequeña cantidad de agua se disuelve, sobre todo en presencia del ácido clorhídrico, pero con mayor cantidad se disocia, precipitándose oxicloruro de antimonio y quedando en el líquido ácido clorhídrico que impide la descomposición de una parte del compuesto primitivo. En medicina se usa como cáustico, en los laboratorios como reactivo y en la industria para el pavonado del hierro.

Pentacloruro de antimonio.—$Sb\ Cl_5 = 297,45$.—*Clórido antimónico.*—Se obtiene haciendo llegar una corriente de cloro seco en exceso sobre antimonio caliente ó sobre el tricloruro enfriado. Es un líquido incoloro ó ligeramente amarillo y humeante. En contacto de una pequeña cantidad de agua forma un hidrato cristalino; si el agua abunda se disocia formándose oxicloruro, y si está hirviendo se originan varios ácidos antimónicos. Por el calor se descompone. En química orgánica puede desempeñar el mismo papel que el pentacloruro de fósforo.

El *tribromuro* $Sb\ Br_3$ y el *triyoduro* $Sb\ I_3$ se preparan como los compuestos semejantes de arsénico. Por el agua proporcionan un oxibromuro y un oxiyoduro, respeetivamente.

CAPITULO XVI

Óxidos, anhidridos y oxácidos que forma el nitrógeno

Compuestos binarios	Óxido nitroso ó anhidrido hiponitroso.	N_2O	
	Óxido nítrico.	$N_2O_2 = 2NO$	
	Anhidrido nitroso. . . .	N_2O_3	
	Peróxido de nitrógeno. .	$N_2O_4 = 2NO_2$	
	Anhidrido nítrico. . . .	N_2O_5	
	Anhidrido pernítrico. . .	$N_2O_6 = 2NO_3$	
Compuestos ternarios	Acido hiponitroso.	$N_2O_2H_2 = 2NOH$	
	Acido nitroso. . .	$N_2O_4H_2 = 2NO_2H$	
	Acido nítrico. . .	$N_2O_6H_2 = 2NO_3H$	

ÓXIDO NITROSO

Sinonimia. Protóxido de nitrógeno, gas hilarante.

Fórmula N_2O Peso molecular = 44,02

Historia.—Fué descubierto por Priestley en 1772 y más tarde estudiado por Berthollet y Davy.

Obtención.—Se produce por reducción de los compuestos oxigenados del nitrógeno, como los ácidos nítrico y nitroso, el óxido nítrico, etc. Mejor aún puede obtenerse descomponiendo moderadamente por el calor el nitrato amónico.

$$NO_3NH_4 = 2H_2O + N_2O.$$

La operación se verifica en un matraz ó retorta donde se coloca el nitrato amónico previamente desecado, el cual se calienta suavemente para que funda primero y se descomponga después. El fenómeno químico no debe apurarse hasta consumir todo el nitrato; si la masa se calienta demasiado al óxido nitroso acompañan el óxido nítrico y el nitrógeno.

Propiedades.—Es un cuerpo gaseoso, incoloro, de sa-

bor ligeramente azucarado. Su densidad es 1,527. Se liquida fácilmente; á 0° y presion de 30 atmósferas se obtiene líquido, el cual hierve á — 87° y se solidifica á — 115°. Es soluble en el agua y en el alcohol. Según algunos, produce la risa cuando se respira. El calor y la electricidad le descomponen en sus elementos; en su descomposición se desprende calor por ser de formación endotérmica. Es oxidante. El azufre, fósforo y carbón previamente inflamados arden en atmósfera de óxido nitroso. Mezclado con el hidrógeno forma mezclas detonantes. Algunos metales se oxidan violentamente en este compuesto gaseoso, con formación de los óxidos correspondientes. Por estas propiedades pudiera confundirse con el oxígeno, pero se le diferencia porque mezclado con óxido nítrico no da humos rojos de peróxido de nitrógeno y sí el oxígeno.

Aplicaciones.—Se usa como anestésico en operaciones quirúrgicas de poca duración. En los laboratorios sirve para obtener bajas temperaturas. En ambos casos se aprovecha en estado líquido.

Acido hiponitroso.—$N_2 O_2 H_2$ ó $N O H = 62{,}036$.—Las sales de este ácido (hiponitritos) se preparan reduciendo los nitratos y nitritos. El hiponitrito potásico resulta cuando se reduce el nitrito correspondiente por la amalgama de sodio:

$$2\,N O_2 K + 2\,H_2 = 2\,H_2 O + 2\,N O K \text{ ó } N_2 O_2 K_2.$$

Preparado el hiponitrito potásico ó el sódico se llega, por el método indicado, al ácido hiponitroso, convirtiendo cualquiera de dichas sales alcalinas en hiponitrito argéntico descomponible por el ácido clorhídrico en disolución etérea, dando cloruro de plata y ácido hiponitroso libre. Por evaporación del éter resultan laminitas blancas inestables que detonan con facilidad.

El óxido nitroso no forma con el agua el ácido hiponitroso. Puede considerarse como un compuesto diazoico.

ÓXIDO NÍTRICO

Sinonimia. Bióxido de nitrógeno, nitroxilo.

Fórmula $N O$ Peso molecular = 30,01

Historia y obtención.—Fué descubierto por Hales hacia el año 1720 y estudiado por Priestley, Davy y Gay-Lussac.

Se forma en la reducción parcial del ácido nítrico bajo la influencia de ciertos metales y otros cuerpos fácilmente oxidables. Para obtenerle se aprovecha la desoxidación que experimenta el ácido nítrico diluído cuando actúa sobre el cobre, teniendo lugar á la temperatura ordinaria y en un frasco de los usados en la preparación del hidrógeno. La reacción es:

$$8\,NO_3H + \underset{\text{Cobre}}{3\,Cu} = \underset{\text{Nitrato de cobre}}{3\,(NO_3)_2Cu} + 4\,H_2O + 2\,NO$$

la cual debe verificarse en dos fases: en la primera, parte del ácido nítrico deja su hidrógeno por el metal para formar nitrato de cobre, y el hidrógeno, una vez libre, reduce en la segunda fase el resto del ácido, dando agua y óxido nítrico.

Puede obtenerse puro echando ácido sulfúrico gota á gota sobre una mezcla de yoduro potásico y nitrito sódico.

Propiedades.—Es un gas incoloro, de olor y sabor desconocidos, porque se altera en contacto del aire, difícil de liquidar, poco soluble en el agua y más en el alcohol. Su densidad es 1,039. El calor lo descompone. Obra unas veces como oxidante y otras como reductor. Tiene la propiedad notable de combinarse instantáneamente con el oxígeno del aire para dar lugar á un gas rojo, que es el peróxido de nitrógeno. Las disoluciones de sales ferrosas lo absorben coloreándose de pardo. Reduce el ácido nítrico, tomando color pardo ó azul verdoso, según su concentración. Con el cloro y bromo se combina directamente dando el cloruro y el bromuro de nitroxilo, y con el ácido sulfúrico forma el sulfato neutro de nitroxilo y el sulfato ácido. Funciona, pues, como un radical monovalente llamado *nitroxilo.*

Aplicaciones.—Se usa como reactivo para descubrir la presencia del oxígeno y para la obtención de vapores nitrosos empleados como desinfectante.

Anhidrido nitroso.—$N_2O_3 = 76{,}02$.—Se produce cuando se descompone el ácido nítrico por substancias reductoras. También se forma cuando el óxido nítrico en exceso está en contacto del oxígeno:

$$4\,NO + O_2 = 2\,N_2O_3$$

y por la acción del sulfato de nitroxilo sobre el agua fría.

Propiedades.—Es un líquido de color azul que hierve á — 2°, muy inestable. En contacto del agua á 0° se convierte en ácido nitroso. Las disoluciones acuosas de este ácido ponen azul el papel de yoduro potásico almidonado. El anhidrido nitroso y su ácido obran en muchas ocasiones como oxidantes y en otras como reductores. Esto tiene importancia en análisis para determinar volumétricamente el ácido nitroso.

Nitritos.—Son los nitritos sales bastante estables y en su mayoría solubles en el agua. Tratados por el ácido sulfúrico diluído producen ácido nítrico con desprendimiento de óxido nítrico. El nitrato mercurioso, en presencia de los nitritos disueltos, forma precipitado de mercurio metálico. Con el sulfato ferroso y ácido sulfúrico dan una coloración parda por la formación de óxido nítrico, retenido por el sulfato ferroso. Calentados á la ebullición con cloruro amónico, desprenden nitrógeno, pues se transforman por doble descomposición en nitrito amónico que se desdobla en agua y dicho elemento. Los nitritos se reconocen fácilmente por los vapores rojos que desprenden en contacto de un ácido, y por la coloración azul que dan en presencia del ácido acético con la mezcla de engrudo de almidón y yoduro potásico.

PERÓXIDO DE NITRÓGENO

Sinonimia. Ácido hiponítrico, nitrilo.

Fórmula N_2O_4 ó NO_2 Peso molecular = 92,02 ó 46,01

Obtención.—Se obtiene sometiendo á la acción de las chispas eléctricas una mezcla de nitrógeno y oxígeno. La descomposición del ácido nítrico por el calor ó bajo la influencia de cuerpos reductores, produce también este cuerpo. El modo más general para prepararle consiste en descomponer el nitrato de plomo por la acción del calor en una retorta de gres ó porcelana:

$$2\begin{matrix} NO_2 - - O \\ NO_2 - O \end{matrix}\Big> Pb = 2\,PbO + O_2 + 4\,NO_2.$$

La operación se verifica colocando la sal de plomo pulverizada y seca en la retorta (fig. 44), cuyo cuello A comunica con un tubo en U introducido en un vaso C, que contiene una mezcla de hielo y sal común. Los vapores de peróxido de

nitrógeno se condensan en dicho tubo, y el oxígeno sale por el extremo afilado de una de sus ramas.

Propiedades.—Es un líquido rojo que se vuelve obscuro si se eleva la temperatura, y casi incoloro si desciende. Se solidifica á — 9° y hierve á 22°, produciendo vapores rojos.

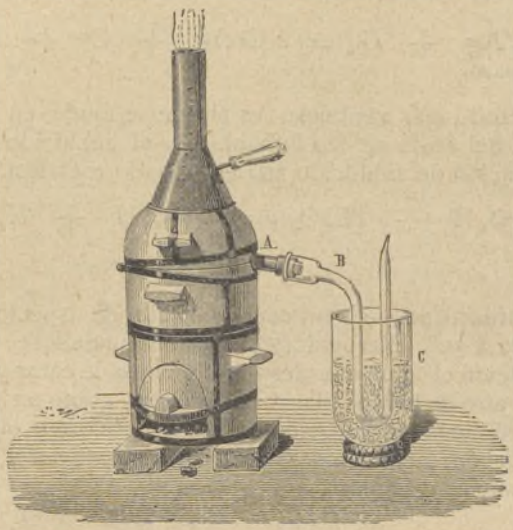


Fig. 44

La densidad de éstos disminuye cuando la temperatura crece, haciéndose igual á 22,82 con relación al hidrógeno á partir de 145°, cuyo valor da para peso molecular el que corresponde á la fórmula $N\,O_2$; en cambio, si aquélla baja, aumenta la densidad hasta hacerse equivalente á la molécula doble $N_2\,O_4$. Es de olor picante, cáustico, nocivo para la respiración y mancha la piel, destruyéndola. El calor le descompone é igualmente las chispas eléctricas. Es muy oxidante. El agua reacciona con él, dando productos diferentes. En contacto de las bases forma el peróxido de nitrógeno, nitritos y nitratos. Se ha empleado como desinfectante, pero su uso es peligroso por la acción nociva que ejerce sobre los órganos respiratorios.

ANHIDRIDO NÍTRICO

Fórmula N_2O_5 Peso molecular = 108,02

Obtención.—Fué preparado por Deville, descomponiendo el nitrato argéntico por el cloro, ambos perfectamente secos y caliente la sal de plata á unos 60°.

$$\underset{\text{Nitrato argéntico}}{2\,NO_3Ag} + Cl_2 = 2\,ClAg + O + N_2O_5$$

El método más ventajoso es el que se funda en la deshidratación del ácido nítrico fumante por el anhidrido fosfórico con formación de anhidrido nítrico y ácido metafosfórico:

$$2\,NO_3H + Ph_2O_5 = \underset{\text{Ácido metafosfórico}}{2\,PhO_3H} + N_2O_5.$$

Propiedades.—Es un cuerpo sólido, de aspecto cristalino, fusible á 30°. Hierve á 47°, descomponiéndose en parte. Es soluble en el agua con desprendimiento de calor y en contacto del aire da humos blancos. Funciona como un gran oxidante. Produce la inflamación del azufre, fósforo y otros cuerpos; el carbón incandescente arde en sus vapores y destruye las substancias orgánicas.

ACIDO NÍTRICO

Sinonimia. Agua fuerte, espíritu de nitro.

Fórmula NO_3H Peso molecular = 63,018

Historia, estado natural y producción.—El alquimista Geber conoció este cuerpo en el siglo VIII. Posteriormente Cavendish y otros lo estudiaron y dieron á conocer su composición.

Se encuentra con frecuencia combinado con el amoníaco, en la atmósfera y en las aguas de tempestad como producto de la unión del nitrógeno con el oxígeno del aire, merced á descargas eléctricas de alta tensión; el peróxido de nitrógeno que resulta, reaccionando con el agua, da ácido nítrico. Este ácido puede originarse también en la atmósfera como producto de la oxidación del amoníaco por el ozono. Una mezcla de amoníaco y oxígeno al través de un tubo que contenga musgo de platino y á 300°, transfórmase en ácido nítrico y nitrito amó-

nico. Combinado con la potasa, sosa, cal y magnesia se halla muy abundante.

Obtención.—Se prepara por la acción del ácido sulfúrico sobre un nitrato. Tratándose de poca cantidad se descompone el nitrato potásico (nitro ordinario) por el ácido sulfúrico, según indica la siguiente reacción:

$$\underset{\text{Nitrato potásico}}{NO_3K} + SO_4H_2 = \underset{\text{Sulfato ácido de potasio}}{SO_4HK} + \underset{\text{Acido nítrico}}{NO_3H}.$$

En la práctica se toma una retorta de vidrio (fig. 45), en la cual se coloca el nitrato potásico en polvo grueso, echándolo por medio de un tubo de papel que llegue casi hasta el fondo con el fin de que no se quede nitro en las paredes del cuello de aquélla. Al introducir el ácido sulfúrico debe operarse de igual modo, utilizando un tubo de cristal. Cargada la retorta R como queda dicho, se pone sobre un trípode con tela metálica y mechero (fig. 46), ó se coloca en baño de

Fig. 45

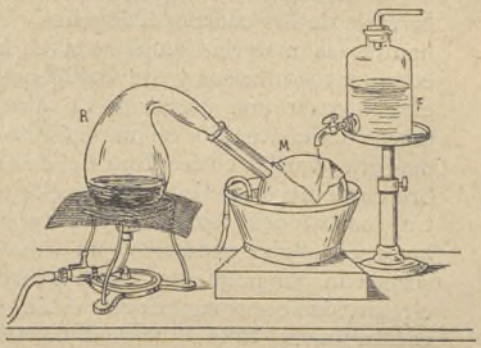


Fig. 46.

arena sobre un hornillo, uniéndola al matraz M convenientemente enfriado con el agua que cae de un frasco F. Al comenzar la operación se nota el desprendimiento de vapores rojos de peróxido de nitrógeno, los cuales proceden de la deshidratación de las primeras porciones de ácido nítrico formado por el ácido sulfúrico en exceso que al principio existe, y de la descomposición inmediata del anhidrido nítrico por el calor en peróxido de nitrógeno y oxígeno; luego se aclara

la retorta destilando ácido nítrico, hasta el final de la operación que vuelven á aparecer los vapores rojos por desdoblamiento mediante el fuego del poco ácido nítrico resultante de la masa casi agotada. Aun cuando el origen de los vapores rojos en las dos fases no es rigurosamente el mismo, puede expresarse por la siguiente igualdad:

$$2\begin{matrix} NO_2 - OH \\ NO_2 - OH \end{matrix} = 2\,H_2O + O_2 + 4\,NO_2.$$

Operando como queda indicado, se condensa en la retorta un ácido nítrico fumante, de color amarillo por los vapores nitrosos que contiene.

Para la obtención del ácido nítrico en grandes cantidades se usan unas calderas de fundición colocadas en hornos de mampostería y unos aparatos de condensación compuestos de una serie de bombonas unidas al aparato productor; dichas bombonas están dispuestas en cascada, con el fin de que los gases circulen de abajo arriba y poder recoger el ácido nítrico que se produce [1].

El ácido nítrico blanqueado necesita su purificación para privarle de los cuerpos halógenos y substancias que provienen de las materias empleadas en la fabricación. Libre de compuestos nitrosos y de halógenos, se puede obtener haciendo pasar una corriente de aire durante la destilación á través del contenido en un aparato (fig. 47) compuesto de una gran vasija A receptora del salitre y ácido sulfúrico, sobre cuya mezcla se inyecta aquélla por el tubo B que arrastra los vapores extraños y va por *d* al refrigerante; para favorecer dicha expulsión, un tubo *b* que comunica con el serpentín por pequeños tubos *a* termina en un depósito. Las circunvoluciones superiores están excluídas de la comunicación con el tubo *b*, lo cual contribuye á que la condensación se realice sin obstáculo en dicha parte del serpentín. Como el ácido nítrico concentrado posee, aun á la temperatura ordinaria, una tensión bastante crecida, al pasar la corriente de aire serán arrastrados vapores coloreados de ácido nítrico é indicios de cloro. Para recoger este primer producto se interpone entre el refrigerador y el recipiente un tubo provisto de llaves en sifón *f* y *g*, la primera para hacer salir

1 Por razones de economía la industria emplea el nitrato sódico (nitro de Chile) en vez de nitro ordinario, pues además de ser más barato el primero, su peso molecular es menor, por lo que puede dar mayor cantidad de ácido nítrico en igualdad de peso.

el ácido condensado al principio, el cual se aprovecha devolviéndolo á la retorta, y la segunda para recoger el ácido nítrico.

Purificación.—El del comercio puede contener cloro ó

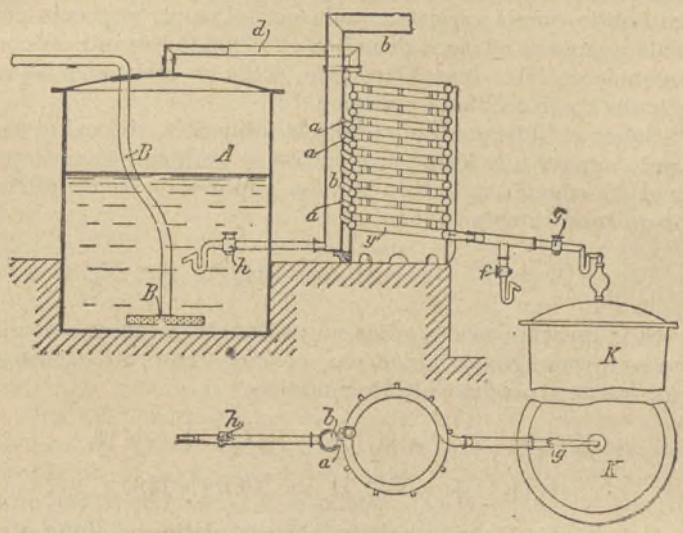


Fig. 47.

ácido clorhídrico, yodo, ácido sulfúrico, vapores nitrosos, sales y hierro. Para purificarle se trata por una disolución de nitrato argéntico ó nitrato de plomo. También puede obtenerse bastante puro sometiéndolo á la destilación, añadiendo nitrato potásico puro. El aparato empleado en la purificación es semejante al de la preparación.

Propiedades.—Es un líquido incoloro cuando puro, movible, humeante al aire y de olor picante. Tiene una densidad de 1,52; se solidifica á — 47° y hierve á 86°. Es bastante ávido de agua, mezclándose con ella en todas proporciones. Se conocen dos hidratos formados por la combinación de su anhidrido con una ó cuatro moléculas de agua. Cuando se destila el ácido nítrico concentrado, una parte se descompone, produciéndose vapores rojos, oxígeno y agua que diluye el ácido restante. El monohidratado se descompone antes de su temperatura de ebullición. Puede demostrarse la presencia de los productos resultantes, en un aparato que consta

de una retorta tubulada y provista de un tubo de seguridad, en la que se hace hervir el líquido problema; el peróxido de nitrógeno y el agua se condensan convenientemente y el oxígeno se desprende. Expuesto á la acción de la luz, va tomando color amarillo por la descomposición que sufre en el mismo sentido que la experimentada por el calor, y por la cual quedan vapores nitrosos disueltos en el ácido restante. A consecuencia de este desdoblamiento, actúa en casi todas las reacciones como oxidante enérgico.

Sobre el hidrógeno obra bajo la influencia del calor, formando agua y nitrógeno; la reacción se verifica haciendo pasar el hidrógeno mezclado con los vapores de ácido nítrico por un tubo calentado al rojo:

$$2\,NO_3H + 5\,H_2 = 6\,H_2O + N_2.$$

Si la mezcla gaseosa actúa en presencia del musgo de platino se forma agua y amoníaco, el cual, con un exceso de ácido nítrico, produce nitrato amónico:

$$NO_3H + 4\,H_2 = 3\,H_2O + NH_3$$

$$NH_3 + NO_3H = NO_3(NH_4).$$

Sobre los metales, excepto el oro, platino y algún otro, obra de diversas maneras, según el grado de concentración. Si está muy concentrado determina sobre el hierro, níquel y cobalto un ataque momentáneo, dejando á dichos metales en un estado llamado pasivo, resistente á la reacción del acido menos concentrado[1]. El estaño se transforma en ácido metastánnico. Es reducido por el óxido nítrico. Sobre las substancias orgánicas actúa inflamándolas á veces. Es un veneno violentísimo.

Reconocimiento.—Se caracteriza porque decolora la disolución sulfúrica de añil (azul); porque en presencia de unas torneaduras de cobre produce en contacto del aire vapores rojos, y porque colorea en violeta ó rojo las disoluciones sultúricas de difenilamina y brucina, respectivamente.

Aplicaciones.—Se usa como oxidante en la fabricación del ácido sulfúrico y en análisis; en el trabajo de los metales,

1 El fenómeno de la *pasividad* cesa cuando en presencia de un metal atacable como el cobre se trata el metal pasivo por ácido nítrico diluido, y se atribuye á una capa superficial de óxido formada al contacto del ácido concentrado.

para colorear la seda y para la producción de varios compuestos nitrados, se emplea también.

Nitratos.—Se derivan por la sustitución del hidrógeno del ácido nítrico por radicales positivos. Todos son solubles en el agua, á excepción de los básicos. Por el calor se funden y se descomponen, transformándose en nitritos los nitratos alcalinos; los demás se convierten en óxido ó en una mezcla de óxido y metal.

Por la acción del ácido sulfúrico concentrado desprenden vapores ácidos incoloros de ácido nítrico, que por el calor ó agregando limaduras de cobre se reduce á óxido nítrico, dando con el oxígeno del aire peróxido de nitrógeno de color rojo. Los nitratos en disolución acidulada con el ácido clorhídrico y sometidos á la acción del hierro reducido por el hidrógeno originan cloruro amónico. Si á una disolución sulfúrica incolora de difenilamina se agrega un nitrato, adquiere coloración azul muy intensa, pero fugaz, que pasa á violada. Con la brucina dan color rojo en presencia del ácido sulfúrico. Calentados sobre carbón, decrepitan.

Anhidrido pernítrico.— $N\,O_3 = 62{,}01$.—Se produce por la acción de las chispas eléctricas sobre una mezcla de oxígeno y peróxido de nitrógeno. Es incoloro y á — 23° se condensa en pequeños cristales muy volátiles. Por la acción del agua da lugar al ácido nítrico con desprendimiento de oxígeno.

Cloruro de nitroxilo.—$Cl\,(N\,O)$.—Se forma por la unión directa del óxido nítrico y el cloro, en la proporción de dos volúmenes del primero por uno del segundo:

$$2\,N\,O + Cl_2 = 2\,Cl\,(N\,O).$$

Se prepara por la acción del cloruro sódico sobre el sulfato ácido de nitroxilo:

$$S\,O_4\,H\,(N\,O) + Cl\,Na = S\,O_4\,H\,Na + Cl\,(N\,O).$$

Es un gas amarillo rojizo, condensable á — 8°. Por la acción del agua da ácido clorhídrico y nitroso y con la potasa forma cloruro y nitrito potásicos. Constituye uno de los productos que se forman por la acción del calor sobre el *agua régia.*

Cloruro de nitrilo.—$Cl\,(N\,O_2)$.—Se obtiene directamente por la unión del peróxido de nitrógeno con el cloro á elevada temperatura. Es un gas condensable á + 5°, de color amarillo y que reacciona con el agua, dando los ácidos clorhídrico y nítrico.

Agua regia.—Con este nombre se conoce el líquido que resulta de la mezcla de los ácidos clorhídrico y nítrico. Disuelve al oro, platino y á la inmensa mayoría de los metales. También se disuelven en ella ciertos sulfuros naturales. Se prepara con tres partes de ácido clorhídrico y una de nítrico. Estas proporciones pueden variar según los casos.

CAPITULO XVII

Óxidos, anhidridos y oxácidos del fósforo, arsénico y antimonio

SERIE FOSFÓRICA

Las combinaciones del fósforo con el oxígeno y de estos dos con el hidrógeno, pueden agruparse del modo siguiente:

	ÓXIDOS Y ANHIDRIDOS	OXÁCIDOS
COMBINACIONES BINARIAS	Subóxido de fósforo. Ph_4O Sesquióxido ó anhidrido fosforoso. . . Ph_4O_6 ó Ph_2O_3 Tetróxido de fósforo. Ph_2O_4 Anhidrido fosfórico. Ph_2O_5	
COMBINACIONES TERNARIAS		Acido hipofosforoso.. . . PhO_2H_3 Acido fosforoso. PhO_3H_3 » hipofosfórico.. . . $Ph_2O_6H_4$ Acidos fosfóricos: Orthofosfórico.. . PhO_4H_3; Pirofosfórico.. . . $Ph_2O_7H_4$; Metafosfórico. . . PhO_3H

Acido hipofosforoso.—$PhO_2H_3 = 66{,}024$.—Fué descubierto por Dulong. La fórmula de constitucion de este oxácido puede establecerse admitiendo la existencia del radical fosforilo $(PhO)'''$, trivalente, que puede combinarse con dos átomos de hidrógeno y un oxhidrilo.

OBTENCIÓN.—Se prepara descomponiendo exactamente el hipofosfito bárico disuelto por el ácido sulfúrico diluído. Dicha sal se produce al mismo tiempo que el hidrógeno fosforado gaseoso, calentando el fósforo ordinario con agua de barita. La reacción que tiene lugar es:

$$\underset{\text{Hidrato bárico}}{3\,BaO_2H_2} + 2\,Ph_4 +$$

$$+ 6\,H_2O = \underset{\text{Hipofosfito bárico}}{3\,(PhO_2H_2)_2Ba} + 2\,PhH_3.$$

Antes de descomponer el hipofosfito bárico por el ácido sulfúrico se filtra el líquido; después de la reacción se vuelve á filtrar la porción clara, la cual se evapora á una temperatura que no pase de 140°. Concentrado de este modo cristaliza, sometido á un gran descenso de temperatura.

Propiedades.—Anhidro es un sólido blanco, fusible á 17,4°. Es un ácido que por el calor se descompone en ácido fosfórico é hidrógeno fosforado. Tiene propiedades reductoras muy enérgicas; precipita la plata, oro y mercurio de sus disoluciones salinas, y por la acción del aire se transforma rápidamente, enriqueciéndose en oxígeno.

Hipofosfitos.—Son generalmente solubles en el agua. Poseen las mismas propiedades reductoras que el ácido hipofosforoso. Con el nitrato argéntico producen un precipitado blanco de hipofosfito de plata alterable á la temperatura ordinaria y más por la acción del calor. Forman con el ácido sulfúrico y el zinc hidrógeno fosforado. Los hipofosfitos se distinguen de los fosfitos en que aquéllos no precipitan por el cloruro bárico, mientras que éstos sí.

Anhidrido fosforoso.—$Ph_4 O_6$ ó $Ph_2 O_3 = 220$.—Obtención.—Se forma cuando se hace pasar aire seco sobre el fósforo enfriado, ó también dirigiendo la corriente gaseosa por un tubo de vidrio en el que se coloca fósforo ordinario seco y ligeramente calentado por medio de una lámpara de alcohol. Con el anhidrido fosforoso se forma algo de anhidrido fosfórico; estos dos cuerpos se separan conduciéndolos en estado de vapor á un tubo provisto de un tapón de lana de vidrio calentado á 50°; el anhidrido fosforoso atraviesa el tabique permeable empujado por el aire falto de oxígeno, que resulta después de haber actuado sobre el fósforo.

Propiedades.—Es sólido, cristalino, muy soluble en el agua y delicuescente. Posee tres átomos de hidrógeno y tan sólo dos reemplazables por los metales para formar sales; es, pues, bibásico y se le considera formado por la unión del radical fosforilo con un átomo de hidrógeno y dos moléculas de oxhidrilo. Por la acción del calor se descompone en ácido orthofosfórico y fosfamina:

$$4\ Ph\ O_3 H_3 = 3\ Ph\ O_4 H_3 + Ph\ H_3.$$

Es un cuerpo reductor, aunque no con tanta intensidad como el hipofosforoso. Reduce las sales de oro, plata y mercu-

rio. El hidrógeno naciente lo transforma en hidrógeno fosforado y puede condensarse, dando lugar á varios ácidos polifosforosos.

Fosfitos.—Son las sales que resultan de la sustitución del hidrógeno básico del ácido fosforoso por los radicales positivos. Todos se descomponen al rojo. Con el nitrato de plata dan precipitado blanco que se vuelve pardo cuando se calienta. Las sales solubles de bario y el agua de cal producen precipitado blanco, soluble en el ácido acético.

Acido hipofosfórico.—$Ph_2 O_6 H_4 = 162,0$.—Obtención.—Este ácido (llamado por algunos *ácido fosfático*) se forma á la vez que los ácidos fosforoso y fosfórico cuando se oxida el fósforo en el aire húmedo á la temperatura ordinaria. También puede obtenerse poniendo unos cilindros de fósforo en tubos de vidrio, como indica la figura 48. Dichos tubos,

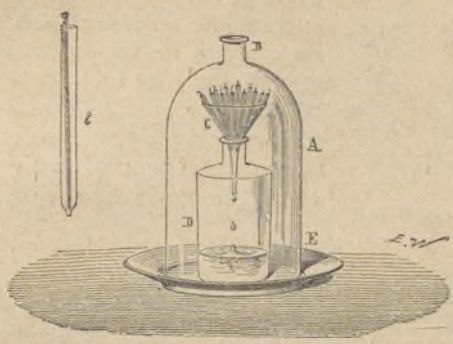


Fig. 48.

que terminan en punta, están dispuestos en un embudo C, sostenido en un frasco D, puesto sobre un plato. Por la boca B de la campana A entra el aire que alimenta la oxidación del fósforo ordinario. Del líquido obtenido se prepara el ácido hipofosfórico, neutralizando aquél con carbonato sódico seco, concentrando después para obtener por enfriamiento cristales de hipofosfato ácido de sodio. Este compuesto, convertido en sal de plomo, se descompone por el gas sulfhídrico.

Propiedades.—Es un cuerpo sólido incoloro, delicuescente, que funde á 62°. Por la acción del calor se descompone. Sus disoluciones diluídas no reducen á la temperatura ordinaria las sales de oro ni mercúricas; con el nitrato de plata da pre-

cipitado blanco, y del ácido fosfórico se distingue porque no produce precipitado amarillo con el molibdato amónico.

ANHIDRIDO FOSFÓRICO

Fórmula $Ph_2 O_5$ Peso molecular = 142

Obtención.—Se prepara por combustión del fósforo en el aire con el aparato de Grabowsky (fig. 49), que consta de un cilindro de hoja de lata con una especie de chimenea doblada interiormente. Debajo del cilindro, sostenido por un trípode, hay un embudo metálico que entra en un frasco de vidrio; en la parte inferior del gran depósito existe un orificio donde ajusta un tapón atravesado por una cuchara que contiene el fósforo que ha de quemarse; la corriente de aire se establece entre las rendijas de apoyo del cilindro con el embudo y el tubo superior, regulándose por un tapón que lleva éste. El anhidrido fosfórico se recoge en el frasco de vidrio, y una vez lleno se cierra de modo que ajuste perfectamente.

Fig. 49.

Propiedades.—Es sólido, delicuescente y muy ávido de agua; á su contacto produce un ruido análogo al de un hierro candente que se apaga en dicho líquido. A 250° se volatiliza y á 440° se transforma en anhidrido con desprendimiento de calor. El carbón le reduce al rojo, formándose óxido de carbono y fósforo libre:

$$2\,Ph_2 O_5 + 10\,C = 10\,CO + Ph_4.$$

En contacto del agua hirviendo forma ácido orthofosfórico. Por la gran avidez que presenta por dicho líquido, se emplea como deshidratante sobre algunas substancias orgánicas. En los laboratorios se usa para desecar gases.

Al reaccionar con diferente número de moléculas de agua, origina los ácidos orthofosfórico, pirofosfórico y metafosfórico (pág. 80) que vamos á estudiar á continuación.

ÁCIDO ORTHOFOSFÓRICO

Fórmula $Ph\,O_4\,H_3$ Peso molecular = 98,024

Estado natural.—Se encuentra repartido en la naturaleza, formando el fosfato cálcico en el reino mineral. También se halla en la sangre en combinación con los metales alcalinos, en las semillas de muchas plantas, etc.

Obtención.—El procedimiento más directo es la oxidación del fósforo con el ácido nítrico. La operación se practica colocando en una retorta (fig. 50) 10 grs. de fósforo ordinario y 120 grs. de ácido nítrico de 21° Beaumé. El cuello de la retorta se pone en comunicación con un recipiente de dos bocas colocado en un baño de agua fría. Calentando la vasija que contiene el fósforo, se observa al principio desprendimiento de vapores blancos, á la vez que destila un líquido que, condensado, adquiere algo de color por la disolución de vapores rojos. Dicho líquido se vuelve de vez en cuando á la retorta, á fin de utilizar mejor sus propiedades oxidantes. Se forma primero ácido fosforoso que con exceso de ácido nítrico pasa á orthofosfórico, con desprendimiento de óxido nítrico, el cual en presencia del oxígeno del aire produce los vapores rojos citados. Después de destilar parte del exceso de ácido nítrico á calor moderado, una vez que ha desaparecido el fósforo, se vierte el líquido de la retorta en cápsula de platino, que se calienta en baño de maría hasta que no se vean vapores rojos y salgan los últimos vestigios de ácido nítrico. La temperatura de concentración no debe pasar de 188°.

Fig. 50.

En la industria se prepara el ácido fosfórico ordinario, con huesos calcinados en polvo y ácido nítrico diluído. El fosfato cálcico natural, tratado por ácido sulfúrico en caliente, da también ácido fosfórico:

$$(Ph\,O_4)_2\,Ca_3 + 3\,S\,O_4\,H_2 = 3\,S\,O_4\,Ca + 2\,Ph\,O_4\,H_3$$

Propiedades.—Es un cuerpo sólido que se presenta en cristales orthorómbicos, fusibles á 41,7° delicuescentes y muy solubles en agua. Calentado á 213°, se transforma en ácido pirofosfórico y al rojo en ácido metafosfórico.

Reconocimiento.—La disolución acuosa no coagula la albúmina; neutralizada con amoníaco, produce precipitado blanco con el cloruro bárico y amarillo con el nitrato de plata.

Aplicaciones.—Aunque poco, se usa en medicina en forma de jarabe, siendo recomendado para ciertas enfermedades de los sistemas óseo y nervioso.

Orthofosfatos.—Los neutros son insolubles, á excepción de los alcalinos, por lo que aquéllos pueden prepararse en muchos casos por precipitación. El cloruro de bario precipita de las disoluciones neutras fosfato bárico blanco, soluble en los ácidos clorhídrico y nítrico. Con el acetato de plomo se produce fosfato plúmbico, soluble en el ácido nítrico. El nitrato argéntico da, con las disoluciones de fosfatos alcalinos neutros y básicos, un precipitado amarillo claro de fosfato de plata, soluble en el ácido nítrico. Si los fosfatos se encuentran en disolución ácida, se reconocen por otra nítrica de molibdato amónico. El reactivo molíbdico es de gran importancia en análisis.

Acido pirofosfórico.—$Ph_2 O_7 H_4 = 178{,}032$.—Obtención.—Se produce deshidratando el ácido orthofosfórico á la temperatura de 213°. La acción del calor debe continuarse hasta que el ácido fosfórico haya cedido la cantidad de agua correspondiente. También se prepara obteniendo primero el pirofosfato sódico mediante el calor sobre el orthofosfato disódico ácido; la sal resultante se convierte en pirofosfato de plomo, el cual se descompone por una corriente de ácido sulfhídrico, estando en suspensión en el agua; se forma sulfuro de plomo y ácido pirofosfórico bastante puro:

$$Ph_2 O_7 Pb_2 + 2 H_2 S = 2 SPb + Ph_2 O_7 H_4.$$

Propiedades.—Es una masa semicristalina, blanda y soluble en el agua. Sus disoluciones se transforman por el calor en ácido orthofosfórico. Al rojo sombra pierde agua y se forma ácido metafosfórico. No coagula la albúmina y el carbón lo reduce á alta temperatura.

Acido metafosfórico.—$Ph\,O_3\,H = 80{,}008$.—Obtención.—Se forma por la acción del aire húmedo sobre el anhidrido fosfórico y también calentando fuertemente los ácidos ortho y pirofosfóricos. Comúnmente se obtiene calentando al rojo el orthofosfato biamónico (fosfato amónico comercial):

$$Ph\,O_4\,(N\,H_4)_2\,H = H_2O + 2\,N\,H_3 + Ph\,O_3\,H.$$

Propiedades.—Es sólido, de aspecto vítreo, transparente y delicuescente, muy soluble en agua, con la cual se convierte poco á poco en ácido fosfórico. El calor lo volatiliza y en presencia del carbón se reduce. Este ácido coagula la albúmina. El del comercio rara vez es puro, pues suele contener sosa, cal ó magnesia.

SERIE ARSÉNICA

Los compuestos que forma el arsénico, son los siguientes:

Compuestos	Binarios	Anhidrido arsenioso.	$As_4\,O_6$ ó $As_2\,O_3$
		» arsénico.	$As_2\,O_5$
	Ternarios	Acido metarsenioso.	$As\,O_2\,H$
		» arsenioso.	$As\,O_3\,H_3$
		» metarsénico.	$As\,O_3\,H$
		» piroarsénico.	$As_2\,O_7\,H_4$
		» orthoarsénico.	$As\,O_4\,H_3$

ANHIDRIDO ARSENIOSO

Sinonimia. Arsénico blanco, flores de arsénico, matarratones.

Fórmula $As_2\,O_3$ ó $As_4\,O_6$ Peso molecular = 198 ó 396.

Obtención.—Se prepara en la industria directamente tostando el sulfoarseniuro de hierro ó los minerales de níquel y cobalto. Al efecto, y en una muflúa grande *a* (fig. 51), se coloca el mineral pulverizado, y el anhidrido arsenioso que se forma por oxidación del arsénico con el oxígeno del aire que entra en el aparato, se condensa en un polvo llamado *flores de arsénico*, en los distintos departamentos que poseen las cámaras de condensación dispuestas al efecto. Este producto, que no es puro, se refina sublimándole en calderas de hierro.

Propiedades.—Se conoce en dos modificaciones isoméricas distintas: la *vítrea*, amorfa, y la *porcelánica*, cristalina. Cuando está recién sublimado adopta el primer estado, resultando ser un cuerpo amorfo que al cabo de algún tiempo se hace opaco, á la vez que adquiere forma cristalina; el calor, la pulverización y la humedad aceleran este cambio. Cristaliza á la temperatura de 250°. La solubilidad en el alcohol es diferente; el cuerpo amorfo lo es más cuanto mayor es la riqueza alcohólica, mientras que el porcelánico se disuelve menos cuanto más concentrado es el alcohol. Por la acción del calor y presión atmosférica ordinaria se volatiliza sin fundirse. Calentado con carbón ó cianuro potásico se convierte fácilmente en arsénico, el cual forma en la parte fría del tubo donde se opera un anillo brillante en forma de espejo metálico (fig. 52). El hidrógeno naciente lo convierte en arsenical.

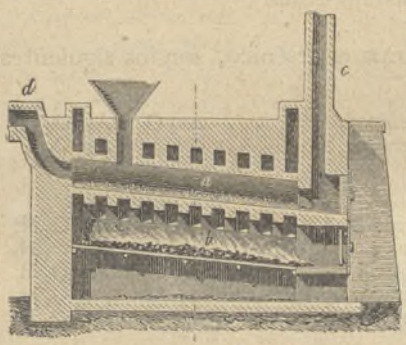


Fig. 51

Fig. 52

Obra como reductor sobre las disoluciones de yodo y otros cuerpos. Es un veneno violento y tiene aplicación en medicina.

Acido arsenioso.—As O_3 H_3.—No se conoce en estado de libertad. Su presencia se admite en las disoluciones acuosas de anhidrido arsenioso. El cloruro estannoso y el hidrosulfito sódico lo reducen, precipitándose arsénico. Los agentes de oxidación lo transforman en ácido arsénico.

Arsenitos.—Los alcalinos son solubles en el agua; los demás insolubles en ella, pero solubles en los ácidos. El ácido arsenioso y los arsenitos solubles con ácido clorhídrico dan con el hidrógeno sulfurado precipitado amarillo, soluble en el sulfuro y sesquicarbonato amónicos. Con el nitrato argéntico

se obtiene un precipitado amarillo, soluble en el ácido nítrico. El sulfato de cobre produce con los arsenitos un precipitado verde.

Anhidrido arsénico.—$As_2 O_5 = 230$.—No existe en la naturaleza. Se produce por la acción de oxidantes enérgicos, como el ácido nítrico concentrado ó el agua regia sobre el anhidrido arsenioso, ó el arsénico metálico; se evapora la disolución, y el residuo se calienta á la temperatura del rojo obscuro.

Se presenta en masas blancas, amorfas y fusibles al rojo débil. Es poco soluble en el agua, con la que forma ácido arsénico. A mayor temperatura que la de fusión se descompone en anhidrido arsenioso y oxígeno. El hidrógeno y el carbón lo reducen.

Acido orthoarsénico.—$As O_4 H_3 = 142{,}024$.—Se prepara oxidando el anhidrido arsenioso por el ácido nítrico:

$$As_4 O_6 + 4 N O_3 H + 4 H_2 O = 4 As O_4 H_3 + 2 N_2 O_3.$$

En la industria se coloca el ácido nítrico en unos recipientes de barro provistos de aberturas, por las que se añade el anhidrido arsenioso; éstos se calientan con vapor de agua, recogiendo en bombonas de condensación los vapores nitrosos. Funde á 100°, deshidratándose y cristalizando en agujas muy solubles en agua. Por la acción del calor pierde agua y se convierte en ácido piroarsénico:

$$2 As O_4 H_3 = H_2 O + \underset{\text{Acido piroarsénico}}{As_2 O_7 H_4}.$$

Arseniatos.—Los alcalinos son solubles en el agua; los demás insolubles en ella, pero solubles en los ácidos. El ácido sulfhídrico en frío no precipita en seguida con las disoluciones aciduladas con clorhídrico, sino al cabo de mucho tiempo. Con el nitrato de plata se obtiene precipitado rojo ladrillo, soluble en el amoníaco, ácido nítrico y en la disolución del nitrato amónico. El sulfato cúprico da precipitado verde azulado de arseniato de cobre. En presencia del cloruro amónico, amoníaco y cloruro ó sulfato magnésico se obtiene de los arseniatos solubles un precipitado blanco cristalino. Los ácidos arsenioso y arsénico y sus combinaciones respectivas, colocados sobre el carbón á la llama del soplete, despiden olor aliáceo.

SERIE ANTIMÓNICA

Los compuestos que forma el antimonio, son los siguientes:

Compuestos	Binarios	Sesquióxido de antimonio ó anhidrido antimonioso. . . .	$Sb_4 O_6$ ó $Sb_2 O_3$
		Tetróxido de antimonio.. . .	$Sb_2 O_4$
		Pentóxido de antimonio ó anhidrido antimónico.. . . .	$Sb_2 O_5$
	Ternarios	Acido metantimonioso. . . .	$Sb\ O_2\ H$
		» antimonioso..	$Sb\ O_3\ H_3$
		» metantimónico.. . . .	$Sb\ O_3\ H$
		» piroantimónico.. . . .	$Sb_2\ O_7\ H_4$
		» orthoantimónico. . . .	$Sb\ O_4\ H_5$

Sesquióxido de antimonio.—$Sb_2 O_3$ ó $Sb_4 O_6$=288,4 ó 566,8.—Se encuentra en la naturaleza formando el mineral llamado *valentinita* cuando cristaliza en el sistema rómbico y *senarmontita* si lo hace en el regular.

Se obtiene por la acción del calor sobre el antimonio en contacto del aire. Este metaloide se coloca en un crisol de barro, con varios agujeros en sus paredes y todos cerca de la boca, que se cubre con otro crisol invertido teniendo en su fondo un orificio. Esta disposición establece una corriente de aire que penetra por los agujeros del primero y sale por el orificio del segundo. Colocado el mecanismo en un horno, el óxido de antimonio se condensa cristalizado sobre las paredes inferiores del crisol invertido formando las flores argentinas de antimonio; después de frío se separa golpeando el crisol sobre un papel.

También se obtiene por la acción del carbonato sódico disuelto en caliente sobre el oxicloruro de antimonio:

$$2\ Cl\ Sb\ O + C\ O_3\ Na_2 = 2\ Cl\ Na + C\ O_2 + Sb_2\ O_3.$$

Terminado el desprendimiento de gas carbónico, se lava con agua hirviendo y después se deseca.

Es un cuerpo sólido, blanco, dimorfo que al rojo obscuro toma color amarillo. Por la acción del calor y en contacto del aire se transforma en tetróxido de antimonio, que es el más estable. La densidad de su vapor á 1.500° corresponde á la fórmula $Sb_4 O_6$. Es insoluble en el agua y soluble en el ácido

clorhídrico. El tartrato doble de potasio y antimonilo es el llamado tártaro emético. Reduce al nitrato de plata amoniacal, precipitándose plata metálica.

Acidos antimoniosos.—Se admiten dos: el *metantimonioso* SbO_2H y el *orthoantimonioso* SbO_3H_3. El primero se obtiene vertiendo una disolución de cloruro antimónico en otra fría de carbonato sódico. Es un precipitado blanco, insoluble en el amoníaco y soluble en la potasa y sosa. El segundo se obtiene descomponiendo una disolución de tartrato antimónico potásico por el ácido nítrico ó sulfúrico. Es poco estable, pierde agua con facilidad y se transforma en el cuerpo anterior.

Tetróxido de antimonio.—Sb_2O_4.—Se forma calentando en contacto del aire el antimonio ó el sulfuro. Igualmente se obtiene cuando se someten á la acción del calor, en las mismas condiciones, el sesquióxido de antimonio ó el anhidrido antimónico:

$$2\,Sb_2O_3 + O_2 = 2\,Sb_2O_4$$

$$2\,Sb_2O_5 = 2\,Sb_2O_4 + O_2.$$

Es blanco en frío y amarillo en caliente. Su peso molecular es desconocido. En los ácidos concentrados se disuelve difícilmente, formándose una sal de antimonio y anhidrido antimónico.

Anhidrido antimónico.—$Sb_2O_5 = 320{,}4$.—Se prepara deshidratando los ácidos á que da origen, siendo la temperatura más á propósito la de 300°.

$$\underset{\text{Acido orthoantimónico}}{2\,SbO_4H_3} = 3\,H_2O + Sb_2O_5.$$

Es un polvo amarillento, insoluble en agua y ácido nítrico. Por el calor pierde oxígeno, convirtiéndose en antimoniato antimónico. Pone en libertad el yodo del yoduro potásico en presencia del ácido clorhídrico, y no reduce las disoluciones amoniacales de nitrato de plata.

Acidos antimónicos.—Se admiten tres que corresponden á los ácidos que forman el fósforo y el arsénico.

El *orthoantimónico* SbO_4H_3 es un ácido poco estable que

se obtiene echando el pentacloruro de antimonio sobre el agua:

$$Cl_5 Sb + 4 H_2 O = Sb O_4 H_3 + 5 Cl H.$$

El precipitado blanco que se obtiene se deseca en frío en presencia del ácido sulfúrico. Es un polvo blanco casi insoluble en el agua y el ácido nítrico; á 100° pierde una molécula de agua por cada dos de ácido, pasando á piroantimónico:

$$2 Sb O_4 H_3 + H_2 O = Sb_2 O_7 H_4$$

y á 200° se transforma en ácido metantimónico.

$$Sb_2 O_7 H_4 + H_2 O = 2 Sb O_3 H$$

El *ácido piroantimónico* $Sb_2 O_7 H_4$ se prepara como acaba de indicarse. Es algo soluble en el agua y da con la potasa una sal ácida $Sb_2 O_7 K_2 H_2$ que sirve de reactivo de las sales de sodio.

El *ácido metantimónico* $Sb O_3 H$ es el más estable, y se obtiene deshidratando el ácido piroantimónico á 200°. Es un polvo blanco amarillento, casi insoluble en el agua é infusible.

Caracteres de las combinaciones de antimonio.—Los álcalis y el amoníaco precipitan las sales de óxido de antimonio. El ácido sulfhídrico precipita sulfuro de antimonio, de color rojo anaranjado, insoluble en los ácidos diluídos y soluble en el ácido clorhídrico concentrado. Si en cápsula de platino se echan unas gotas de la disolución antimónica con algo de ácido clorhídrico y se introduce en el líquido un trozo de zinc, depositase antimonio en forma de una mancha negra. Tratadas las sales de antimonio por gas sulfuroso é hiposulfito sódico, dan por la acción del calor un precipitado rojo de oxisulfuro de antimonio.

Investigación del arsénico en casos de envenenamiento.—Uno de los problemas más seguros de la química analítica es el que trata de investigar el arsénico en los casos de envenenamiento, producido generalmente por el anhidrido arsenioso.

La investigación puede hacerse buscando el veneno en los alimentos no ingeridos, vómitos, etc., y si el caso termina con la muerte, en el hígado, estómago, intestino, etc. Se ob-

serva si en estas materias hay granitos blancos de anhidrido arsenioso, perceptibles por su poca solubilidad; en caso afirmativo se buscan y extraen con pinzas para lavarlos con éter, á fin de separar la grasa. Se ve si una pequeña porción de la substancia venenosa disuelta en agua acidulada con ácido clorhídrico y en corriente de ácido sulfhídrico forma precipitado amarillo. Con otra porción se observa si se cumplen las propiedades asignadas al anhidrido arsenioso, reservando la cantidad sobrante para estudiarla con el aparato de Marsh.

Los alimentos, vómitos y vísceras citadas deben fraccionarse y ser atacados por una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico. Filtrado el líquido después de añadir agua destilada, se divide en dos partes desiguales; la menor se somete á la acción del hidrógeno sulfurado, y la mayor se destina para el aparato de Marsh, fundado en la acción del hidrógeno naciente sobre cualquier combinación de arsénico ó de antimonio. Dispuesto y funcionando como indica la figura 53 y con

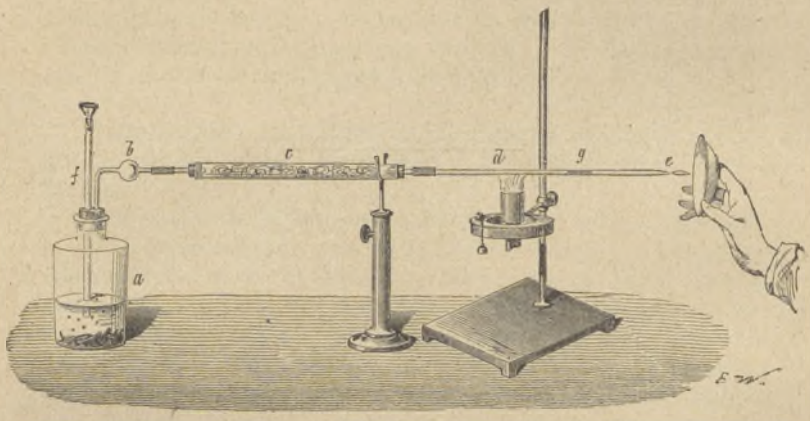


Fig. 53

objeto de obtener los anillos arsenicales, se aplica la acción del calor en el tubo más estrecho, y por último se inflama con precaución el gas que sale por la extremidad *e*, cortando la llama con una cápsula á fin de obtener manchas de arsénico.

El antimonio suele encontrarse en algunos medicamentos, por lo que pueden poseerlo las vísceras del intoxicado. El anillo de antimonio es doble y el de arsénico sencillo; el primero se funde y volatiliza, y el segundo hace esto último sin

fundirse. Si se pasa una corriente de ácido sulfhídrico por el tubo afilado, el anillo de arsénico toma color amarillo y el de antimonio rojo anaranjado. Las manchas de arsénico son más brillantes que las de antimonio; las primeras se disuelven en los hipocloritos alcalinos, y las segundas en el ácido tartárico; de este modo pueden caracterizarse para evitar confusiones.

CAPITULO XVIII

Boro y sus compuestos

BORO

Símbolo Bo ó B Peso atómico = 11

Historia. Estado natural.—Fué descubierto por Gay-Lussac y Thénard en 1808, y estudiado después por Deville y otros. No se encuentra libre en la naturaleza, pero sí formando el ácido bórico y los boratos de sodio (bórax), de calcio (borocalcita) y de magnesio (boracita). Se halla generalmente en terrenos próximos á los volcanes.

Obtención.—Se obtiene reduciendo su anhidrido por algunos metales; unas veces resulta *amorfo* y otras *cristalizado.*

Antiguamente se obtenía echando en un crisol, calentado al rojo, una mezcla de anhidrido bórico y sodio en pedacitos con una capa de sal común. Hoy día se prepara mejor por el método de Moissan, que consiste en reducir el anhidrido bórico ó el bórax fundido por el magnesio en polvo. Con esta masa, cubierta con una capa de bórax fundido, se llena un crisol de barro refractario. Después de calentado al rojo se deja enfriar, se separa la masa del crisol, se lava con agua acidulada con ácido clorhídrico, luego con este ácido puro y caliente y más tarde con agua. El residuo se trata con una disolución hirviendo de potasa pura, y después de lavar de nuevo se cubre de ácido fluorhídrico caliente en retorta de platino. Si el polvo obtenido contiene magnesio, se mezcla con anhidrido bórico en un crisol que se calienta otra vez, procurando evitar el acceso de aire.

El boro cristalizado se prepara calentando al rojo vivo en un crisol de carbón de retortas una mezcla de anhidrido bórico y pedazos de aluminio.

A estos estados del boro se añadía antes otro llamado *grafitoideo*, por su parecido con el grafito.

Propiedades.—El boro amorfo es un polvo de color pardo verdoso, de peso específico 1,8 á 2,5 é infusible. Como el carbón, puede absorber gases. Calentado en contacto del aire se quema con desprendimiento de luz y desarrollo de calor. Con el fluor, cloro y bromo forma fluoruro, cloruro y bromuro de boro. En vapor de azufre origina el sulfuro de boro. El agua se descompone al rojo por este metaloide. Por su gran afinidad con el nitrógeno arde en atmósfera de este elemento á la temperatura del rojo sombra, formándose nitruro de boro. El ácido nítrico le ataca oxidándole, y el ácido sulfúrico concentrado y los hidratos alcalinos lo hacen también, convirtiéndole en ácido bórico. Cristalizado, se presenta en octaedros de color amarillo, rojo pardo ó negros. Tiene gran poder dispersivo y una dureza análoga á la del diamante; es infusible y resiste á la acción de los agentes químicos. Al calor del horno eléctrico se volatiliza sin fundirse.

Boruro de hidrógeno.—$Bo\,H_3$.—La fórmula no ha sido bien determinada, pues aún existe dificultad para poderlo obtener puro. Se prepara mezclado con hidrógeno, aprovechando la reacción entre el boruro de magnesio y el ácido clorhídrico. Es un gas de olor desagradable que en contacto del aire arde con llama verde.

Además de este boruro gaseoso, se admite la existencia de otro sólido $Bo_8\,H$.

Fluoruro de boro.—$Bo\,Fl_3$.—Fué descubierto por Gay-Lussac y Thénard. Se obtiene calentando en un matraz una mezcla de anhidrido bórico, fluoruro de calcio y ácido sulfúrico concentrado. Es un gas de olor sofocante que esparce humos blancos en contacto del aire á consecuencia de la gran avidez que tiene por el agua. El potasio y sodio arden por la acción del calor en contacto de este cuerpo.

Anhidrido bórico $Bo_2\,O_3 = 70$.—Se prepara quemando el boro en contacto del aire, y mejor calentando el ácido bórico hasta desalojar el agua y fundir el producto:

$$2\,Bo\,O_3\,H_3 = Bo_2\,O_3 + 3\,H_2\,O.$$

Propiedades.—Por este método resulta una masa vítrea, amorfa é incolora. Es volátil al rojo y con el agua aumenta de volumen elevándose la temperatura. Por la acción del calor

disuelve muchos óxidos metálicos, y por la simultánea de dos metaloides se descompone.

ACIDO BÓRICO

Sinonimia. Sal sedativa de Homberg.

Fórmula $Bo\,O_3\,H_3$ Peso moletular = 62,024

Historia. Estado natural.—Fué descubierto por Homberg (1702). Existe en los gases que se desprenden de algunos volcanes y de ciertas aguas termales. Los vapores de agua con ácido bórico y otros cuerpos salen de grietas ó hendiduras abiertas en el suelo de ciertos terrenos que se denominan *suffioni.* Estas emanaciones atraviesan unos depósitos naturales ó artificiales llamados *lagoni*, en donde abandonan el ácido bórico. Se encuentra libre en algunos puntos de Toscana. También se halla en estado de borato sódico en la India y en estado de borato cálcico en el Perú.

Obtención.—Además de las hendiduras naturales por las que el vapor de agua arrastra el ácido bórico, se construyen lagonis artificiales, abriendo el mayor número de grietas posibles. Todos ellos se llenan con agua fría, que recibe por algún tiempo las emanaciones desprendidas del terreno, con lo cual se va saturando de los gases y vapores solubles. Llegado cierto límite se hace pasar el disolvente á unos depósitos, desde donde marcha á unas calderas de evaporación calentadas por el vapor de los suffioni; unas chimeneas de madera obligan al vapor á seguir el camino que le trazan unos conductos subterráneos que en las citadas calderas desembocan. Cuando la disolución marca 10° Beaumé, se conduce á unas cubas revestidas de plomo, en donde el ácido bórico se deposita cristalizado.

Cuando se quiere obtener en pequeñas cantidades, se trata por ácido clorhídrico una disolución concentrada y caliente de bórax:

$$\underbrace{(Bo_4\,O_7\,Na_2 + 10\,H_2\,O)}_{\text{Bórax}} +$$

$$+ \; 2\,Cl\,H = 2\,Cl\,Na + 5\,H_2\,O + 4\,Bo\,O_3\,H_3.$$

Propiedades.—Es sólido, cristaliza en escamas nacaradas, brillantes, suaves al tacto, de poco sabor y peso específi-

co 1,435 á 25°. Es más soluble en el agua caliente que en la fría, siendo también soluble en el alcohol y glicerina. No obstante ser bastante fijo por vía seca, es arrastrado por el vapor de agua al hervir sus disoluciones en este líquido. La disolución acuosa da color rojo á la tintura de tornasol y pardo á la de cúrcuma, aun en presencia del ácido clorhídrico; esto le distingue de los álcalis. La disolución alcohólica arde con llama verde, debida á los vapores de éter bórico formado. Calentado á 100° pierde agua, transformándose en ácido metabórico:

$$Bo\,O_3\,H_3 \;-\; H_2\,O = Bo\,O_2\,H.$$

Si se somete á la temperatura de 150° se forma un ácido polibórico (tetrabórico $Bo_4\,O_7\,H_2$) que se produce en virtud de la siguiente reacción:

$$4\,Bo\,O_3\,H_3 \;-\; 5\,H_2\,O = Bo_4\,O_7\,H_2$$

y constituye la mayor parte de los boratos. Se admiten otros ácidos polibóricos.

Aplicaciones.—Se utiliza mucho en medicina, en la fabricación de algunas clases de vidrio, para la obtención del bórax y para impregnar las mechas de las bujías esteáricas.

Boratos.—El más importante es el bórax ó tetraborato sódico. Los alcalinos son solubles en el agua y funden en masas vítreas facilitando la fusión de los cuerpos con ellos mezclados. Pueden reconocerse el ácido bórico y los boratos por comunicar á la llama del alcohol color verde. Con el cloruro de bario dan los solubles precipitado blanco, soluble en exceso de agua. El nitrato argéntico origina precipitados blancos, amarillentos ó pardos, según la dilución y la temperatura de los boratos disueltos. El papel de cúrcuma se tiñe de color pardo rojizo en contacto de una solución acidificada por clorhídrico de un borato.

Nitruro de boro.—Bo N.—Este cuerpo se forma directamente calentando á elevada temperatura el boro amorfo con el nitrógeno ó el óxido nítrico secos. El procedimiento de obtención más sencillo es el que consiste en calentar al rojo en un crisol de platino una mezcla de bórax anhidro y sal amoníaco, en cantidad este cuerpo doble que aquél.

Es un sólido de color blanco, amorfo, infusible é inal-

terable en contacto del aire á la temperatura del rojo. Presenta como propiedad importante la de reaccionar con el agua á la temperatura de 250°, dando ácido bórico con desprendimiento de amoníaco.

A la descomposición por el agua del nitruro de boro y del sulfuro de este mismo metaloide ($Bo_2 S_3$), se atribuye el origen del ácido bórico en las fumarolas de Toscana.

CAPITULO XIX

Metaloides carbonoideos

Los metaloides correspondientes á este grupo se combinan con el hidrógeno en proporciones variables; sus analogías no son tan notables como las observadas entre los elementos comprendidos en los demás grupos. El boro colocado aquí por Dumas se distancia de los demás por la cuantivalencia, lo cual explica el sitio en que lo hemos estudiado, presentando en cambio alguna analogía por la facilidad con que se unen los tres elementos con el nitrógeno y por la estabilidad de los compuestos resultantes. Las propiedades físicas también se parecen bastante.

CARBONO

Símbolo C Peso atómico = 12

Historia. Estado natural.—Es conocido desde los tiempos más antiguos; los autores de la nomenclatura le dieron el nombre de carbono para distinguir la especie química pura de las mezclas con otras materias y en las que el elemento es la substancia predominante. Estas mezclas constituyen los carbones. El carbono se encuentra abundantísimo en la naturaleza. También se encuentra formando los carbonatos, anhidrido carbónico y otros cuerpos. Para su estudio dividiremos las variedades de carbono en naturales y artificiales.

Estudiados los primeros por orden de riqueza en carbono, el más puro que nos encontramos es el

Diamante.—En tiempo remoto se consideró como cristal de roca; Bergman (1777) demostró que no tenía sílice, quedando con ello sin autoridad las ideas antiguas; Lavoissier patentizó que el diamante era carbono, y Davy (1816) averiguó los componentes del producto de la combustión, resultando ser anhidrido carbónico en volumen igual al oxígeno

consumido; en virtud de estos y otros trabajos modernos, puede considerarse como el carbono más puro que se conoce, el cual se presenta cristalizado.

En países como Montes-Urales, California, Brasil y otros, se conservan modelos de gran valor, por su tamaño extraordinario. Cristaliza en el sistema regular, distinguiéndose por su gran dureza. La densidad oscila entre 3,5 y 3,55 y su poder dispersivo para la luz es considerable. La talla hace variar la intensidad de su brillo, aumentando éste al multiplicarse el número de caras. La figura 54 presenta una pirámide con facetas ó caras laterales triangulares, y la figura 55 una cara

Fig. 54

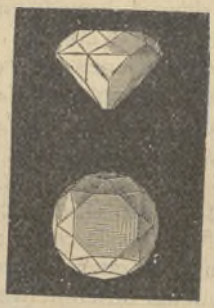


Fig. 55

superior rodeada de caras triangulares y rómbicas que se multiplican formando una pirámide inferior.

La acción del calor sobre el diamante varía según actúe en contacto ó al abrigo del aire. Calentado en contacto de éste, arde al rojo. No es buen conductor de la electricidad y se electriza por frotamiento.

Varias han sido las tentativas hechas para obtenerlo artificialmente. El que consiguió mejor resultado fué Moissan (1893), haciendo disolver el carbono en el hierro fundido, operando á elevadísima temperatura en el horno eléctrico ideado por él (fig. 56). Los diamantes que obtuvo fueron pequeños. Para prepararlos se enfría bruscamente la masa fundida dejándola caer

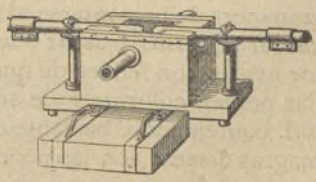


Fig. 56

en agua; primero se solidifica la parte exterior, mientras que la interna permanece líquida; ésta se enfría poco á poco sacando del agua la masa, la cual suelta el carbono en forma cristalina por la enorme presión que experimenta.

Grafito.—Llámase también *plombagina*, y es una variedad perfectamente caracterizada por la poca adherencia que existe entre sus partículas, siendo esto la causa de rayar el papel y de que se aplique á la fabricación de lapiceros.

Se encuentra en los terrenos primitivos: cristalino en Ceylan y la India y amorfo en la Siberia Oriental y otros países.

Es de color gris de acero y en general se presenta en masas hojosas, siendo buen conductor del calor y la electricidad; su densidad oscila entre 2,1 y 2,4. La manera de actuar este combustible con los agentes oxidantes, le diferencia de los demás carbones naturales. La oxidación por el ácido nítrico y el clorato potásico da origen á un ácido llamado por unos *grafítico* y por otros *óxido grafítico*, el cual es amarillo y de estructura laminar.

Antracita.—Se encuentra en los terrenos anteriores al carbonífero. Es de color negro; la densidad varía entre 1,3 y 1,5, siendo un cuerpo completamente falto de forma cristalina. Se quema difícilmente y sólo á temperaturas muy altas y con el auxilio de chimeneas de gran tiro.

Hulla.—De origen vegetal este combustible, procede de restos de vegetales que, sepultados en la tierra, con el transcurso de los siglos experimentaron una combustión lenta.

Entre los elementos que suelen acompañar á las hullas, cumple mencionar el sulfuro de hierro, causa á veces de inconvenientes, pues transformándose en sulfato disgrega el carbón, inutilizándolo en algunas ocasiones.

Desde el punto de vista industrial, se dividen éstas según la manera de presentarse al someterlas al fuego en *hullas grasas*, *semigrasas* y *secas ó magras*. Las primeras presentan color negro, son fáciles de quemar y dan llama larga; las segundas poseen color gris de acero, se inflaman con más dificultad, conteniendo bastante cantidad de sulfuro de hierro y las magras ó secas son las peores, pues ricas en carbono se contraen mucho al convertirlas en cok y lo dejan arenoso.

Existen otras clases de hullas consideradas por algunos, entre las que se citan el *cannel-coal* que arde con llama brillante, y la variedad *splint-coal* que se quema con mucho

humo, presentando mayor cantidad de cenizas que ningún otro tipo.

Lignito.—Se encuentra en los terrenos cretáceos y es de formación más reciente que la hulla. Diversas variedades de lignitos pueden distinguirse: el *lignito común*, el *fibroso* y el *terroso;* en la primera clase se comprende un carbón de forma compacta y brillante que se llama *azabache*. Destilados los lignitos producen el llamado *vinagre de leña*, de gran riqueza en productos orgánicos.

Turba.—Es poco importante y muy impuro. En su combustión se producen gases de mal olor.

CARBONES ARTIFICIALES

Carbón de madera.—Es el carbón artificial más conocido y se produce por efecto de la combustión incompleta de la madera. Cuando no se quieren utilizar los productos de la destilación, la carbonización se hace en pilas. El procedimiento más antiguo nos lo indica la figura 57 [1].

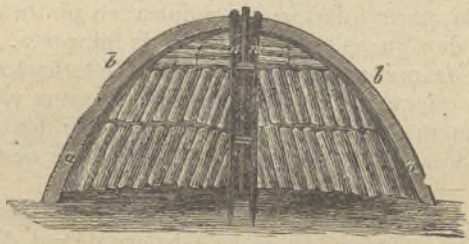


Fig. 57

El carbón bien preparado debe tener la fractura negra, ser sonoro y quemarse sin humo y apenas llama. La propiedad más importante de este carbón es la de absorber los gases,

1 Este consiste en colocar trozos de madera, próximamente de igual longitud, alrededor de unas estacas clavadas verticalmente en el suelo y que sirven de chimenea. La mole se compone de dos ó tres capas de leños, en forma que los más gruesos en torno de la chimenea ocupen la región central. En la parte inferior se colocan horizontalmente troncos en dirección de los radios de la circunferencia, cuyo centro es el eje vertical, con objeto de que el aire pueda circular por entre ellos penetrando por unas aberturas hechas en la base de la pila. Una vez construida ésta, se termina la mole con un revestimiento de tierra. La combustión empieza echando leña encendida por la chimenea central, y cuando el humo que por ésta sale se presenta transparente, se impide su salida á la vez que se abren varios *respiraderos*, hasta que la aparición de dicho humo indica que deben cerrarse todas las aberturas. Una vez fría la pila, al cabo de algunos días se deshace para recoger el carbón.

por lo cual se usa como antiséptico y antipútrido, y en medicina como absorbente y desinfectante.

Carbón animal.—Se obtiene calentando huesos de animales en grandes marmitas de hierro (figura 58) que se ponen en un horno especial donde se aplica el fuego, unas sobre otras, de modo que la superior sirve de tapadera á la inmediata, procurando tengan salida los gases. Este carbón posee en alto grado la propiedad de decolorar los líquidos. En los laboratorios se emplea para la purificación de algunos cuerpos. Si se quiere obtener exento de sales cálcicas, hay que tratarlo con ácido clorhídrico y lavar después con agua repetidas veces.

Fig. 58

Negro de humo.—Se obtiene quemando incompletamente las resinas ó los residuos de la extracción de la esencia de trementina en una vasija que se calienta por medio de un horno; los humos formados se hacen llegar á unas cámaras de condensación y á unos sacos de tela tupida que pueden vaciarse por la parte inferior. Se emplea en pintura y para la fabricación de algunas tintas como la de imprenta.

Carbón de azúcar.—Es el más puro de todos los amorfos. Se obtiene quemando azúcar purificado en una vasija tapada imperfectamente, de modo que puedan salir los humos. Se purifica calentando la masa al rojo en corriente de cloro.

Cok.—Es el residuo que dejan las hullas cuando se calientan en vasos cerrados en las fábricas de gas del alumbrado. Las grandes aplicaciones á que se le destina han originado la necesidad de instalar hornos especiales para atender las exigencias de la industria, por ser insuficiente el cok preparado en dichas fábricas.

Propiedades del carbono.—A las propiedades que hemos asignado al describir cada uno de los carbones, debemos añadir otras que son patrimonio del elemento que estudiamos. El carbono tiene gran tendencia á polimerizarse, saturando consigo mismo una ó varias de sus cuantivalencias. El peso atómico es pequeño, á pesar de conocerse en estado sólido. A la temperatura del arco eléctrico se combina directamente con el hidrógeno, formando acetileno. En estado

amorfo es atacado por el fluor á la temperatura ordinaria, y á la del rojo el grafito. El carbono descompone al ácido nítrico, y en contacto de los óxidos metálicos, mediante el calor, se apodera del oxígeno, formándose anhidrido carbónico ú óxido de carbono.

Reconocimiento.—Se reconoce por su color negro y por ser insoluble é infusible. Quemado en presencia del aire ó del oxígeno se produce un gas que enturbia el agua de barita y que neutralizado con el amoníaco da con el cloruro bárico precipitado blanco. Calentado con ácido sulfúrico concentrado se desprende gas carbónico y anhidrido sulfuroso.

SILICIO

Símbolo Si Peso atómico = 28,4

Historia. Estado natural.—Fué descubierto por Berzelius y aislado en 1810. No existe libre ó nativo, pero sí muy abundante, formando la sílice y multitud de silicatos. Sus minerales más importantes, son: el cuarzo, cristal de roca, arena, jaspe, ópalo y feldespato. La llamada *tierra de infusorios*, que en las proximidades de Berlín existe, es una arena fina é hidratada, en la cual se hallan los restos de dichos organismos. Se conoce en los estados alotrópicos, amorfo y cristalino.

Obtención.—*Silicio amorfo.*—Se prepara reduciendo por el sodio el fluoruro doble de silicio y potasio seco:

$$Si\,Fl_6\,K_2 + 2\,Na_2 = 4\,Fl\,Na + 2\,\overline{Fl\,K} + Si.$$

Con objeto de que el sodio no se oxide por la acción del aire y de aumentar la fluidez de la masa, se coloca sobre la mezcla una capa de cloruro de sodio. Frío el producto obtenido, se trata con agua después de roto el crisol para extraer el silicio amorfo. S. C. Deville también lo obtuvo haciendo pasar vapores de cloruro de silicio por un tubo calentado al rojo que contenía sodio, colocado en una navecilla de porcelana:

$$\underset{\text{Cloruro de silicio}}{Si\,Cl_4} + 2\,Na_2 = 4\,Cl\,Na + Si.$$

Silicio cristalizado.—Se obtiene calentando fuertemente

en un crisol de barro refractario una mezcla de fluoruro doble de silicio y potasio seco, zinc en láminas y pedazos de sodio; se cubre la masa con más fluosilicato potásico; tapado el crisol se eleva mucho la temperatura, hasta que, agitando con varilla de hierro, empieza la volatilización del zinc. Una vez frío el crisol, se extrae el botón de este metal, se lava con agua y trata por ácido clorhídrico que, disolviendo el zinc, deja los cristales en libertad.

Propiedades.—Se presenta en forma de polvo pardo obscuro. Es mal conductor del calor y la electricidad. A temperatura muy elevada se funde difícilmente, y en contacto del aire se quema desprendiendo gran cantidad de calor. Es inatacable por los ácidos, excepto el fluorhídrico. Por la acción prolongada del calor al abrigo del aire ó disolviéndolo en el zinc, pasa á la modificación cristalizada.

El silicio cristalizado funde á 1.200° y tiene por peso específico 2,49. Se disuelve en caliente por la potasa ó sosa desprendiendo hidrógeno.

Los halógenos se combinan con él; el fluor lo hace en frío, y el cloro, bromo y yodo por la acción del calor.

GERMANIO

Símbolo Ge Peso atómico = 72,5

Fué descubierto por Winckler en 1886 en un mineral de plata llamado *argirodita.* Se obtiene fundiendo el mineral con nitro y carbonato potásico, tratada la escoria por agua y neutralizada la disolución con ácido sulfúrico se evapora y calcina, quedando óxido de germanio insoluble que se reduce por el hidrógeno. También puede obtenerse reduciendo el bióxido de germanio con el magnesio ó carbón:

$$Ge\,O_2 + 2\,Mg = 2\,Mg\,O + Ge.$$

Se presenta con un color blanco grisáceo, de peso específico 5,47 á 20°, funde á 900° y calentado en contacto del aire ó del oxígeno arde y se convierte en bióxido. El ácido clorhídrico no le ataca, el sulfúriro concentrado y en caliente le disuelve y el nítrico le oxida.

CAPÍTULO XX

Compuestos del carbono y del silicio

El carbono y el silicio se combinan con el hidrógeno, formando el primero una multitud de compuestos orgánicos (hidrocarburos) y el segundo un cuerpo fundamental que justifica la tetravalencia de este elemento, y que no tiene la importancia que para nosotros presenta el metano ó formeno CH_4. Reservaremos, pues, el estudio de éste para el lugar correspondiente, á fin de que todas las combinaciones orgánicas lleven su natural enlace.

Hidrógeno siliciado.—$SiH_4 = 32{,}432$.—Se prepara por la acción del ácido clorhídrico sobre el siliciuro de magnesio, operando á la temperatura ordinaria:

$$SiMg_2 + 4\,ClH = 2\,Cl_2Mg + SiH_4.$$

En la práctica se emplea un frasco lleno de agua hervida, donde se coloca el siliciuro de magnesio, cuyo tapón deja pasar un tubo de desprendimiento lleno de agua hervida y un tubo de seguridad recto que sirve para dejar caer el ácido clorhídrico, resbalando por sus paredes á fin de que no entre aire. Las burbujas de siliciuro de hidrógeno se inflaman espontáneamente en contacto de éste. El cuerpo puro se prepara por la acción del éter silícico fórmico sobre el sodio.

Es un gas incoloro, insoluble en el agua, de olor desagradable, descomponible por el calor. Se liquida á 11° y presión de 50 atmósferas. Arde al contacto del aire dando coronas blancas de anhidrido silícico. Es un cuerpo reductor.

Cloruro de silicio.—$SiCl_4 = 170{,}2$.—Se prepara por la acción del cloro seco sobre una mezcla íntima de arena fina (anhidrido silícico) y carbón; la masa se reune en unas bolas hechas con aceite y se colocan dentro de una retorta tubulada, donde se calientan á la vez que pasa una corriente de cloro:

$$2\,Cl_2 + Si\,O_2 + 2\,C = Si\,Cl_4 + 2\,C\,O.$$

Los vapores producidos se condensan en un tubo rodeado de una mezcla frigorífera.

Es un líquido incoloro, que hierve á 59,5° y da humos en contacto del aire húmedo, reaccionando con el agua del siguiente modo:

$$Si\,Cl_4 + 4\,H_2O = Si\,O_4H_4 + 4\,Cl\,H.$$

El *tetrabromuro de silicio* $Si\,Br_4$, es un cuerpo líquido que se prepara como el anterior. En contacto del aire también emite humos blancos.

El *tetrayoduro de silicio* $Si\,I_4$ se obtiene por la acción del vapor de yodo sobre el silicio calentado al rojo, arrastrado aquél por una corriente de anhidrido carbónico seco. Funde á 12° y por el calor arde en el aire. Con el agua da los ácidos silícico y yodhídrico.

Fluoruro de silicio.—$Si\,Fl_4 = 104{,}4$.—Se forma este cuerpo por la unión directa de los elementos que entran en su constitución, y por la acción del ácido fluorhídrico sobre el anhidrido silícico ó los silicatos. Esta última reacción suele utilizarse para preparar dicho cuerpo, empleando ácido fluorhídrico naciente, para lo cual se calienta con ácido sulfúrico concentrado una mezcla de fluoruro cálcico y arena. La reacción que tiene lugar, es:

$$Si\,O_2 + 2\,Fl_2Ca +$$
$$+ 2\,S\,O_4H_2 = 2\,S\,O_4Ca + 2\,H_2O + Fl_4\,Si.$$

Es un gas incoloro, de olor irritante, que da abundantes humos blancos en contacto del aire. Su propiedad característica es la de reaccionar en contacto del agua con formación de los ácidos metasilícico é hidrofluosilícico ó fluosilícico.

$$3\,Si\,Fl_4 + 3\,H_2O = \underset{\text{Acido metasilicico}}{Si\,O_3H_2} + \underset{\text{Acido hidrofluosilicico}}{2\,Si\,Fl_6H_2}.$$

Acido hidrofluosilícico.—$Si\,Fl_6H_2$ ó $Si\,Fl_4$, $2\,Fl\,H$. Se obtiene aprovechando la reacción anteriormente indicada del fluoruro de silicio con el agua. Se opera empleando un matraz (fig. 59) productor de fluoruro de silicio, el cual va por medio de un tubo á una probeta con mercurio y casi llena

de agua; el extremo de dicho tubo debe estar perfectamente seco y sumergirse en el mercurio para evitar que se obstruya. Terminada la operación se cuela el líquido por un lienzo, exprimiendo éste para separar la sílice gelatinosa formada; después se concentra en baño de maría. Así obtenido este cuerpo contiene por impureza ácido sulfúrico, y como quiera que se emplea como reactivo diferencial de las sales báricas y de las de estroncio[1], el aparato descrito para su obtención debe modificarse. Al efecto, se coloca en comunicación con el tubo de desprendimiento y entre el matraz y la vasija una campanita de pie perfectamente seca, en cuyas paredes se condensa el ácido sulfúrico arrastrado y de la cual parte otro tubo, conductor del fluoruro de silicio, que se une con un embudito puesto al revés y sumergido en la vasija que contiene agua.

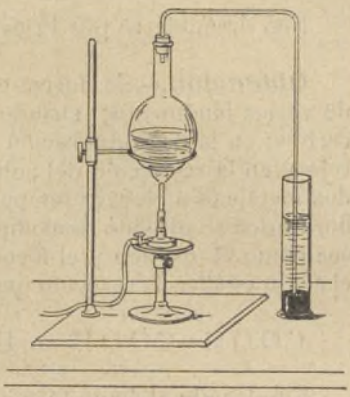


Fig. 59

El ácido hidrofluosilícico es un ácido enérgico empleado para reconocer y separar el bario y para obtener el ácido clórico.

Hidrofluosilicatos.—Son las sales derivadas del ácido hidrofluosilícico, solubles en su mayoría en agua y descomponibles por el calor. Calentadas dichas sales con ácido sulfúrico concentrado se descomponen, dando fluoruro de silicio y ácido fluorhídrico. El ácido hidrofluosilícico y sus sales dan con el cloruro bárico un precipitado cristalino de hidrofluosilicato bárico insoluble en los ácidos diluídos. El amoníaco en exceso da fluoruro amónico y sílice gelatinosa que se deposita.

El germanio forma un tetracloruro humeante al aire que hierve á 87°, y un tetrafluoruro que con el agua produce un ácido análogo al hidrofluosilícico.

1 El ácido sulfúrico precipita con las sales de bario y estroncio, dando los sulfatos insolubles correspondientes. El ácido hidrofluosilicico sólo da precipitado con las sales báricas.

ÓXIDO DE CARBONO

Fórmula C O Peso molecular = 28

Fué descubierto por Priestley en 1796.

Obtención.—Se forma este compuesto á consecuencia de varios fenómenos; cuando se quema incompletamente el carbón; en la descomposición del agua por este elemento al rojo y en la reducción del anhidrido carbónico, y ciertos óxidos metálicos á elevada temperatura por el carbón. En los laboratorios se obtiene descomponiendo algunos ácidos orgánicos como el oxálico y el fórmico por el ácido sulfúrico. Con el ácido oxálico la reacción que tiene lugar es:

$$COOH—COOH = H_2O + CO + CO_2.$$

Empleando el ácido fórmico se obtiene el óxido de carbono más puro:

$$H—COOH = H_2O + CO.$$

La operación con el ácido oxálico se verifica calentando dichos cuerpos suavemente en un matraz; los gases que se desprenden se hacen pasar por una lejía de sosa que retiene el anhidrido carbónico dejando en libertad el óxido, el cual se recoge en probetas en la cuba de agua.

Propiedades.—Es un gas incoloro, inodoro, de peso específico 0,967 con relación al aire, poco soluble en el agua. Se liquida á —195° á la presión ordinaria. Evaporado en el vacío se solidifica á — 207°, formando una masa blanca.

El óxido de carbono atraviesa por difusión á la temperatura del rojo chapas de hierro colado. Es un cuerpo esencialmente reductor; arde con llama azulada, formando anhidrido carbónico; reduce los óxidos metálicos á elevada temperatura, pasando él á gas carbónico y dejando libre el metal. En frío reduce las sales de oro. Se une al cloro formando cloruro de carbonilo, y al vapor de azufre dando sulfuro de carbonilo.

El óxido de carbono es sumamente venenoso, y á él son debidas las asfixias é intoxicaciones producidas por el *tufo* de los braseros mal encendidos.

Reconocimiento.—Para la investigación de este cuerpo se hace pasar á través de una disolución de sulfato ferroso amoniacal, á fin de absorber el oxígeno, y luego á través de otra acuosa de sangre al 1 p. $^0/_0$ y á 0°; si después se añade tanino y el color rojo del líquido pasa á pardo, la sangre es normal, pues con la hemoglobina oxicarbónica no se produce esta reacción (Kusikel).

Aplicaciones.—Es un agente reductor en la obtención de algunos metales; formando parte del llamado gas de agua le utiliza la industria para producir gran cantidad de calor, transformable en trabajo mecánico y luz por la incandescencia de algunos cuerpos.

ANHIDRIDO CARBÓNICO

Sinonimia. Aire silvestre, ácido carbónico.

Fórmula CO_2 Peso molecular = 44

Historia. Estado natural.—Fué aislado en 1648 por Van Helmont, dándole el nombre de aire silvestre; Lavoissier, Dumas y Stas, dieron á conocer su composición.

El anhidrido carbónico libre existe en pequeña cantidad en la atmósfera y en mayor proporción disuelto en las aguas llamadas gaseosas ó carbónicas. Se produce en mucha cantidad por la respiración de los animales, por las combustiones y en las fermentaciones. El anhidrido carbónico atmosférico es la principal fuente que proporciona al vegetal el carbono necesario para su nutrición y desarrollo. Se exhala en bastante cantidad á consecuencia de la actividad volcánica de ciertos lugares, siendo notables el valle de la muerte en Java y la gruta del perro cerca de Nápoles.

Obtención.—El anhidrido carbónico se produce por la combustión del carbón ó actuando el calor sobre ciertos carbonatos. De ordinario se prepara, descomponiendo el carbonato cálcico (mármol ó creta) por el ácido clorhídrico:

$$CO_3Ca + 2\,ClH = Cl_2Ca + CO_2 + H_2O.$$

El aparato que se utiliza para practicar esta reacción, es igual al que sirve para obtener el hidrógeno.

También se utiliza en algunas industrias (azúcar, carbona-

to cálcico, etc.), el anhidrido carbónico procedente de calcinar los carbonatos de cal.

Propiedades.—Es un gas incoloro, de olor picante y sabor ligeramente ácido. Su densidad es 1,529, tomada en las condiciones normales de presión y temperatura, por lo cual, cuando ocurre un desprendimiento de este cuerpo, el gas tiende á ocupar la superficie del suelo y el fondo de las vasijas que lo contienen, pudiendo por lo tanto trasvasarlo cual si fuera un líquido. Si al trasvasar el anhidrido carbónico la vasija que lo recibe contiene en su fondo una bujía encendida, se apaga la luz por la propiedad que posee de no alimentar la combustión; y si en un recipiente (fig. 60) se colocan á distintas alturas varias cerillas encendidas, haciendo llegar el gas por un tubo que entre hasta el fondo del vaso, las llamas se apagan de abajo arriba, á consecuencia de ganar la vasija el gas carbónico como si se llenara de un líquido.

Fig. 60

Es soluble en el agua; á 15° y bajo la presión normal un litro de aquel líquido disuelve un volumen igual de gas carbónico, pero si aumenta la presión, el coeficiente de solubilidad crece bastante, así como disminuye, desprendiéndose el gas cuando decrece, cuya propiedad se utiliza para la fabricación de aguas gaseosas y vinos espumosos. El anhidrido carbónico puede liquidarse y solidificarse. Su licuación tiene lugar á 0° y presión de 36 atmósferas. Hierve (líquido) á — 78°. Sólido es mal conductor del calor y se evapora lentamente al aire. Mezclado con éter desciende la temperatura, pudiendo llegar á — 110° en el vacío. Por la acción del calor el hidrógeno lo convierte en óxido. El potasio y el magnesio arden en el anhidrido carbónico, dejando el carbono en libertad. No sirve para la respiración, y los animales mueren en una atmósfera en que haya un exceso de este gas.

Reconocimiento.—El anhidrido carbónico puede reconocerse porque apaga los cuerpos en combustión y porque enturbia el agua de cal, formándose un precipitado de carbonato cálcico. Las disoluciones de gas carbónico enrojecen la tintura de tornasol azul.

Aplicaciones.—Empléase mucho en los laboratorios para obtener carbonatos y para precipitar el calcio, bario, etcétera. En la industria se usa en la fabricación del carbonato sódico y otros cuerpos. En medicina se administra en forma de aguas gaseosas de Seltz [1], limonadas, etc., para combatir los vómitos y estimular la secreción gástrica.

Carbonatos.—Pueden ser neutros ó ácidos. A estos últimos se les llama bicarbonatos, y sólo son bastante estables los alcalinos, pudiendo producir por la acción del calor carbonato neutro con desprendimiento de gas carbónico. Los neutros alcalinos son solubles en el agua y tienen reacción alcalina con la fenolftaleína y tornasol; los demás, insolubles, pero solubles muchos de ellos á expensas de un exceso de anhidrido carbónico. Los carbonatos neutros se descomponen por el calor; los alcalinos, para hacerlo, necesitan la temperatura del rojo vivo. El cloruro de bario precipita con los solubles, carbonato de bario blanco. Lo mismo hacen el acetato de plomo y el nitrato argéntico. Los bicarbonatos se diferencian de los carbonatos neutros en que, tratada la disolución por el sulfato magnésico, no da precipitado con los primeros y sí con los segundos. Las aguas que contienen bicarbonatos alcalinos no dan la reacción alcalina con la fenolftaleína (color rosa), pero calentando la producen por pasar á carbonatos.

Anhidrido silícico.—SiO_2 = 60,4.—Abunda mucho en la naturaleza en estado libre y en combinación formando gran número de silicatos, hallándose en el cuarzo, cristal de roca, arenas, ágatas, jaspes, pedernal, ópalo, etc.

Obtención.—Se prepara disolviendo en el agua el silicato sódico ó el potásico, y precipitando la sílice gelatinosa por medio del ácido clorhídrico. Lavada bien con agua, se deshidrata á 370°.

1 La preparación de aguas gaseosas ó carbónicas artificiales (llamadas aguas de Seltz) es la aplicación más importante. En la fabricación de estas aguas se aprovecha la mayor solubilidad del gas carbónico conforme aumenta la presión. Sobresaturadas las disoluciones merced á dicho aumento, al salir de las botellas ó sifones y encontrarse con la presión ordinaria, sueltan parte de dicho gas, pero queda disuelto en mayor cantidad que la que corresponde al volumen líquido en las nuevas condiciones en que se encuentra. Entre otros aparatos para obtener agua carbónica en pequeña cantidad se usa mucho el gasógeno de Briet.

Para las distintas aplicaciones industriales de este cuerpo se usa tal y como se encuentra en la naturaleza, escogiendo la variedad que más convenga al uso á que se destine.

PROPIEDADES.—Obtenido como queda dicho, es un polvo blanco, fusible al calor del soplete oxhídrico, formando un vidrio. El que se encuentra en la naturaleza es muy duro, raya al cristal, da chispas con el eslabón y es algo más denso que el amorfo. Los ácidos no le atacan, excepto el fluorhídrico. La potasa y la sosa le atacan auxiliando la acción por el calor, y los carbonatos alcalinos fundidos forman con la sílice los silicatos correspondientes, desprendiéndose anhidrido carbónico. El cloro y el carbón le reducen con formación de cloruro de silicio y óxido de carbono, según se ha indicado.

También es reducida la sílice por la acción combinada del azufre y el carbón á alta temperatura.

Aplicaciones.—Algunas variedades se emplean para fabricar aparatos de óptica y también para la obtención del vidrio y del cristal. Mezclada la arena con cal apagada, se obtiene uno de los morteros empleados en construcción.

Acidos silícicos.—Varios son los que se admiten, si bien están mal estudiados; los fundamentales son el orthosilícico $Si\,O_4\,H_4$ y el metasilícico $Si\,O_3\,H_2$. El primero se obtiene tratando una disolución diluída de orthosilicato sódico (vidrio soluble) por un exceso de ácido clorhídrico diluído:

$$Si\,O_4\,Na_4 + 4\,Cl\,H = 4\,Cl\,Na + Si\,O_4\,H_4.$$

El ácido orthosilícico separado queda disuelto en el líquido por su estado coloidal; pero si la masa se coloca dentro de una vasija cuyo fondo sea de papel pergamino y se sumerge en una cápsula con agua sola de manera que los niveles se hallen á una misma altura, el ácido clorhídrico y el cloruro sódico atravesarán el tabique permeable, quedando dentro del *dializador* la disolución de ácido orthosilícico [1]. El ácido metasilícico ha sido obtenido sometiendo el éter silícico á la acción del aire húmedo. Además de los ácidos citados se admiten otros llamados *polisilícicos*, cuya formación se explica

1 Con el nombre de *diálisis* dió á conocer el químico inglés Graham un medio de separación de los cuerpos, fundado en la mayor ó menor difusión molecular de los mismos. Las substancias menos difusibles tienen aspecto gelatinoso y no poseen la propiedad de cristalizar recibiendo el nombre de *coloides* y quedan en el dializador. Las más difusibles cristalizan, pudiendo pasar á través del tabique poroso, y se las llamó *cristaloides*.

por la unión de dos ó más moléculas de ácido orthosilícico que experimentan sucesivas deshidrataciones á variadas temperaturas.

Los ácidos silícicos son débiles por vía húmeda, pero por vía seca, como el ácido silícico es más fijo, descompone á los cloruros, sulfatos, etc., desalojando los ácidos respectivos y formando silicatos.

Silicatos.—Todos son sólidos, cristalizables ó amorfos, siendo insolubles en el agua, excepto los alcalinos. Los silicatos dobles de aluminio y sodio ó potasio, aunque insolubles en el agua, se descomponen por este líquido, disolviéndose el silicato alcalino y dejando libre alúmina. Calentada la mezcla de un silicato y fluoruro cálcico con ácido sulfúrico concentrado, desprende fluoruro de silicio. Los ácidos, y especialmente el clorhídrico, descomponen los silicatos, dejando libre ácido orthosilícico incoloro, algo soluble en los ácidos. Las sales de calcio, bario y magnesio dan precipitados solubles en el ácido clorhídrico. Si se funde un silicato en el anillo de un hilo de platino con la perla de sal de fósforo, el ácido silícico se separa, formando un precipitado opaco movible en la perla transparente (esqueleto silíceo).

Sulfuro de carbono.—$CS_2 = 76,12$.—Fué descubierto por Lampadius en 1796: más tarde lo estudiaron Climent y Vanqueliu.

Obtención.—Se prepara por la acción del azufre sobre el carbón al rojo. Industrialmente se obtiene calentando el carbón en una retorta de hierro que lleva un tubo en la parte inferior por donde se añade el azufre; otro tubo sirve para dar salida á los gases que se desprenden de la retorta, los cuales se conducen á una vasija donde se condensa la mayor parte del vapor de azufre arrastrado, y de ésta pasan á otro depósito formado por tres cilindros superpuestos, sumergidos en un recipiente lleno de agua, en los cuales se condensa el sulfuro de carbono. Así obtenido resulta impuro; para purificarlo se pone en contacto de cloruro cálcico, á fin de absorver el agua que contiene, destilando después en las debidas condiciones.

Propiedades.—Es un líquido transparente, incoloro, de peso específico 1,292 á 0°, de olor desagradable y fétido cuando está impuro. Es poco soluble en el agua; hierve á 46,2° y por su evaporación espontánea produce la congelación de pequeños cristales. Es un gran disolvente del yodo, del azufre, del fósforo y de las grasas.

El sulfuro de carbono es muy inflamable, formando con el oxígeno y el aire mezclas detonantes. Es un cuerpo endotérmico, venenoso, reductor y un agente de sulfuración importante.

Aplicaciones.—Se usa como disolvente é insecticida. En la industria también se emplea para la fabricación del caucho, en la obtención de algunos perfumes y para extraer ciertos aceites y grasas.

Acido sulfocarbónico CS_3H_2.—Así como los carbonatos tienen por fórmula general $CO_3M'_2$, los sulfocarbonatos responden á la fórmula $CS_3M'_2$. Tratado uno de estos últimos por ácido clorhídrico, queda en libertad el ácido sulfocarbónico, líquido oleaginoso, de color amarillo obscuro. Se descompone por el calor en hidrógeno sulfurado y sulfuro de carbono. Los *sulfocarbonatos* de los metales alcalinos son solubles en el agua, transformándose en carbonatos con desprendimiento de ácido sulfhídrico por la ebullición de sus disoluciones:

$$CS_3Na_2 + 3H_2O = CO_3Na_2 + 3H_2S.$$

CAPITULO XXI

Aire atmosférico

El aire constituye la masa gaseosa (atmósfera) que envuelve nuestro globo, en la cual se verifican multitud de fenómenos físicos, químicos y biológicos. A conocer su composición y principales propiedades dedicaremos unas líneas, á pesar de no ser una especie química definida.

Historia.—Fué considerado por los químicos antiguos como un elemento. Hasta fines del siglo XVIII en que se hicieron notables experiencias [1], no hubo claros trabajos que dieran á conocer su composición. En el año 1630 el farmacéutico Brun y el médico Rey discutieron el hecho observado por aquél acerca del aumento de peso que ciertos metales (como el estaño) experimentaban al calentarlos en contacto del aire. Unos 40 años después, el químico inglés Mayow se convenció de que la envolvente gaseosa que nos rodea contenía un principio activo que alimentaba las combustiones, y Lavoissier y Scheele, en 1775, determinaron los principales componentes del aire por procedimientos bastante seguros.

Composición. El aire es una mezcla.—El aire está formado por una mezcla de oxígeno, nitrógeno, argón, vapor ácueo, anhidrido carbónico y los llamados gases nobles helio, neón, kriptón y xenón. La proporción en que se encuentran los tres primeros es casi invariable en las diferentes capas atmosféricas; no así las cantidades de vapor acuoso y anhidrido carbónico, que dependen de las estaciones, vegetación, alturas, etc. El aire es el receptáculo de todas las emanaciones que se exhalan en los distintos puntos de la superficie de la tierra, pues á él van á parar el anhidrido sulfuroso producto de la combustión de la hulla y del cok, el ácido sulfhídrico y el amoníaco desprendido en la descomposición de las subs-

1 Lavoissier y Scheele.

tancias sulfuradas y nitrogenadas, el ozono formado en las tempestades, etc. A estos cuerpos existentes en el aire hay que añadir otros sólidos que constituyen el llamado *polvo atmosférico* (sales, sílice, carbón, granos de polen, pelos, células, esporos, bacterias, etc.) [1].

Citados los componentes del aire, vamos á demostrar, ateniéndonos á los fijos y principales, que están mezclados. El oxígeno y el nitrógeno, que son los que más abundan, no se hallan en las proporciones que determinan sus pesos atómicos, ni su relación corresponde á la ley de los volúmenes, pues desde los puntos de vista ponderal y volumétrico, las cantidades de dichos elementos, aunque fijas, no guardan la sencillez que por las leyes de la combinación preside la formación de especies químicas. Todos los cuerpos que forman la composición del aire conservan en él su individualidad y caracteres propios, pues si mezclamos dichos cuerpos en la relación que guardan en la atmósfera, resulta una mezcla semejante al aire, con idénticas propiedades que éste y formada sin contracción de volumen, desarrollo de calor ni fenómeno alguno de los que acompañan á la combinación química.

Cuando el aire se disuelve en el agua, lo hace con arreglo á los coeficientes de solubilidad de los gases que lo constituyen y á la presión parcial que cada uno ejerce sobre la mezcla. Liquidado el aire por los métodos hoy usados, conserva las propiedades de las mezclas, pudiendo separarse por destilación fraccionada el producto más volátil (nitrógeno) y obtener oxígeno bastante concentrado.

Propiedades.—Siendo el aire una mezcla de oxígeno y nitrógeno principalmente, participa de las propiedades de uno y otro cuerpo simple. En pequeñas proporciones es un gas incoloro como sus componentes, pero en grandes masas presenta color azul. Su densidad con respecto al hidrógeno = 1 es 14,378. Es soluble en el agua, y estando seco, mal conductor del calor y electricidad.

Todos los estudios hechos hasta hoy sobre la mezcla atmosférica en estado líquido, se han verificado después de ha-

1 La presencia del oxígeno queda probada por los fenómenos de combustión, por la oxidación de los metales, etc., la del nitrógeno se demuestra practicando alguna de las experiencias al hablar de su extracción; la del vapor de agua se hace patente por la condensación de gotas líquidas en la superficie exterior de un vaso que contenga una mezcla frigorífica y también por la licuación que experimentan en contacto de la atmósfera ciertas sales delicuescentes, como los cloruros de zinc y calcio, y el anhídrido carbónico por el enturbiamiento que se observa, poniendo en contacto del aire una copa con agua de cal. Respecto á los demás elementos y combinaciones nada hemos de añadir, pues en lugar oportuno se han expuesto y han de citarse los medios de que puede valerse el químico para su reconocimiento.

ber conseguido tal licuación el profesor Dr. Linde, de Munich, con el aparato que representa la figura 61 [1].

El aire líquido tiene ligero color azul. Su densidad oscila de 0,9 á 1,1, siendo por lo tanto muy próxima á la del agua. Por tratarse de una mezcla, no es fijo su punto de ebullición, pues el fenómeno empieza á la temperatura de — 195°, correspondiente al nitrógeno, y termina á — 181° que es la temperatura de licuación del oxígeno. Se le conserva en vasijas de dobles ó cuádruples paredes (fig. 62), con objeto de evitar la calefacción por la temperatura exterior.

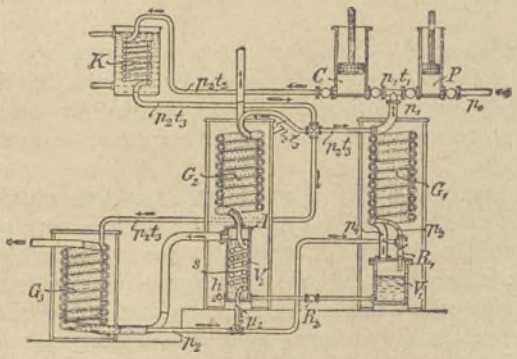


Fig. 61

Fig. 62

La carne, los huesos, el fieltro, etc., adquieren tal dureza si se sumergen en el aire líquido, que pueden romperse con un martillo. A causa de la gran masa de oxígeno condensada las propiedades oxidantes del aire en este estado son muy enérgicas; un trozo de madera que tenga un punto en ignición se enciende al aproximarlo á la superficie del aire líqui-

1 El mecanismo de este aparato es el siguiente: un compresor C hace variar la presión del aire; la temperatura que se eleva algo por el cambio de aquélla, se hace menor que antes en su paso por el refrigerante K, adquiriendo un valor relativamente bajo á una presión constante mucho mayor. En este estado el aire es conducido al aparato de contracorriente, constituído por un serpentín de cobre, formado por tubos concéntricos de este metal de varios cientos de metros de longitud, el cual va colocado dentro de una caja preservada del calor exterior por substancias malas conductoras; en este aparato desciende más la temperatura del aire. Por medio de la válvula reguladora R_1, el aire entra en el recipiente V_1, que también está protegido contra toda absorción de calor, y en el que la presión es inferior á la que posee á su llegada, verificándose un expansionamiento que da por resultado un gran descenso de temperatura. Así enfriado vuelve al serpentín, atravesando el espacio comprendido entre el tubo central y el siguiente; enfría al que, procedente de las bombas, pasa en sentido opuesto, volviendo después á ellas para alcanzar de nuevo la presión superior. Nuevas expansiones con este aire más frío y con el resultante de la segunda, tercera, etc., suman una temperatura más baja que la correspondiente al punto crítico, determinando la licuación del aire.

Las letras t_1, t_2, etc. y p_1, p_2, etc., representan respectivamente las temperaturas y presiones que el aire va adquiriendo en el aparato.

do, así como las materias porosas combustibles empapadas en dicho cuerpo, arden con violencia cuando se aproxima á ellas una llama. Por esta propiedad se aprovecha para obtener explosivos. En medicina se usa para combatir algunas enfermedades de la piel, de origen microbiano.

Las propiedades químicas del aire en estado gaseoso son las del óxigeno, debilitada su acción por el nitrógeno. Algunos metales arden con incandescencia mediante la acción del calor. Otros se oxidan sin incandescencia y un gran número experimentan una combustión lenta, con aumento sensible de temperatura.

Análisis del aire.—Nos referimos á la composición cuantitativa del mismo, que puede determinarse con referencia á las cantidades en peso ó en volúmen, según las que el oxígeno y el nitrógeno (componentes principales) se hallan mezclados.

Análisis en volumen.—*Por absorción del oxígeno mediante el fósforo.*—Para ello se mide un volumen de aire seco privado de gas carbónico sobre la cuba de mercurio, introduciendo luego un cilindro de fósforo al extremo de un alambre de platino, el cual se deja hasta que no suba más el mercurio, ó el fósforo no aparezca luminoso en la obscuridad, que será cuando el oxígeno haya sido totalmente absorbido. Terminada la absorción, se saca el cilindro de fósforo y se observa el volumen de nitrógeno que queda, teniendo en cuenta la presión atmosférica y la temperatura, con el fin de hacer las debidas correcciones.

Por el pirogalato potásico.—Medido un volumen de aire en las mismas condiciones que antes, se introduce por medio de una pipeta curva una disolución alcalina de ácido pirogálico, para que el oxígeno sea absorbido; se mide después el volumen que queda de nitrógeno para restarlo del total antes leído y obtener el del oxígeno. Debe tenerse cuidado de hacer en la lectura la corrección necesaria, pues los cambios de temperatura varían mucho el volumen.

Por los eudiómetros.—Por detonación se realiza el análisis del aire en el eudiómetro de Bunsen [1]. Para ello se mide en el tubo eudiométrico un volumen de aire privado de gas carbónico y añade luego un exceso de hidrógeno puro, determinando de nuevo el volumen total y haciendo en seguida saltar la chispa [2]. El volumen que ha desaparecido en forma

1 Véase mi obra «Tratado elemental de Química general y aplicada», pág. 36, fig. 24.
2 Al verificarse la combinación del oxígeno con el hidrógeno hay gran depresión del

de agua después de saltar la chispa eléctrica, nos permite calcular la cantidad de oxígeno existente en el aire empleado, y restando del volumen de éste el de dicha cantidad, se tendrá la proporción de nitrógeno.

Análisis en peso.—El método más exacto de los practicados es debido á Dumas y Boussingault, y consiste en hacer pasar aire desprovisto de anhidrido carbónico y vapor acuoso por cobre calentado al rojo que absorbe el oxígeno; el nitrógeno se recoge en un globo vacío de cristal. El aparato empleado (fig. 63) consta de un tubo largo B B′ de vidrio refractario, provisto de llaves en sus extremos, y en el cual se ponen virutas de cobre previamente oxidado y reducido luego por una corriente de hidrógeno puro. En este tubo se hace el vacío y se pesa antes de la operación. Así dispuesto, se coloca en un horno de combustión, enlazándolo por un extremo con un globo de vidrio A, en el que también se ha hecho el vacío y pesado, y por el otro con dos tubos K é I y uno de bolas H, conteniendo los primeros potasa caústica en trozos y éste una disolución del mismo cuerpo, para absorber el anhidrido carbónico del aire. Por fin, una serie de tubos G, F, E, D y C contienen piedra pómez impregnada en ácido sulfúrico, los cuatro primeros, y el último, de bolas, ácido sulfúrico

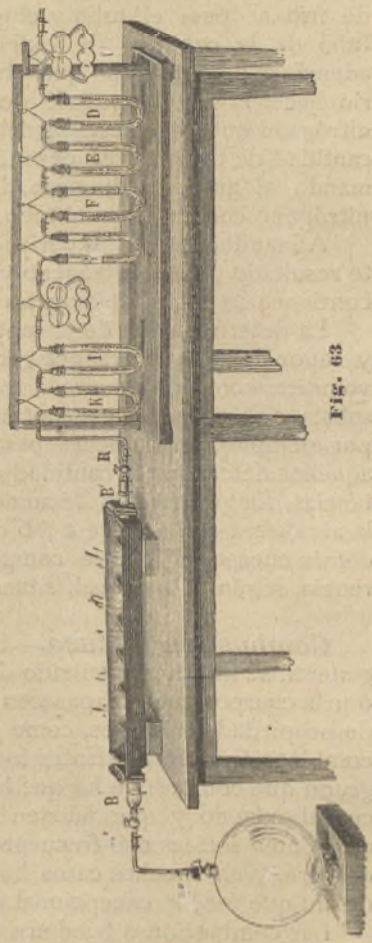


Fig. 63

mercurio contenido en el eudiómetro que sobre la cuba y el soporte correspondiente se apoya; pero bien pronto, cuando se condensa el vapor acuoso, sube el mercurio y se mide el volumen de gas que queda con las precauciones y correcciones dichas anteriormente.

concentrado para que todos puedan absorber el vapor de agua. El tubo donde está el cobre, una vez caliente, recibe el aire desprovisto de anhidrido carbónico y humedad, abriendo las llaves de paso; el oxígeno es absorbido por el metal y el nitrógeno se precipita á ocupar el globo vacío. Terminada la operación se cierran las llaves, y después de frío se pesa el tubo y el globo. El aumento de peso del tubo da la cantidad de oxígeno absorbido por el cobre y además la del nitrógeno que ahora contiene, siendo necesario hacer el vacío y pesarle de nuevo para saber el peso del nitrógeno que debe restarse del aumento total para tener la cantidad de oxígeno. El peso del nitrógeno se obtiene sumando al aumento de peso del globo de cristal el peso del nitrógeno contenido en el tubo.

Afinando bien las experiencias se ha obtenido el siguiente resultado para el nitrógeno y oxígeno: 100 gramos de aire contienen 23,2 grs. de oxígeno y 75,5 gramos de nitrógeno.

La determinación de la cantidad de anhidrido carbónico y vapor de agua se practica generalmente, haciendo pasar un volumen conocido de aire á través de tubos que contengan substancias absorbentes (potasa caústica y cloruro cálcico, por ejemplo), previamente pesados. El aumento de peso de aquéllos determina la cantidad respectiva de las citadas substancias. La proporción de anhidrido carbónico existente en la atmósfera oscila entre 2 á 6 diezmilésimas. Respecto de los demás cuerpos de que se compone el aire hay alguna diferencia, según la localidad, situación, altitud, etc.

Combustión y llama.—Con la palabra *combustión*, en general, se indica el resultado de la acción recíproca de dos ó más cuerpos que desaparecen como tales para originar otro de propiedades distintas, como producto por lo tanto de una combinación química. Entre todas las combustiones hay un grupo que comprende las que los distintos elementos forman con el oxígeno y que pueden considerarse como oxidaciones. Como son las más frecuentes, por desarrollarse en el seno del aire, y en muchos casos hay producción de calor y luz, de ahí que tengan excepcional importancia.

Las combustiones pueden ser rápidas y lentas. En las primeras el fenómeno se hace visible por el desarrollo de calor y luz, por lo cual los cuerpos que experimentan la oxidación se dice que arden.

La llama es la combustión de una corriente gaseosa. En las oxidaciones, no en todos los casos que se produce luz

existe llama por faltar esta última condición. Fácil es probar el concepto dado de llama, pues si una bujía encendida se apaga y al chorro gaseoso que en el sentido del pábilo se desprende se acerca una cerilla encendida, al inflamarse los humos resultantes de la descomposición de la substancia sólida por efecto de la temperatura, se enciende de nuevo la bujía.

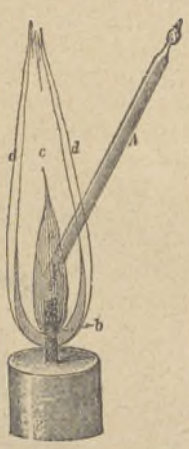


Fig. 64

La combinación producida por el agente y el paciente de la combustión con llama se presenta de modos diferentes, dando llama *maciza* ó *hueca*. En el primer caso los gases que se combinan forman una mezcla homogénea, verificándose el fenómeno químico en todos los puntos de la masa. Mezclados el oxígeno y el hidrógeno, el gas del alumbrado y el aire en ciertas proporciones, se forman mezclas detonantes. La llama hueca produce el mismo resultado químico, pero la manera de disponer la experiencia hace que se verifique de un modo brusco ó superficialmente y con tranquilidad.

Se denominan llamas homogéneas si los gases que arden son simples y heterogéneas en el caso contrario. Las llamas huecas y heterogéneas producidas por el ácido esteárico, alcohol, gas del alumbrado, etc., constan de tres regiones (excepción de la del gas del alumbrado que tiene seis bajo el punto de vista químico): una interior obscura *a* (fig. 64), que empieza en la base de la llama y está constituída por los productos gaseosos que no arden, porque á ellos no llega el oxígeno del aire; la región media *c*, que es la más luminosa, por quemarse incompletamente materiales carbonosos, y la región exterior *d*, que alcanza el máximum de calor por estar en inmediato contacto con el aire y ser completas las combustiones. Esta última es apenas visible. Para que haya llama hueca es preciso, pues, que en la superficie de contacto de los gases que constituyen la atmósfera y el chorro se inicie la necesaria temperatura para que la combinación se verifique.

Por lo dicho se comprende que, las palabras comburente y combustible aplicadas á los gases que forman la atmósfera y el chorro, merecen rectificación, toda vez que el fenómeno que estudiamos (combustión con llama) es reversible.

El carácter de reversibilidad se demuestra con el aparato

de Hoffman (fig. 62). Consta de dos tubos de quinqué A y B enlazados por un tubo en U. Operando con el gas del alumbrado y con el oxígeno, se hace llegar al tubo A por el *a* el primero de dichos gases; estando tapado el tubo de quinqué, el cuerpo combustible, no pudiendo salir por la parte alta ni

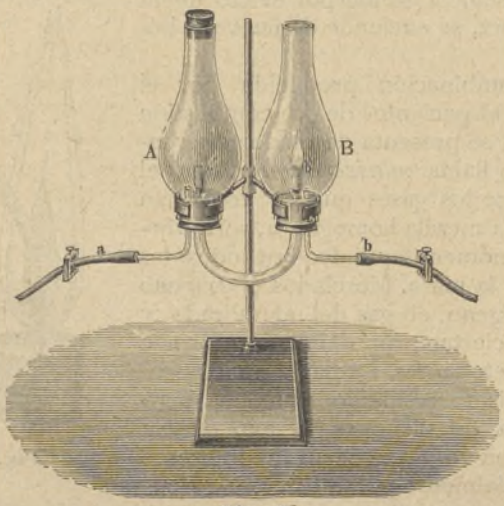


Fig. 65

volver por el *a*, empujará al aire que, entrando por *a'* buscará la salida por *b'*. Si en este momento se quita el tubo de quinqué B y se aplica una cerilla encendida al extremo *b'*, tendremos la llama ordinaria producida por el gas del alumbrado (chorro) en contacto del aire (atmósfera). A los pocos instantes de arder dicho gas y puesto en su sitio el tubo B, la llama se hace más larga y poco luminosa por la dificultad que encuentra el aire para reemplazar al consumido. Si en este momento se cambia el tapón del tubo A al B, á la vez que se hace llegar oxígeno, no pudiendo éste salir por la parte alta, aplasta la llama primero, trasladándola invertida al extremo *a'*, en donde aparece brillante. La llama ahora tiene por chorro lo que era antes atmósfera y viceversa.

Finalmente, visto que el carácter de combustibilidad es relativo, la división de los gases en combustibles y comburentes es injustificada. Estudiadas las partes de que consta una llama y su posible reversibilidad, debemos admitir que la reacción entre los gases que la producen sólo se verifica en la periferia, ó sea en la zona de contacto de aquéllos.

PARTE TERCERA

QUÍMICA INORGÁNICA.—METALES

CAPITULO XXII

Metales, óxidos, hidróxidos y sales

METALES

Historia. Estado natural.—El conocimiento de algunos metales data de muy antiguo. Seguramente que los primeros, cuya presencia en la corteza terrestre fué advertida, serían los que se presentan libres ó nativos, como el oro; después debieron extraerse los de fácil obtención, como el plomo, y una vez vencidas las dificultades que presentan ciertos compuestos metálicos, como los del hierro, se fueron aislando sucesivamente los demás.

Los metales se encuentran en la naturaleza unos libres y otros en combinaciones variadas. Nativos se hallan el cobre, mercurio, plata, oro, etc.; formando óxidos, el manganeso, hierro, cobre, etc.; cloruros, los metales alcalinos, el plomo y la plata; sulfatos, los metales alcalinos y los alcalino-térreos; sulfuros, el zinc, cobre, mercurio, plomo, hierro, etc.; carbonatos, el sodio, calcio, magnesio, zinc, etc., y silicatos, los metales alcalinos, el magnesio, zinc y aluminio.

Extracción.—Los metales son producto de la industria. Con el nombre de *metalurgia* se designa el conjunto de ope-

raciones físicas y químicas que en cada caso hay necesidad de practicar para extraer industrialmente el metal contenido en el compuesto ó compuestos naturales que más se presten á ello. Las primeras se reducen casi siempre á la división mecánica de los materiales punto de partida (levigación), separando las partes metálicas más densas de las porciones terrosas que no lo son tanto. La operación química consiste (casos del oro, por ejemplo), en hacer que actúe el mercurio sobre las porciones de más peso para que se amalgame el metal ya libre, á fin de someter la amalgama á la destilación y separar el elemento metálico; en otros casos hay que rebajar los óxidos á metal por el carbón mediante la acción del calor, teniendo necesidad de recurrir, algunas veces, á reductores más enérgicos (el sodio) por mantenerse resistentes algunas combinaciones á la acción reductora del carbón; por último, los metales potasio y sodio pueden ser preparados por electrolisis de sus hidróxidos ó por reducción de sus carbonatos por el carbón á temperatura elevada, el litio por electrolisis de su cloruro fundido é igualmente los metales alcalino térreos.

Propiedades generales.—Los metales son sólidos á la temperatura ordinaria, salvo el mercurio, que es líquido; muchos suelen cristalizar, adoptando formas del sistema regular, y así se encuentran en la naturaleza cristalizados el cobre, la plata y el oro, y otros como el bismuto y el zinc, lo hacen por fusión y por sublimación, respectivamente. El color más general en los metales es el blanco agrisado ó azulado, habiendo de otros colores, como el oro, que es amarillo, y el cobre rojo; tienen brillo que pierden cuando se les reduce por la vía química á polvo fino, presentándose en este estado con color negruzco; inversamente adquieren el primitivo, así como su brillo, si el polvo recupera por frotamiento la cohesión perdida. En masa todos los metales son opacos, pero los que son muy maleables dejan pasar algo de luz, apareciendo las láminas delgadas de oro y plata de color verde y violado, respectivamente. Hay metales, como el cobre y el estaño, que cuando se les frota con la mano desprenden un olor especial. La densidad es muy variable, desde la del litio 0,59 hasta la del iridio 22,42; la de los metales de más uso es de 7 á 10, pero los hay poco pesados, como los alcalinos, que son más ligeros que el agua, el aluminio 2,6, y mucho más densos, como el oro, platino, osmio, etc. La dureza la presentan también muy variada; los hay blandos como la cera (potasio y sodio), otros que se dejan rayar por la uña (plomo, esta-

ño, etc.) y otros más duros, como el hierro, níquel, cobalto, etc. El cromo raya al vidrio.

La maleabilidad, ó sea la propiedad que tienen los metales de dejarse extender en láminas y la ductilidad que se refiere á la posibilidad de hacer con ellos hilos más ó menos gruesos, distinguen también á dichos cuerpos. Los metales más maleables son el oro y la plata, á los que siguen el aluminio, cobre, estaño, etc. Los más ductiles son el oro, la plata y el platino, y entre los menos están el estaño y el plomo.

El calor al actuar físicamente sobre los metales, los funde y volatiliza á muy diferentes temperaturas. Entre el mercurio, que funde á — 39° hasta el iridio, que lo hace cerca de los 2.000°, se hallan comprendidos los diferentes grados de fusibilidad de los demás metales. Respecto á la volatilidad, el mercurio hierve á 358°, el cadmio á 860°, el zinc á 1.040, y los metales cuyos puntos de fusión son más elevados, suelen algunos dar vapores pronto si se continúa calentando después de fundidos, necesitando otros las elevadísimas temperaturas del soplete oxhídrico y del arco eléctrico para que emitan sensibles vapores.

Existen metales atraibles por el imán, es decir, magnéticos, como el hierro, níquel y cobalto, y otros, por el contrario, diamagnéticos, como el bismuto y el cobre.

De las propiedades químicas poco puede decirse en general. Las acciones del oxígeno ó del aire y del agua sobre los metales quedaron expuestas en el estudio respectivo del oxígeno y del aire. El cloro, bromo, yodo, azufre, fósforo, arsénico, etc., son elementos que se combinan con ciertos metales, dando origen á los compuestos binarios correspondientes, casi siempre actuando el calor. El caracter químico más general y el que sirvió para definir los metales, es el de sustituir al hidrógeno básico de los ácidos para dar sales, cuyo hecho se exterioriza, por el desprendimiento de dicho elemento gaseoso ó de otros cuerpos que en la reacción se producen.

Aleaciones.—La unión de dos ó más metales formando un todo homogéneo se llama *aleación* ó *liga metálica;* si uno de los metales combinados es el mercurio, se denomina *amalgama.* Las aleaciones y las amalgamas son compuestos definidos, como lo prueba la forma cristalina que afectan algunas y el desarrollo de calor que acompaña al fenómeno de la unión en otras muchas. Pero como el objeto al prepararlas no es obtener compuestos químicos, sino modificar convenientemente ciertas propiedades de los metales, de ahí que haya

necesidad de agregar al compuesto formado el exceso de uno de ellos, necesario para que predominen sus propiedades. En este sentido resultan ser las aleaciones mezclas de compuestos definidos con elementos metálicos.

En general, el procedimiento que se sigue para prepararlas consiste en fundir los metales en un crisol tapado, y si alguno de ellos es volátil, se añaden, después de fundido, los más fijos. Para evitar la oxidación de los metales se cubren con una capa de borax anhidro.

Si las aleaciones se calientan gradualmente hasta la temperatura en que se funden, ó si la solidificación de la liga fundida es lenta, se originan con frecuencia nuevas aleaciones, fusibles á distintas temperaturas que, separándose del resto de la masa, alteran su homogeneidad. Este fenómeno se denomina *licuación*.

Las propiedades de las aleaciones cambian en todas ellas con relación al exceso del metal que va unido á la combinación química, y puede decirse en general, que son intermedias, aunque no siempre de un modo absoluto.

ÓXIDOS É HIDRÓXIDOS METÁLICOS

Ya hemos indicado que los elementos metálicos se combinan con el oxígeno, formando cuerpos electropositivos que se llaman óxidos y que éstos con el agua dan origen á los hidróxidos ó hidratos metálicos.

Estado natural.—Muchos óxidos existen libres en la naturaleza formando minerales de importancia, como la hematites roja (óxido de hierro), el bióxido de manganeso (pirolusita), el bióxido de estaño (casiterita), el hidrato mangánico (acerdesa), el hidrato alumínico (hocrancillita), etc.

Métodos generales de obtención.—1.° *Por síntesis directa.*—Calentando los metales en contacto del aire se preparan los óxidos cúprico, de zinc, de plomo, y por la combustión del magnesio y del hierro dividido los óxidos de magnesio y ferroso férrico, respectivamente.

2.° *Por deshidratación de los hidratos ó bases*:

$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O.$$

Los hidratos alcalinos y el de bario no se deshidratan por el calor.

3.° *Por oxidación del metal con un oxidante.*—Con el ácido nítrico se oxida el estaño, convirtiéndose en un polvo blanco de ácido metastánnico, y con el agua oxigenada los protóxidos de calcio y de estroncio pasan á bióxidos.

4.° *Por descomposición á temperatura elevada de los sulfatos, nitratos y carbonatos:*

$$2\,SO_4Fe = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

$$2\,(NO_3)_2Cu = 4\,NO_2 + O_2 + 2\,CuO$$

$$CO_3Ca = CO_2 + CaO.$$

5.° *Por doble descomposición.*—Tratando la disolución de una sal metálica con potasa, sosa ó amoníaco, se precipita muchas veces el hidróxido correspondiente, por ser insoluble:

$$SO_4Mg + 2\,KOH = SO_4K_2 + Mg(OH)_2.$$

Algunas veces resulta el óxido anhidro, como ocurre tratando una disolución de cloruro mercúrico por potasa en exceso:

$$Cl_2Hg + 2\,KOH = 2\,ClK + H_2O + HgO.$$

Propiedades generales.—Los óxidos é hidratos son sólidos á la temperatura ordinaria y sin brillo metálico. Su densidad es mayor que la del agua y menor que la de los metales que los forman; sin embargo, los hidróxidos de potasio y sodio son más pesados que sus metales respectivos. El color de los óxidos varía, según el procedimiento empleado en su obtención y la temperatura á que se observen.

Los óxidos é hidratos alcalinos son muy solubles en el agua, así como el hidrato bárico y el de estroncio. La cal se disuelve menos y muy poco la magnesia y el óxido de plata, pero sí lo bastante para devolver el color azul al papel de tornasol enrojecido por un ácido. Los demás óxidos é hidratos son insolubles. Por el calor pueden experimentar cambios físicos y químicos. Los que son muy estables se funden y volatilizan sin descomponerse, existiendo algunos bastante refractarios, como la cal y la magnesia. Los que no son tan estables modifican su composición por la acción del calor.

Algunos óxidos, como los de los metales oro, plata y platino, se reducen por la acción de la luz, quedando en parte el metal libre. Los óxidos é hidratos, una vez fundidos, son

electrolitos, y por tanto descomponibles por la corriente eléctrica.

El hidrógeno rebaja de oxidación á muchos cuerpos de este grupo, y si la temperatura es suficiente queda libre el metal, formando aquel elemento con el oxígeno agua. El oxígeno convierte á algunos óxidos en otros grados superiores de oxidación. El cloro, el azufre y el fósforo reaccionan con muchos de ellos; el carbono actúa como reductor á la manera del hidrógeno, formando óxido de carbono ó anhidrido carbónico, según la temperatura. Los metales suelen reemplazarse en algunos casos, según la entonación térmica del óxido primitivo y la del que puede formarse, dando origen á grados distintos de oxidación. Por fin, los ácidos reaccionan con los óxidos básicos é hidratos metálicos, formando sales con separación de agua.

Reconocimiento.—Los óxidos é hidratos solubles se reconocen fácilmente por su reacción alcalina con el papel rojo de tornasol. Los hidróxidos de metales pesados pierden agua por la acción del calor. Unos y otros dan lugar con los ácidos á las sales y responden á las propiedades antes señaladas.

SALES EN GENERAL

Conocidas ya la definición, división y nomenclatura de las sales, vamos á indicar algo respecto á sus propiedades generales. Son sólidas, la mayor parte cristalizadas y en general más pesadas que el agua. El color es variable así como el sabor.

El agua disuelve muchas sales. Las hay, como el sulfato magnésico, el de zinc, el nitrato argéntico, el carbonato potásico, etc., que son muy solubles. La solubilidad, como ya se dijo al hablar en general de esta propiedad, varía mucho con la temperatura. Lo corriente es que, cuanto mayor es ésta, se disuelven mejor las sales, si bien alguna, como el sulfato cálcico, es más soluble en frío que en caliente, y el sulfato sódico anhidro que aumenta su solubilidad hasta los 33°, disminuyendo después.

Conforme con la definición ya dada de coeficiente de solubilidad, puede éste determinarse fácilmente tomando el disolvente y disolviendo el cuerpo sólido en polvo, hasta conseguir que la disolución esté saturada. Se filtra el líquido entonces y se evapora un peso fijo de éste (100 gramos)

en una cápsula de platino de peso conocido, hasta que deje un residuo que no disminuya de peso en dos pesadas consecutivas; en este caso el aumento de peso de la cápsula indica la cantidad del sólido disuelto á la temperatura en que se hizo la operación. La evaporación habrá de hacerse con cuidado para evitar pérdidas de materia. Gráficamente se expresa la solubilidad de las sales en agua marcando en un eje de coordenadas rectangulares, el de las abcisas (líneas horizontales), los grados de temperatura y en el de las ordenadas (líneas verticales), las cantidades de substancias disueltas á cada grado en disolución saturada y en 100 partes de ésta. Pasando por todos los puntos así determinados una línea, resulta la curva de solubilidad de la sal correspondiente. La figura 66 representa algunas líneas obtenidas por dicho mé-

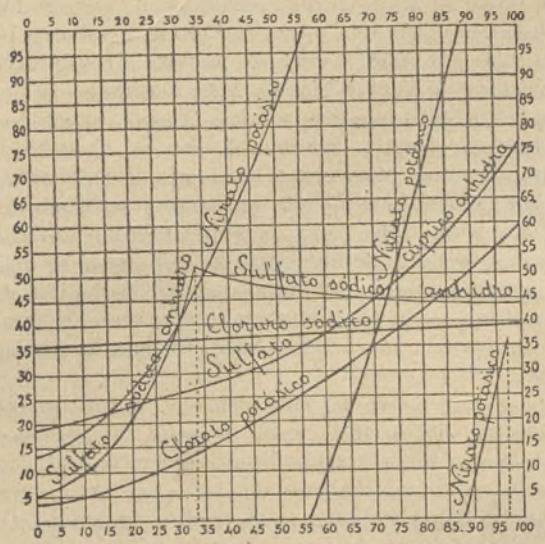


Fig. 66

todo, pudiendo observarse que la mayor parte tienen su concavidad dirigida hacia arriba, lo cual indica el crecimiento del coeficiente de solubilidad con la temperatura.

Al disolverse una sal en agua hay, en general, descenso de temperatura; pero si la sal es anhidra y susceptible de combinarse con el disolvente, se verifica una reacción exotérmica y por tanto hay desprendimiento de calor. Algunas sales ha-

cen descender mucho la temperatura al disolverse, utilizándose esta propiedad en la industria y en los laboratorios para preparar *mezclas frigoríficas*.

Al cristalizar las sales, unas lo verifican sin combinarse con el agua y se llaman *anhidras*, como el nitrato potásico, y otras que se denominan *hidratadas*, se unen á un cierto número de moléculas de aquel disolvente (variable muchas veces con la temperatura) para formar los cristales correspondientes; el agua, en este último caso, se llama de *cristalización*, para distinguirla del agua de *interposición* y del agua de *constitución*. Agua de interposición en las sales es la que está simplemente aprisionada entre los cristales y de constitución la que pierden por el calor, transformándose en especies químicas distintas.

Las sales hidratadas desprenden unas veces en contacto del aire parte de su agua de cristalización, volviéndose opacas sin aspecto cristalino hasta reducirse á polvo y perder el color que antes tenían, como el sulfato ferroso cristalizado que es verde y se vuelve blanco. Este fenómeno se llama *eflorescencia* y las sales que desprenden el agua eflorescentes. En otras ocasiones el vapor ácueo del aire es absorbido por las sales, liquidándose éstas, como le sucede al carbonato potásico, cloruro de zinc, etc.; á este fenómeno se denomina *delicuescencia* y á las sales que lo experimentan *delicuescentes*. Ciertas sales, al ponerse en contacto del agua, se descomponen, separándose parte del ácido que en disolución mantiene cierta cantidad de la sal, mientras que el resto de ésta se precipita juntamente con el óxido libre, formando una sal básica insoluble.

El calor obra sobre las sales física y químicamente. Si la sal es anhidra, pierde ante todo el agua de interposición y *decrepita*; si son hidratadas se liquidan á temperaturas relativamente bajas, disolviéndose en su agua de cristalización, hecho que se llama *fusión acuosa*, y si se continúa calentando pierden poco á poco el agua, se desecan, se solidifican y á mayor temperatura experimentan la *fusión ígnea*.

En la parte general y en el capítulo de la energía química quedaron explicadas la acción de la luz y de la corriente eléctrica sobre ciertas sales.

El cloro y otros elementos halógenos actúan sobre las sales como oxidantes en presencia del agua, transformando las sales manganosas en mangánicas, las ferrosas en férricas, etc. El azufre y el carbono funcionan á veces como cuerpos reductores mediante la acción del calor, y el fósforo se

cubre de una capa de cobre metálico cuando se sumerge en una disolución de sulfato cúprico. Los metales, actuando sobre las sales, sustituyen en muchos casos al metal que ellas contienen, dejándolo libre, como sucede al introducir un alambre de hierro en una disolución de sulfato de cobre, afectando á veces formas cristalinas, como ocurre en el *árbol de Saturno* [1].

Acción de los ácidos, de las bases y de las sales sobre las sales.—Leyes de Berthollet.—Estas acciones, que se enumeran con el nombre de leyes de Berthollet, son de mucha importancia en química, por servir de fundamento en la obtención de muchos cuerpos de los ya estudiados y de un sin fin de reacciones utilizadas para la caracterización y dosificación de los elementos químicos y especies compuestas. El mecanismo de estos principios ha sido interpretado de modo distinto al tratar de predecir las reacciones por la insolubilidad y volatilidad de los compuestos resultantes de ellas. Las leyes termo-químicas y el estudio de los equilibrios químicos han explicado bastante bien los hechos observados.

Acción de los ácidos sobre las sales.—Pueden ocurrir tres casos.

1.° *Una sal es descompuesta por un ácido cuando éste es más fijo que el que corresponde á la sal.*—Así los fluoruros, cloruros y nitratos se descomponen por el ácido sulfúrico que forma sulfatos, y deja los ácidos fluorhídrico, clorhídrico y nítrico en libertad (págs. 110, 112 y 197).

2.° *Una sal es descompuesta por un ácido cuando éste puede formar con el metal de la sal un compuesto menos soluble ó insoluble.*

$$Cl_2Ba + SO_4H_2 = SO_4Ba + 2ClH.$$

En esta acción se funda el método empleado para obtener varios ácidos que quedan libres y son solubles, y por tanto fácilmente separables de los compuestos insolubles á la vez formados (ácidos clórico, hipofosforoso, hipofosfórico, pirofosfórico, etc.)

3.° *Una sal es descompuesta por un ácido cuando el ácido de aquélla es poco soluble ó insoluble.*—Así, el borato sódico en disolución caliente tratado por el ácido clorhídrico concentrado deposita por enfriamiento las escamas de ácido bó-

1 Este experimento se funda en la separación del plomo, contenido en una disolución acetificada de acetato de plomo, por el zinc.

rico poco soluble, y los silicatos, adicionando el mismo ácido ó el sulfúrico, se descomponen con precipitación de sílice gelatinosa.

Acción de las bases sobre las sales.—Comprende tres casos semejantes, á los anteriores, á saber:

1.° *Una sal es descompuesta por una base, cuando ésta es más fija que la que corresponde á la sal.*—Así se explica que el amoníaco y la fosfamina sean desalojados de sus combinaciones por la cal, potasa y otras bases.

2.° *Una sal es descompuesta por una base cuando ésta puede formar con el ácido de la sal un compuesto insoluble:*

$$SO_4Na_2 + Ba(OH)_2 = SO_4Ba + 2NaOH.$$

3.° *Una sal es descompuesta por una base cuando la base de aquélla es poco soluble ó insoluble.*—En esta regla está fundada la preparación de hidratos metálicos:

$$SO_4Cu + 2KOH = SO_4K_2 + Cu(OH)_2.$$

Acción de las sales sobre las sales.—Dos reglas comprenden las acciones recíprocas de las sales, según se opere por vía húmeda ó por vía seca:

1.° *Si por el cambio recíproco de los elementos que entran en la constitución de dos sales que están en una misma disolución puede resultar una menos soluble ó insoluble, la descomposición se verificará.*—El nitrato argéntico reacciona con el cloruro potásico, formándose cloruro de plata insoluble y nitrato potásico:

$$NO_3Ag + ClK = ClAg + NO_3K.$$

2.° *Si por el cambio recíproco de los elementos que entran en la constitución de dos sales puede formarse con intervención del calor una sal más volátil ó más fusible que las que reaccionan, la descomposición se verificará.*—Colocando una mezcla de sulfato amónico y cloruro sódico, se forma cloruro amónico (más volátil) y sulfato de sodio:

$$SO_4(NH_4)_2 + 2ClNa = 2ClNH_4 + SO_4Na_2.$$

Del mismo modo cuando se funde al rojo una mezcla de sulfato bárico y cloruro cálcico, se forma el cloruro de bario más fusible:

$$SO_4Ba + Cl_2Ca = Cl_2Ba + SO_4Ca.$$

Esta reacción, por vía humeda, se verifica en sentido inverso.

CAPÍTULO XXIII

Metales alcalinos

Siendo sumamente difícil obtener una agrupación de metales basada en los principios de una verdadera clasificación natural, haremos su estudio distribuyéndolos en secciones ó familias. Si la cuantivalencia de éstos fuese constante, su división en monovalentes, bivalentes, etc., nos daría medios para estudiarlos con gran orden y método, como sucede con los metaloides, en los que la fuerza de combinación y las analogías químicas coinciden, lo cual permite acercarse más á la verdad al comprenderlos en familias.

La clasificación que hemos adoptado con arreglo á lo expuesto, comprende los grupos siguientes [1]:

1.º	Metales alcalinos. . . .	Potasio, sodio, litio, cesio, rubidio, amonio.
2.º	Metales alcalino-térreos.	Bario, estroncio, calcio.
3.º	Grupo del magnesio. . .	Magnesio, zinc, cadmio, glucinio.
4.º	Grupo del plomo. . . .	Plomo, talio.
5.º	Grupo del cobre. . . .	Cobre, plata, mercurio.
6.º	Grupo del hierro. . . .	Aluminio, hierro, cromo, manganeso, níquel, cobalto, molibdeno.
7.º	Grupo del estaño. . . .	Estaño, bismuto.
8.º	Grupo del oro.	Oro, platino, paladio.

Grupo de los metales alcalinos.—Los de este grupo son monovalentes, blandos y ligeros. Se oxidan en contacto del aire y descomponen el agua á la temperatura ordinaria. La mayor parte de sus combinaciones son solubles en aquel líquido. Sus óxidos tienen por fórmula M'_2O y sus hidróxidos $M'OH$, que por llamarse álcalis toma el grupo el nombre antes citado.

1 En dichos grupos sólo incluimos los metales importantes.

POTASIO

Símbolo K Peso atómico = 39,15

Fué descubierto por Davy, descomponiendo por la corriente eléctrica la potasa cáustica.

Estado natural.—Es de los cuerpos más abundantes en la naturaleza, sin hallarse nativo. Se encuentra formando el cloruro potásico, el cloruro doble de potasio y magnesio, el nitrato potásico, etc., en estado de silicatos en la composición de las rocas graníticas, constituyendo la mica y el feldespato y en las cenizas de las plantas formando carbonato. Hoy el origen más abundante en sales potásicas se halla en Stassfurt (Alemania), donde existen grandes yacimientos de cloruro y sulfato potásicos. En dicho lugar también se explota hace tiempo el cloruro doble de magnesio y potasio (carnalita) y el sulfato magnésico potásico (kainita), etc., de aplicación en agricultura.

Obtención.—Se obtiene sometiendo un pedazo de potasa cáustica humedecido con agua á la acción de una fuerte corriente eléctrica, con lo cual el potasio queda en libertad, dirigiéndose al polo negativo (Davy). El cloruro y el cianuro potásico fundidos son electrolitos aprovechables para extraer este metal. También puede prepararse por reducción de su hidrato por el hierro á elevada temperatura.

Durante mucho tiempo se ha obtenido por el método de Brunner [1], verificándose la reacción fundamental entre el carbonato potásico y el carbón, cuerpos que se hallan en el residuo de la calcinación del crémor tártaro (tartrato hidropotásico):

$$CO_3K_2 + 2C = 3CO + 2K.$$

El crémor tártaro debe contener tartrato cálcico para que por calcinación se transforme en carbonato cálcico y sirva de intermedio entre el carbonato potásico fundido y el carbón facilitando la reacción de éstos. La mezcla se calienta al rojo en un cilindro de hierro que comunica con un recipiente (Donny y Mareska), donde se condensan los vapores de potasio. Cuando el cilindro está á temperatura bastante elevada,

1 Este método fué modificado por Donny y Mareska.

empieza la descomposición de la mezcla, desprendiéndose óxido de carbono y vapores de potasio, cuerpos que tienen tendencia á combinarse para producir el compuesto $C_6 O_6 K_6$ de propiedades explosivas, cuya formación se evita bastante por la presencia del carbonato cálcico. El recipiente donde se condensan los vapores de potasio lleva un orificio por donde salen los gases desprendidos y que sirve para introducir una varilla de hierro en caso de obstrucción del tubo comunicante con el cilindro. El metal alcalino se recoge abriendo el recipiente dentro de aceite de nafta; dicho líquido evita la oxidación é hidratación del potasio.

Propiedades.—Es un metal blanco, brillante, blando como la cera á la temperatura ordinaria y quebradizo á 0°. La densidad á 10° es 0,865, funde á 62,5° y destila al rojo, dando vapores de color verde que al condensarse pueden cristalizar. En contacto del aire seco se oxida lentamente á la temperatura ordinaria; si aquél está húmedo lo hace con más rapidez. Calentado en presencia del aire se inflama. Descompone el agua con gran energía á la temperatura ordinaria, formando hidrato potásico que se disuelve é hidrógeno que se desprende é inflama; este experimento requiere mucho cuidado. Descompone el alcohol con desprendimiento de hidrógeno. Con el cloro, bromo, yodo, azufre, fósforo, hidrógeno y algunos metales se combina directamente, y con el mercurio forma amalgamas líquidas ó sólidas y cristalizables. Es un reductor enérgico.

COMBINACIONES DE POTASIO

Fluoruro potásico.—Fl K.—Es una sal delicuescente, cristalizable, que se descompone por el ácido sulfúrico dando ácido fluorhídrico, cuya disolución acuosa ataca el vidrio. Se combina con el gas fluorhídrico, dando fluorhidrato de fluoruro de potasio descomponible al rojo. Esta sal se utiliza para obtener ácido fluorhídrico.

Cloruro potásico.—Cl K = 74,6.—Se conoce con el nombre de *silvina.* Se encuentra en muchas aguas salinas, en el agua del mar y en el mineral llamado *carnalita*, abundante en las minas de Stassfurt. Se obtiene tratando la carnalita ($Cl K, Cl_2 Mg, H_2 O$) por agua, concentrando la disolución y dejando que cristalice la sal potásica por enfriamiento.

El cloruro potásico cristaliza en cubos transparentes, es muy soluble en el agua é insoluble en el alcohol. Su densidad es 1,986; funde al rojo obscuro y al rojo vivo se volatiliza. Se emplea para fabricar sales de potasio é impuro como abono.

Bromuro potásico.—$BrK = 119,11$.—Se prepara por doble descomposición entre el bromuro ferroso y el carbonato potásico:

$$Br_2Fe + CO_3K_2 = 2BrK + CO_3Fe.$$

Cristaliza en cubos, tiene mayor peso específico que el cuerpo anterior y es más soluble y más fusible. Se emplea en fotografía y en medicina contra varias afecciones.

Yoduro potásico.—$IK = 166,12$.—Se prepara por una reacción semejante á la anterior. Cristaliza en cubos fusibles á 634°, solubles en el agua (127 grs. de la sal en 100 de agua), cuya disolución se vuelve amarilla por el aire y la luz, siendo capaz de disolver gran cantidad de yodo y algunos yoduros metálicos, formando yoduros dobles. Soluble en alcohol. Tiene aplicación en fotografía y en medicina.

Hidrato potásico.—$KOH = 56,158$ [1].—Este importante cuerpo se prepara descomponiendo el carbonato potásico ó el sulfato por la cal ó la barita hidratadas:

$$CO_3K_2 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CO_3Ca$$
$$SO_4K_2 + Ba(OH)_2 = 2KOH + SO_4Ba.$$

Este fenómeno se verifica empleando los cuerpos reaccionantes en disolución diluída é hirviente, pues de lo contrario tiene lugar la reacción inversa. La operación se practica disolviendo el carbonato potásico en 12 partes de agua y colocándolo dentro de una caldera de hierro: calentado el líquido hasta la ebullición, se añade lechada de cal hasta que todo el carbonato haya sido descompuesto, teniendo cuidado de que el hervor no se interrumpa. Ciérrase la caldera con una tapa especial de reborde, procurando que dicho cierre sea hermético, y con el fin de que el aire que penetre en el

1 Existen dos óxidos de potasio: el protóxido K_2O y el peróxido K_2O_4. El primero se obtiene reaccionando el metal con la potasa fundida, y el segundo cuando arde el potasio en el oxigeno seco; el primero da con el agua potasa y el segundo este álcali y agua oxigenada con desprendimiento de oxigeno.

aparato no contenga gas carbónico, lleva la tapadera un tubo de seguridad que contiene potasa disuelta. Evaporado el líquido hasta sequedad en vasija de hierro ó de plata se calienta de nuevo para que el producto entre en fusión tranquila y pueda verterse en una plancha de hierro ó en una rielera para obtener placas ó cilindros.

Así se obtiene la potasa llamada *á la cal*, algo impura por contener cloruros, sulfatos, alúmina, etc. Para purificarla disuélvese en alcohol de 95° á fin de separar dichas substancias que son insolubles. Por destilatación primero, y evaporando el resto del alcohol después, se llega á la potasa más pura denominada *al alcohol*, la cual se presenta fundida como la otra.

Hoy se prepara este cuerpo en grandes cantidades por la electrolisis del cloruro potásico.

Propiedades.—Es un cuerpo blanco, duro, de estructura cristalina, fusible al rojo obscuro y volatilizable á mayor temperatura. Es delicuescente al aire húmedo y á la vez que el agua absorbe el gas carbónico de la atmósfera. Es muy soluble en el agua y en el alcohol. La disolución acuosa deposita á 0° cristales de composición $K\,O\,H$, $2\,H_2O$. Es muy cáustica y puede considerarse como un veneno enérgico. Sus disoluciones concentradas atacan al vidrio, loza y porcelana, y estando fundida también lo hace al platino, estaño, zinc y otros metales. El hierro y la plata no sufren alteración.

Aplicaciones.—En los laboratorios se usa como reactivo; en la industria para la preparación de jabones blandos, obtención de materias colorantes y otros cuerpos y en medicina como cáustico.

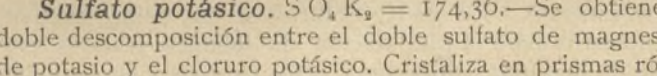
Sulfuro potásico $K_2S = 110{,}36$.—El potasio forma con el azufre cinco sulfuros cuyas fórmulas son: K_2S, K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4 y K_2S_5. En cantidad variable están contenidos en el producto que resulta de la fusión del carbonato potásico seco y el azufre sublimado, conocido aquél con el nombre de *hígado de azufre*. Todos estos sulfuros, á excepción del primero, depositan azufre al ser tratados por los ácidos.

El monosulfuro se produce calentando en un crisol, á temperatura muy elevada, una mezcla de sulfato potásico y carbón:

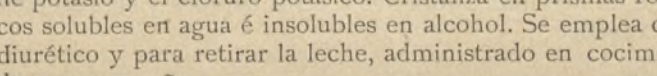
$$SO_4K_2 + 4C = 4CO + K_2S.$$

Cristaliza en prismas; al aire y en presencia del agua forma potasa cáustica é hiposulfito potásico, y hervido con azufre produce polisulfuros.

Clorato potásico.—ClO_3K = 122,60.—Se prepara por la acción del cloro sobre una disolución concentrada de carbonato potásico ó de potasa cáustica:

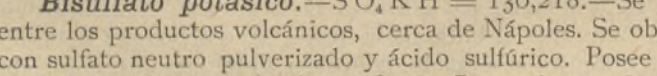


$$3\,CO_3K_2 + 3\,Cl_2 = 3\,CO_2 + 5\,ClK + ClO_3K$$



$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = 3\,H_2O + 5\,ClK + ClO_3K.$$

En la industria se opera preparando hipoclorito cálcico que se transforma en clorato por la acción del calor. La doble descomposición entre el cloruro potásico y el clorato cálcico da clorato potásico.



$$(ClO_3)_2Ca + 2\,ClK = 2\,ClO_3K + Cl_2Ca$$

También se prepara esta sal por electrolisis de una disolución caliente y alcalina de cloruro potásico.

Cristaliza en láminas que corresponden al sistema monoclínico. Es poco soluble en el agua fría, más en la caliente; poco en la glicerina y en el alcohol. Funde á 370° y á mayor temperatura se descompone. Es muy oxidante y por esta propiedad en mezcla con azufre ó carbón detona fuertemente por el choque ó por la acción del calor. Se emplea en medicina, en la industria, en pirotecnia y en los laboratorios.

Sulfato potásico. SO_4K_2 = 174,36.—Se obtiene por doble descomposición entre el doble sulfato de magnesio y de potasio y el cloruro potásico. Cristaliza en prismas rómbicos solubles en agua é insolubles en alcohol. Se emplea como diurético y para retirar la leche, administrado en cocimiento de grama y caña.

Bisulfato potásico.—SO_4KH = 136,218.—Se halla entre los productos volcánicos, cerca de Nápoles. Se obtiene con sulfato neutro pulverizado y ácido sulfúrico. Posee propiedades ácidas: por el calor se funde. Se emplea en el ataque y disgregación de los minerales.

Nitrato potásico.—NO_3K = 101,16.—*Nitro, salitre.* Es una de las más importantes combinaciones que corresponden al potasio. Se encuentra en la naturaleza, formando eflorescencias blancas en las paredes de sitios húmedos y en el suelo en los países cálidos. Tal sucede en Egipto, Persia y otros puntos.

Obtención.—Se extrae tratando repetidas veces con agua

las tierras que lo contienen; estas aguas llevan, además del nitro los nitratos cálcico y magnésico que más tarde se convierten en el primero haciendo pasar el líquido á través de ceniza por verificarse con el carbonato potásico de ésta las reacciones siguientes:

$$(NO_3)_2Ca + CO_3K_2 = CO_3Ca + 2NO_3K$$

$$(NO_3)_2Mg + CO_3K_2 = CO_3Mg + 2NO_3K.$$

Evaporando el líquido se obtiene el nitro impuro. Las disoluciones obtenidas pueden purificarse bastante, calentándolas en una caldera de cobre y añadiendo agua á medida que se evapora, con objeto de separar las sales extrañas y materias que las enturbian.

Otro procedimiento que hoy se emplea consiste en descomponer el nitro de Chile (nitrato sódico) por el cloruro potásico, procurando que la concentración de las disoluciones responda al mayor rendimiento de nitrato potásico.

La purificación del nitro se funda en que una disolución saturada en frío de este cuerpo no disuelve más que las impurezas que acompañan á la sal. Se disuelve, pues, el cuerpo en agua hirviendo hasta saturación del líquido; se separa la parte clara por decantación; se deja enfriar y agita la masa hasta que cristalice en arenillas, aplicando luego á éstas la disolución fría y saturada de nitro puro, la cual arrastra las impurezas que del agua madre quedan.

Propiedades.—Cristaliza en grandes cristales pertenecientes al sistema rómbico sin agua de cristalización; tiene sabor fresco y es soluble en el agua. Al formarse los cristales aprisionan bastante cantidad del agua madre, y de aquí la conveniencia de obtenerle en pequeños cristales. Es insoluble en el alcohol; funde á 339°; se descompone al rojo con desprendimiento de oxígeno; es oxidante, pues, y en contacto del carbón encendido reacciona según la siguiente igualdad:

$$2NO_3K + 3C = CO_3K_2 +$$
$$+ CO_2 + CO + N_2.$$

Se emplea en medicina, y es la base en la industria para la fabricación de la pólvora y algunas mezclas pirotécnicas.

Pólvora.—Sus componentes son: el nitro, azufre y carbón, los cuales se mezclan íntimamente en cantidades algo variables, según la clase de que se trata. La proporción media de este explosivo es: nitro 75 partes, azufre 12 y carbón 13, co-

rrespondiente á dos moléculas de nitro, un átomo de azufre y tres de carbono aproximadamente. Esta mezcla se inflama al contacto de un cuerpo en ignición, desprendiendo gases que se dilatan por efecto de la temperatura producida é impulsan con violencia el proyectil contenido en un arma. Los principales productos de la combustión de la pólvora son anhidrido carbónico, óxido de carbono, nitrógeno, carbonato, sulfato y sulfuro potásicos.

Carbonato potásico.—$C\,O_3\,K_2 = 138{,}30$.—Puede obtenerse esta sal pura para reactivo, calentando en un crisol de plata ó platino bicarbonato potásico cristalizado; el producto se disuelve en agua, se filtra y evapora hasta sequedad. También se obtiene partiendo del cloruro, sulfato y sales orgánicas de potasio. Por la acción del carbonato magnésico cristalizado y del anhidrido carbónico bajo presión, el cloruro potásico se convierte en un carbonato magnésico potásico de esta fórmula:

$$(C\,O_3)_2\,Mg\,K\,H \;+\; 4\,H_2\,O$$

el cual se descompone á 120° en presencia del agua, dejando en disolución la sal potásica.

Las plantas contienen compuestos potásicos de ácidos orgánicos que por incineración se transforman en gran parte en carbonato. Lo mismo ocurre con las *vinazas* de remolacha, residuo de la fabricación del alcohol, cuando se emplean las melazas de remolacha como primera materia; evaporadas é incineradas se obtiene un residuo muy rico en carbonato potásico que, sometido á lavados metódicos, produce, por evaporación y calcinación, el carbonato potásico ó *potasa* comercial.

Propiedades.—Es blanco, muy delicuescente, soluble en el agua y cristalizable. Con una corriente de anhidrido carbónico á través de la disolución concentrada de carbonato potásico, se forma bicarbonato ($C\,O_3\,K\,H$). Tiene de peso específico 2,3. Se usa para la obtención de la potasa cáustica y también para la fabricación de jabones blandos.

Reconocimiento de las sales potásicas.—Las sales potásicas se disuelven casi todas en el agua, y las neutras de ácidos enérgicos no alteran los colores vegetales. Los medios que hay principalmente para distinguirlas son: el análisis espectral y el químico por vía húmeda. El primero da dos rayas, una roja y otra azul violada, más visible la segunda que la primera, y el segundo varias reacciones, á saber: las disolu-

ciones neutras ó ácidas de potasio precipitan por el cloruro platínico, cloruro doble de platino y potasio de color amarillo y estructura cristalina casi insoluble en el alcohol; con el tartrato ácido de sodio se forma en las disoluciones neutras un precipitado blanco de tartrato ácido de potasio y con el ácido pícrico otro amarillo de picrato potásico.

SODIO

Símbolo Na Peso atómico = 23,05

Fué descubierto por Davy del mismo modo que el potasio.

Estado natural.—Se encuentra muy esparcido en la naturaleza, reemplazando al potasio en muchos silicatos; al estado de cloruro se halla en las aguas del mar y en grandes depósitos en la superficie de la tierra. Algunas aguas están mineralizadas por el sulfato, borato y carbonato sódico. En las plantas llamadas barrilleras se halla en estado de oxalato y en la sangre existen también las sales sódicas.

Obtención.—Prepárase por los mismos métodos indicados para extraer el potasio. El procedimiento de Brunner (modificado por Donny y Mareska) consiste en reducir el carbonato sódico con carbón en presencia del carbonato cálcico:

$$CO_3Na_2 + 2C = 3CO + Na_2.$$

Esta reacción se produce colocando la mezcla de la sal sódica, carbón de leña y creta en un tubo de fundición, cuya tapa anterior lleva el tubo abductor que termina en el condensador de Donny y Mareska. Para proteger dicho tubo contra la acción del fuego, se le encierra en otro de arcilla. Los vapores de sodio se condensan en el recipiente aplastado, el cual se abre bajo petróleo, donde se conserva este metal.

Actualmente, y dado en muchos casos el bajo precio de la energía eléctrica, se aplica para preparar sodio el procedimiento de Davy, electrolizando el hidrato sódico.

Propiedades.—Es un metal blanco, blando como la cera á la temperatura ordinaria y duro á — 20°; funde á 95,9° y se volatiliza al rojo. Su densidad á 10° es 0,974. En contacto del aire se oxida; descompone el agua formando

hidrato sódico é hidrógeno que se desprende; la temperatura desarrollada no basta para inflamar éste, sin embargo, si se echa en el agua engrudo de almidón ó goma que sujete el sodio, se inflama el hidrógeno con llama amarilla por el calor acumulado. A una temperatura elevada arde con llama de igual color. Posee menos energía química que el potasio, pudiendo estar en contacto del cloro seco sin combinarse. Con el mercurio forma amalgamas sólidas con bastante violencia.

Se usa como reductor para obtener aluminio, magnesio, boro y silicio.

COMBINACIONES DE SODIO

Cloruro sódico.—Na Cl = 58,50.—*Sal común, sal gemma.*—Es la combinación sódica que más abunda en la naturaleza. Se encuentra en las aguas del mar, en algunas lagunas y manantiales acompañando á otras sales y en grandes yacimientos. En los reinos animal y vegetal también existe.

Obtención.—Cuando la sal es pura no se hace más que arrancarla y pulverizarla; pero si contiene materiales terrosos, se disuelve en agua y se evapora la disolución, pudiendo aprovecharse para ello el calor solar. Las aguas del mar contienen de 3 á 3,5 p. $^0/_0$ de esta sal que, una vez obtenida, presenta una riqueza de 95 p. $^0/_0$ de la especie química pura. Para extraerla se llenan, aprovechando las mareas, grandes estanques (salinas) de mucha superficie y poca altura, donde se depositan las materias que el agua contiene en suspensión, y por evaporación espontánea se concentra el líquido, hasta que por fin cristaliza la sal que se recoge y separa de las impurezas del agua madre.

En los países fríos la evaporación espontánea se verifica haciendo caer el agua á través de un tabique poroso formado con ramas secas, cuidando de que la superficie principal sea perpendicular á la dirección de los vientos dominantes en el lugar de la explotación.

La sal que en grandes cantidades se obtiene, no resulta pura. Para purificarla se decrepita primero, calentándola en vasija de hierro; después se disuelve en el agua, se filtra el líquido y se somete á la acción del calor, recogiendo los cristales que se forman, los cuales se echan sobre un lienzo para que escurra el agua. Dichos cristales, por fin, se lavan y desecan á un suave calor.

Propiedades.—Cristaliza en cubos incoloros anhidros de

2,15 de densidad; tiene sabor salado y puede fundir al rojo. El cuerpo natural contiene á veces en su interior gas formeno y algún otro hidrocarburo. Es soluble en el agua é insoluble en el ácido clorhídrico concentrado. En los laboratorios se emplea para la preparación de varios cuerpos; la industria lo usa en la fabricación del hidróxido sódico y para el beneficio de algunos metales; en la economía doméstica se utiliza como condimento y para conservar ciertas substancias, y en medicina como estimulante.

El sodio forma con el oxígeno dos óxidcs: el protóxido Na_2O y el bióxido Na_2O_2. El primero se prepara calentando el metal en atmósfera de oxígeno seco para formar el bióxido y reduciendo este cuerpo por los vapores de sodio. El segundo se obtiene por la acción del calor sobre el metal en presencia del aire; es de color amarillo en caliente y muy soluble en el agua. Con los ácidos minerales diluídos produce agua oxigenada. Se usa como oxidante.

Hidrato sódico.—$NaOH = 40{,}058$.—*Sosa cáustica.*—Prepárase de modo semejante al hidróxido potásico, descarbonatando el carbonato sódico por la cal:

$$CO_3Na_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + 2\,NaOH.$$

El producto llamado sosa *á la cal* se purifica por disolución en alcohol y evaporación del disolvente, obteniéndose una masa que recibe el nombre de sosa *al alcohol.* También se prepara por electrolisis de una disolución de cloruro sódico que se desdobla en sodio, transformable en sosa, que va al catodo y cloro al anodo.

Es sólida, blanca, de 2,1 de peso específico y muy cáustica. Al rojo se funde y á mayor temperatura se volatiliza. Es muy soluble en el agua y en el alcohol. Se usa como cáustico, como reactivo y en la industria para fabricar jabón, papel, etc.

Hipoclorito sódico.—$ClONa$.—Se obtiene por la acción del cloro sobre una disolución diluída y fría de sosa cáustica ó de carbonato sódico. Es una sal que se altera fácilmente. Se usa como decolorante y desinfectante y en medicina como detersivo.

Sulfato sódico.—$SO_4Na_2 + 10\,H_2O = 322{,}32$.—*Sal de Glauber.*—Se halla en la naturaleza formando el mineral

exantalosa. También abunda en muchos manantiales salados y aguas minerales. Se prepara evaporando las aguas que lo contienen ó por la acción del cloruro sódico sobre el sulfato magnésico:

$$2\,Cl\,Na + S\,O_4\,Mg = S\,O_4\,Na_2 + Cl_2\,Mg.$$

El método empleado en la industria consiste en descomponer la sal común por el ácido sulfúrico, para lo cual se emplean unos hornos de mufla en los que el gas clorhídrico se recoge separado de los productos de la combustión. En Inglaterra se suelen montar *hornos mecánicos*, donde la masa se mueve por un agitador circular.

Es una sal eflorescente, funde á 33°, se disuelve en el agua y cristaliza en grandes cristales monoclínicos de sabor salado. Se usa para la fabricación de la sosa cáustica, del carbonato y del vidrio y en medicina como purgante.

Sulfito sódico.—$S\,O_3\,Na_2$.—Se prepara haciendo pasar una corriente de gas sulfuroso por hidróxido ó por carbonato sódico disueltos. Se usa como antiséptico y desinfectante.

Hiposulfito sódico.—$S_2\,O_3\,Na_2 + 5\,H_2\,O$.—Se prepara combinando el sulfito sódico con azufre:

$$S\,O_3\,Na_2 + S = S_2\,O_3\,Na_2.$$

En la industria se aprovechan los residuos de la fabricación del carbonato sódico, hirviéndolos con agua y azufre y tratando los polisulfuros resultantes por el gas sulfuroso y el sulfato sódico. Cristaliza en prismas, es delicuescente é insoluble en el alcohol. Se emplea en fotografía y en medicina.

Nitrato sódico.—$N\,O_3\,Na$.—*Nitro de Chile.*—Se extrae de las tierras que lo contienen por lavados sucesivos. Se refina lixiviando los cristales con una disolución saturada de nitrato sódico. Cristaliza en romboedros, funde á 308° y es soluble en el agua. Se emplea en la fabricación de abonos artificiales, en la obtención del ácido nítrico y en la del nitrato potásico.

Fosfato sódico.—De los tres fosfatos conocidos, el mono, di y trisódico, el segundo es el que tiene más aplicaciones y tiene por fórmula $Ph\,O_4\,Na_2\,H + 12\,H_2\,O$. Se prepara saturando el ácido orthofosfórico impuro con carbonato sódi-

co. Cristaliza en prismas solubles en agua y eflorescentes. A 100° pierde el agua de cristalización, y calentando más se transforma en pirofosfato.

Tetraborato disódico.—$Bo_4 O_7 Na_2 + 10 H_2 O$.—*Borax*, *borraj*.—Se encuentra en las aguas de algunos lagos en Perú, China y Persia, de los cuales se obtiene por evaporación. También se prepara saturando el ácido bórico de los *lagoni* de Toscana con carbonato sódico. Cristaliza en prismas que se eflorescen y pierden por el calor toda su agua, tomando más tarde el aspecto de un líquido transparente que posee la propiedad de disolver los óxidos metálicos, adquiriendo coloraciones características. En medicina tiene este cuerpo mucha aplicación.

Carbonato sódico.—$C O_3 Na_2$.—*Sal de sosa*, *álcali mineral*.—Obtención.—Es la más importante de las sales que corresponden al sodio. Hasta hace poco tiempo el procedimiento para obtenerla consistía en preparar las *barrillas* y sacar de éstas el carbonato sódico por lixiviación y cristalización [1].

Hoy se obtiene por el método de Leblanc, que consiste en hacer reaccionar en un horno de reverbero (fig. 67) una

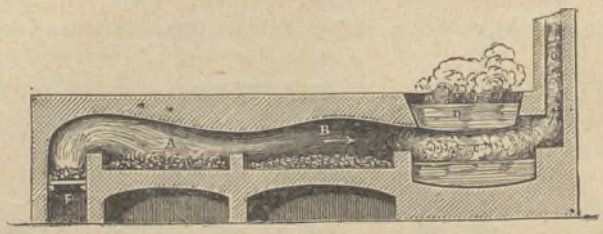


Fig. 67

mezcla de sulfato sódico, carbonato cálcico y carbón. Las reacciones que tienen lugar, son:

$$S O_4 Na_2 + 2 C = S Na_2 + 2 C O_2$$

$$S Na_2 + C O_3 Ca = C O_3 Na_2 + S Ca.$$

A éstas acompañan otras menos importantes, caracteriza-

1 En el litoral del Mediterráneo se preparaba la barrilla incinerando plantas de las quenopodiáceas, que contienen oxalato sódico, cuya sal por el calor se convierte en carbonato.

das por el desprendimiento de óxido de carbono y formación de oxisulfuro cálcico.

En dicho horno la masa se seca al principio y después se traslada al sitio donde la reacción se verifica por efecto de una elevación de temperatura. Para evitar el trabajo penoso de hacer esto á mano, se emplean hornos giratorios formados por un cilindro de hierro revestido interiormente de ladrillo refractario, que recibe la mezcla antes citada por una tolba. El producto se recoge en vagonetas y resulta más denso y compacto que en los hornos anteriores. Lixiviando este producto con agua, se obtiene carbonato sódico acompañado de una corta cantidad de sosa cáustica. Para esta operación se emplea el aparato lixiador de Shanks.

El procedimiento de Leblanc fué sustituído por el de Solvay, fundado en la siguiente reacción:

$$Cl\,Na + \underset{\text{Bicarbonato amónico}}{C\,O_3\,N\,H_4\,H} = \underset{\text{Bicarbonato sódico}}{C\,O_3\,Na\,H} + Cl\,N\,H_4.$$

El bicarbonato sódico, poco soluble, se calienta después para convertirlo en carbonato neutro:

$$2\,C\,O_3\,Na\,H = C\,O_3\,Na_2 + H_2\,O + C\,O_2.$$

Con el aparato (fig. 68) puede demostrarse la formación

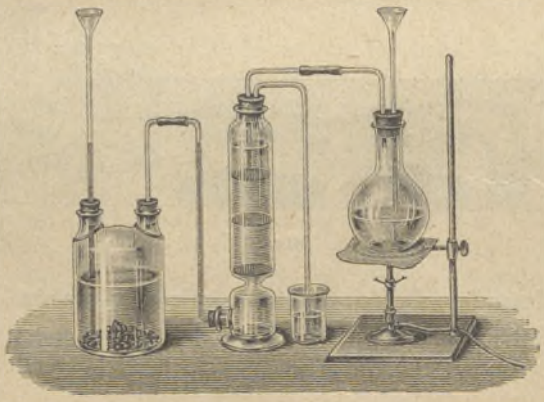


Fig. 68

del bicarbonato sódico con la sal común y los gases carbónico y amoníaco. Consta de una probeta donde se coloca la disolución de sal común; unos discos de tela metálica fraccio-

nan los gases carbónico y amoníaco que, procedentes de los aparatos productores, van á la probeta. Al poco tiempo se enturbia el líquido por el bicarbonato sódico que se forma, el cual, una vez aposado, puede separarse y convertirse, previa desecación, en carbonato neutro.

Propiedades.—El carbonato sódico comercial con 10 moléculas de agua cristaliza en prismas, solubles en agua y eflorescentes al aire. Sus disoluciones tienen sabor y reacción alcalina. La sal anhidra es un polvo blanco, amorfo, que funde al rojo y tiene una densidad de 2,5. Se emplea para fabricar el vidrio y obtener sosa cáustica, bicarbonato sódico, etc. En medicina tiene aplicación y en los laboratorios se usa como reactivo.

Bicarbonato sódico.—CO_3NaH.—*Sal de Vichy.*—Se obtiene sometiendo los cristales del cuerpo anterior á una corriente de gas carbónico. No contiene agua de cristalización, se disuelve en el agua y forma parte de los polvos gasíferos ó de Seltz. Calentado conviértese en carbonato sódico neutro, y si la evaporación es rápida puede separarse como producto el sesquicarbonato llamado *sal trona*, que existe en Egipto, Méjico y otros puntos.

Silicato sódico.—Es el llamado vidrio soluble y se obtiene disolviendo por el calor la sílice hidratada en una lejía de sosa cáustica. Es sólido, soluble en agua y descomponible por los ácidos. Se utiliza en la fabricación de jabón y para hacer los tejidos y maderas incombustibles.

Reconocimiento de las combinaciones de sodio.—Con el bipiroantimoniato potásico producen un precipitado blanco cristalino. Por poco ácida que esté la sal sódica, se obtiene en su lugar un cuerpo amorfo de ácido antimónico. El ácido hidrofluosilícico produce en las disoluciones concentradas un precipitado gelatinoso de fluosilicato sódico. Con la disolución acética de acetato de uranilo, dan los compuestos sódicos tetraedros amarillos recognoscibles al microscopio. A la llama de Bunsen la tiñen de amarillo, cuya coloración es absorbida por un cristal azul de cobalto. El espectro está formado por una raya amarilla que se ve doble con aparatos de fuerte poder dispersivo.

LITIO

Símbolo Li Peso atómico = 7,03

Fué aislado por Bunsen y Matthiessen (1855) por electrolisis del cloruro fundido. Se halla muy difundido en la naturaleza, pero en pequeñas cantidades. En el reino mineral existe formando parte de rocas y minerales (lepidolita, petalita, trifilina, etc.) y en algunas aguas. También existe en las cenizas de ciertas plantas y en algunos líquidos, como la sangre y la leche.

Se prepara por electrolisis del cloruro anhidro. El método de Troost consiste en colocar en un crisol de hierro (figura 69) el electrolito (cloruro de litio fundido). El crisol lleva una tapadera provista de dos orificios: por uno pasa el polo negativo que termina en una varilla de hierro, y por el otro un tubo que penetra en el cloruro fundido y que lleva dentro una barra de carbón comunicando con el positivo. La sal descompuesta se sustituye por nueva cantidad que se echa por el tubo citado.

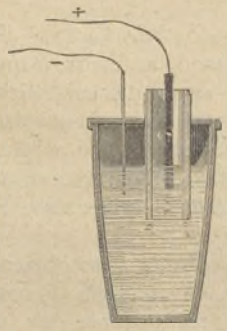


Fig. 69

También puede prepararse este metal electrolizando una disolución de cloruro de litio anhidro en piridina destilada sobre hidrato potásico, empleando como polo negativo el platino. El litio no es atacado por la piridina, y además absorbe ésta el cloro que se desprende en el polo positivo.

Es el menos denso de los metales; blanco, maleable y dúctil, fusible á 180°, pero no volatilizable al rojo. Descompone el agua á la temperatura ordinaria y se oxida al aire. Con los halógenos se une con facilidad y con el azufre á la temperatura de fusión.

El litio forma un óxido Li_2O y un hidróxido Li O H, llamado *litina;* éste se prepara descomponiendo el carbonato de litio por la cal ó el sulfato por la barita.

Entre los compuestos salinos el más interesante es el *cloruro*, que se prepara tratando el carbonato de litio por el ácido clorhídrico y evaporando la disolución para obtener cristales por enfriamiento. Tiene aplicación en medicina.

En general, las sales de litio poseen cierto parecido con

las de sodio y magnésicas. El cloruro platínico da una sal doble, soluble en el agua; el carbonato sódico produce un precipitado de carbonato de litio y el fosfato sódico un compuesto blanco. A la llama de Bunsen dan coloración roja carmín intensa, la cual es modificada mirando á través de una fuerte disolución de índigo.

RUBIDIO Y CESIO

Símbolos Rb, Cs. Pesos atómicos: Rb = 85,5; Cs = 132,9

Fueron descubiertos por Bunsen y Kirchhoff en 1860. El primero se halla en los minerales carnalita, lepidolita y en las cenizas de algunas plantas, y el cesio en el *polux* de la isla de Elba.

El rubidio se prepara calcinando una mezcla de tartrato ácido de rubidio con tartrato cálcico y negro de humo. Hoy se obtiene por reducción de su hidrato recién fundido con magnesio:

$$2\,RbOH + 2\,Mg = 2\,Rb + 2\,MgO + H_2.$$

Es un metal blanco, brillante, de peso específico 1,52, funde á 38° y arde espontáneamente en el aire. Tiene propiedades parecidas á las del potasio. Al espectroscopio produce dos rayas rojas y dos violetas.

El cesio se obtiene por electrolisis del cianuro de cesio mezclado con cianuro bárico, pero es preferible obtenerlo por el método usado para el rubidio. Es blanco, dúctil, blando y muy oxidable; su densidad es 1,88, funde á 27° y al espectroscopio da dos rayas azules.

Los compuestos de estos dos metales se parecen á los de potasio. El análisis espectral los distingue bien.

RADICAL COMPUESTO AMONIO

Fórmula = NH_4 Peso molecular = 18,042

Ampére, en 1816, admitió el radical amonio; Berzelius desarrolló después la teoría de dicho compuesto admitida hoy.

Cuando el amoníaco se disuelve en el agua, produce un líquido de reacción alcalina tan marcada como la tienen la potasa y la sosa. Sentado esto, se admite que en dicha disolución se forma el amonio directamente unido al oxhidrilo, quedando el hidrato amónico (NH_4OH) disuelto en el agua.

Cuando el amoníaco se combina con los ácidos sin separación de agua, se obtienen sales análogas á las de potasio, con las que son isomorfas. Por la ley del isomorfismo es preciso suponer que el radical potasio del cloruro potásico está reemplazado por el radical compuesto amonio en su cloruro respectivo. Finalmente, la propiedad que ofrecen las disoluciones amónicas al ser descompuestas por la corriente eléctrica, usando el mercurio como electrodo negativo, de formar una amalgama, lo mismo que las disoluciones potásicas y sódicas, es motivo suficiente, unido á los anteriores, para considerar el agrupamiento NH_4 como un verdadero radical compuesto é hipotético de naturaleza metálica, y por tanto poseedor de una función semejante á la que tiene el potasio, sodio y demás metales alcalinos. Dicha amalgama fué preparada por Seebeck y Berzelius, sometiendo á la acción de una corriente eléctrica una disolución concentrada de amoníaco, poniendo mercurio en contacto del catodo. Mejor puede prepararse electrolizando el cloruro amónico ó el sulfato en un aparato que contenga mercurio en unión con el polo negativo.

Cloruro amónico.—$NH_4Cl = 53{,}492$.—*Sal amoníaco.* En la industria se prepara neutralizando el ácido clorhídrico por el amoníaco procedente de las aguas amoniacales que resultan en la fabricación del gas del alumbrado. Después se

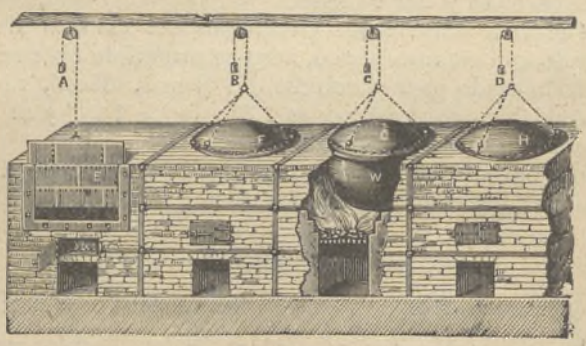


Fig. 70

evapora el producto á sequedad y el residuo se sublima. Esta operación se efectúa, con objeto de purificar la sal amoníaco, en calderas de fundición w (fig. 70), revestidas interiormente de ladrillo refractario. Se aplica el fuego para expulsar el agua

de la sal, tapando las calderas con unas cubiertas de fundición F, C, H. Dichas cubiertas pueden subirse con el auxilio de poleas y contrapesos para separar la capa sublimada que á ellas se adhiere.

PROPIEDADES.—Es un cuerpo blanco, fibroso, de estructura cristalina, soluble en agua y alcohol, de sabor picante y salado. Por el calor se volatiliza. La sal amoníaco comercial es bastante tenaz, por lo cual para pulverizarla se disuelve en agua hirviendo y se hace cristalizar en cristales pequeños agitando el líquido concentrado. Tiene aplicación en medicina, en los laboratorios y en tintorería. En las artes se emplea para limpiar la superficie de los metales que se deseen soldar.

Sulfuro amónico $S(NH_4)_2$.—Se prepara dividiendo en dos partes iguales una disolución de amoníaco, saturando la primera mitad con ácido sulfhídrico y añadiéndole la segunda. Un volumen de gas sulfhídrico y dos de amoníaco á la temperatura de — 18°, dan cristales de sulfuro amónico. En presencia del aire se altera, poniéndose en libertad azufre y convirtiéndose en polisulfuro; el líquido adquiere color amarillo. Se emplea mucho en análisis químico.

El *sulfhidrato amónico* $SH(NH_4)$ se produce saturando amoníaco disuelto en el agua á 0° con hidrógeno sulfurado, ó combinando los gases sulfhídrico y amoníaco en partes iguales á baja temperatura. Es alterable como el anterior, soluble en el agua y se emplea como reactivo.

Sulfato amónico $SO_4(NH_4)_2$.—Se obtiene aprovechando la acción de la cal sobre las aguas amoniacales procedentes de la destilación de las hullas, ó sobre las aguas de las alcantarillas para producir amoníaco que recogen en ácido sulfúrico diluído. Puede formar sales dobles con los sulfatos de magnesio y de aluminio. Cristaliza en prismas rómbicos, solubles en agua. La industria consume grandes cantidades para la preparación de abonos.

Nitrato amónico $NO_3(NH_4)$.—Se prepara neutralizando amoníaco con ácido nítrico diluído y evaporando para obtener cristales. Son prismas delicuescentes, solubles en el agua y descomponibles por el calor. Si se calienta bruscamente se descompone con violencia, produciendo agua, nitrógeno y óxido nítrico. Absorbe el amoníaco y forma parte de algunos explosivos.

Carbonatos amónicos.—El carbonato neutro es ines-

table, pues sufre con facilidad la descomposición total. El que circula en el comercio está formado principalmente de *sesquicarbonato* ($C O_3 [N H_4]_2$, $2 C O_3 H [N H_4]$), que, tratado por amoníaco, se convierte en carbonato neutro. Este puede perder amoníaco y convertirse en *bicarbonato amónico* $C O_3 H N H_4$. Dicho cuerpo comercial se obtiene por la doble descomposición de una mezcla de cloruro ó sulfato amónico y carbonato cálcico; el producto se sublima. Es bastante complejo, pues además de la sal amónica que lo forma con preferencia, existe bicarbonato amónico y carbamato amónico ($C O O N H_4$, $N H_2$), procedentes estos cuerpos de la descomposición parcial de aquélla. Por alcohol se separa el carbamato, quedando el bicarbonato insoluble. Se emplea en análisis.

Reconocimiento de las combinaciones amónicas.—Las sales amónicas son volátiles á temperatura no muy alta. La potasa y la sosa las descomponen desprendiendo amoníaco, sobre todo por la acción del calor. El cloruro platínico reacciona dando un precipitado amarillo cristalino. El ácido tartárico y el tartrato ácido de sodio producen un precipitado cristalino de tartrato ácido de amonio. Con el nitrito cobáltico sódico dan un precipitado amarillo. El ácido hidrofluosilícico origina precipitado blanco gelatinoso. No coloran las llamas. Las sales amónicas vuelven rojo pardo el reactivo Nessler.

CAPITULO XXIV

Metales alcalino-térreos

En el segundo grupo de metales se comprenden el *bario*, *estroncio* y *calcio*, los cuales son bivalentes, oxidables y capaces de formar con el oxhidrilo bases enérgicas, aunque no tanto como los metales alcalinos.

BARIO

Símbolo Ba Peso atómico = 137,4

Fué descubierto por Davy (1808) por electrolisis de la barita.

Estado natural.—Se halla abundante en la naturaleza en estado de sulfato (baritina) y de carbonato (witherita). En pequeña cantidad se encuentra en las cenizas de algunas plantas y en las conchas de algunos animales marinos.

Obtención.—Se obtiene descomponiendo por una fuerte corriente eléctrica la barita, colocando mercurio en contacto del polo negativo para que resulte amalgama de bario y destilar ésta en corriente de hidrógeno.

Propiedades.—Es un metal amarillo claro, de peso específico 3,6, fusible antes del rojo y volátil á mayor temperatura. Se oxida en contacto del aire y arde con llama verde. Descompone el agua á la temperatura ordinaria con formación del hidróxido.

COMPUESTOS DE BARIO

Cloruro bárico.—Cl_2 Ba = 208,30.—Se obtiene sometiendo el sulfuro ó el carbonato de bario á la acción del ácido

clorhídrico. También puede prepararse por la acción del cloruro magnésico sobre el sulfuro de bario en presencia del agua:

$$Cl_2 Mg + 2 H_2 O + S Ba = Cl_2 Ba + S H_2 + Mg (O H)_2.$$

Se presenta en forma de cristales incoloros con dos moléculas de agua, de peso específico 3,054, solubles en el agua é insolubles en el alcohol y en los ácidos concentrados. A 113° pierde el agua de cristalización y al rojo se funde. Es tóxico, cáustico y de sabor desagradable. Se usa como reactivo.

Protóxido de bario.—$Ba O = 153,4$.—Se prepara calcinando el nitrato bárico en retorta de porcelana, valiéndose de un horno de reverbero:

$$2 (N O_3)_2 Ba = 4 N O_2 + O_2 + 2 Ba O$$

Es una masa blanca que se une con el agua desprendiendo mucho calor. Puede cristalizar en cubos y es tóxico.

Bióxido de bario.—$Ba O_2$.—Se obtiene calentando el cuerpo anterior en corriente de oxígeno. Es un cuerpo blanco, poroso, que no se calienta en contacto del agua. A temperatura elevada se descompone; el ácido clorhídrico le ataca y con el agua oxigenada forma un hidrato cristalizado que pierde el agua á 130°. Se utiliza para preparar agua oxigenada.

Hidrato bárico.—$Ba (O H)_2 = 171,416$.—Se prepara hirviendo una disolución de sulfuro de bario con los óxidos de cobre, bismuto ó zinc hasta descomponer aquél completamente:

$$Ba S + Cu O + H_2 O = S Cu + Ba (O H)_2.$$

Se presenta cristalizado en prismas muy solubles en agua hirviendo. En contacto del aire pierde agua de cristalización, sobre todo á 100°.

Sulfuro de bario.—$S Ba$.—Se obtiene por reducción del sulfato con carbón:

$$S O_4 Ba + 4 C = 4 C O + S Ba.$$

La operación se hace en un crisol de barro estando cubierta la masa por una capa de carbón en polvo para evitar la acción del aire. Es un cuerpo blanco grisáceo que, con el agua, da barita y sulfhidrato bárico.

Sulfato de bario.—SO_4Ba.—Se encuentra formando el mineral llamado baritina. Se obtiene precipitando una sal de bario por ácido sulfúrico diluído ó un sulfato soluble. Es muy denso, insoluble en el agua y apenas soluble en los ácidos diluídos. Funde sin descomposición á elevada temperatura. Se usa en pintura y para fabricar cartón y papel.

Nitrato bárico.—$(NO_3)_2Ba$.—Se prepara por doble descomposición entre el nitrato sódico y el cloruro bárico y tratando el carbonato bárico ó el sulfuro de este metal por el ácido nítrico diluído.

Cristaliza en octaedros, de sabor acre, solubles en el agua, insolubles en el alcohol y ácido nítrico. Funde por el calor y se descompone después. Se emplea como reactivo y en pirotecnia para dar color verde á los fuegos.

Carbonato de bario.—CO_3Ba.—Se encuentra formando el mineral witherita. Se obtiene neutralizando con anhidrido carbónico el agua de barita ó precipitando una sal bárica soluble por carbonato sódico. Es un polvo blanco, pesado, soluble en los ácidos clorhídrico y nítrico y algo en el agua carbónica. Al rojo se descompone en pequeña cantidad; la intervención del vapor de agua ó del carbón la facilita mucho. Tiene importancia en análisis.

Reconocimiento de las combinaciones báricas.—La mayor parte de las sales de bario son insolubles en el agua; las de esta propiedad se disuelven en el ácido clorhídrico diluído á excepción del sulfato y del hidrofluosilicato. El ácido sulfúrico y los sulfatos solubles, incluso el de calcio precipitan sulfato bárico insoluble. Los carbonatos alcalinos forman con las sales solubles un precipitado blanco de carbonato bárico. Con el oxalato amónico producen un precipitado blanco de oxalato de bario, soluble en el ácido acético. Calentadas al rojo con carbonato sódico sobre el carbón, dan una masa blanca que, humedecida con nitrato de cobalto y al rojo, se vuelve gris. Las sales de bario comunican á la llama incolora de un mechero Bunsen, coloración verde amarillenta. El espectro está formado de rayas rojas y líneas verdes características.

ESTRONCIO

Símbolo Sr Peso atómico = 87,6

Fué descubierto por Davy en 1808 electrolizando el óxido de estroncio.

Estado natural.—Es un metal mucho más raro que el bario, encontrándose en estado de carbonato (estroncianita) y de sulfato (celestina).

Obtención.—Su preparación consiste en descomponer por la corriente eléctrica el cloruro estróncico fundido.

Propiedades.—Es de color amarillo, de densidad 2,5, funde al rojo y es dúctil y maleable. Se oxida al aire y calentado arde con llama brillante. Descompone el agua á la temperatura ordinaria.

COMPUESTOS DE ESTRONCIO

Cloruro estróncico.—Cl_2Sr = 158,50.—Se obtiene por la acción del ácido clorhídrico sobre el sulfuro ó el carbonato de estroncio. Cristaliza en tablas exagonales, delicuescentes, solubles en el alcohol y el agua. Tiene aplicación en medicina.

Los óxidos de estroncio son: el *protóxido*, Sr O (estronciana) y el *bióxido*, $Sr\,O_2$. El primero se obtiene por calcinación del nitrato. Absorbe el agua con avidez, transformándose en *hidrato* $Sr\,(OH)_2$, algo más soluble que el cálcico, cristalizando de la disolución con ocho moléculas de agua. Pierde el agua por el calor, convirtiéndose en protóxido. El *hidrato del bióxido* $Sr\,O_2 + 8\,H_2O$ se obtiene en laminitas cristalizadas, adicionando agua oxigenada á una disolución de estronciana; calentado pierde agua, convirtiéndose en anhidro $Sr\,O_2$ el que á su vez desprende oxígeno, reduciéndose á protóxido á la temperatura del rojo.

Sulfato de estroncio.—$S\,O_4\,Sr$.—Puede obtenerse por precipitación de una sal soluble de estroncio por el ácido sulfúrico. Forma el mineral llamado celestina. Es soluble en el agua en muy pequeña proporción.

Nitrato de estroncio $(N\,O_3)_2\,Sr$.—Se obtiene por saturación del ácido nítrico diluído con estronciana ó carbonato de esta base. Se filtra el líquido y se hace cristalizar por evaporación. En caliente resultan cristales octaédricos y á baja temperatura prismas que contienen cuatro moléculas de agua.

Es soluble en ella é insoluble en el alcohol. Se utiliza en pirotecnia.

Carbonato de estroncio.—CO_3Sr.—Existe formando el mineral estroncianita; es isomorfo con la variedad del carbonato cálcico llamada aragonito. Se obtiene precipitando con carbonato sódico una disolución de nitrato de estroncio. Es insoluble en el agua. El calor le descompone con más dificultad que al cálcico. Se emplea en la preparación de sales de estronciana.

Reconocimiento de las combinaciones de estroncio.—Las sales de este metal presentan los caracteres generales correspondientes á los elementos de este grupo. El sulfato cálcico no las precipita inmediatamente, como hace con las de bario, sino después de algún tiempo. Con los carbonatos alcalinos reaccionan las sales de estroncio como las de bario. El cloruro de estoncio se disuelve en el alcohol absoluto. Dan á la llama color rojo escarlata que, mirada á través del cristal azul, toma color rojo púrpura. El espectro del estroncio consta de muchas rayas características, principalmente una anaranjada, dos rojas y una azul.

CALCIO

Símbolo Ca Peso atómico = 40,1

Fué descubierto por Davy en 1808 electrolizando el óxido de calcio.

Estado natural.—Es un elemento abundantísimo en la naturaleza, hallándose muy repartido en la corteza terrestre. También se encuentra en las cenizas de las plantas, y constituye, bajo la forma de carbonato y fosfato, los huesos de los animales, etc.

Obtención.—Se obtiene por descomposición al rojo, del yoduro cálcico con sodio. Practicando la operación en vasijas cerradas resultan por enfriamiento pequeños cristales de calcio que se aislan mediante el alcohol.

Propiedades.—Es de color blanco amarillento, de peso específico 1,6, maleable y dúctil. El aire seco no le altera, pero si está húmedo se oxida. Descompone el agua á la temperatura ordinaria, y calentado arde en presencia del aire. Es soluble en los ácidos clorhídrico y sulfúrico.

COMPUESTOS DE CALCIO

Fluoruro de calcio.—Fl_2 Ca.—Se encuentra formando la fluorina ó espato fluor, y también en algunas aguas, en los huesos y en el esmalte de los dientes. El calor ó la luz directa del sol lo hacen fosforescente. Funde al rojo y con el agua á dicha temperatura se descompone. Es poco soluble en el agua y soluble en los ácidos fluorhídrico y clorhídrico. Se obtiene tratando con el ácido fluorhídrico acuoso el carbonato cálcico.

Cloruro cálcico.—Cl_2 Ca = 111.—Se obtiene tratando el hidrato ó el carbonato cálcico por ácido clorhídrico. Partiendo del carbonato se echa éste poco á poco pulverizado en ácido clorhídrico diluído hasta que no se produzca efervescencia; se añade lechada de cal para precipitar el hierro que existe como impureza, se filtra el líquido y neutraliza con ácido clorhídrico, evaporando después para obtener cristales ó hasta sequedad (cloruro cálcico escoriforme): este último, calentado hasta fusión, da el cloruro cálcico fundido, de gran aplicación en los laboratorios.

El cloruro cálcico es producto secundario de la preparación del amoníaco y del gas carbónico. El residuo de la primera obtención citada contiene cloruro cálcico, cal y cloruro amónico. Hervido con agua para que se desprenda el amoníaco, se evapora á sequedad y se calcina después; la masa restante se redisuelve en agua, se filtra y neutraliza con ácido clorhídrico. Los líquidos producto de la preparación del anhidrido carbónico, que ya no reaccionan con el mármol, se hierven con una lechada de cal, se filtran y acidulan con ácido clorhídrico, evaporando después hasta sequedad.

Esta sal cristaliza en prismas exagonales incoloros, con seis moléculas de agua, de densidad 1,7, que en contacto del aire son muy delicuescentes y sufren la fusión acuosa á 30°. Calentada á 200° pierde cuatro moléculas de agua, transformándose en una masa blanca escoriforme. Los cristales de cloruro cálcico son muy solubles en el agua, ocasionando descensos de temperatura, sobre todo si se mezclan con hielo machacado.

El cloruro escoriforme se emplea para desecar los gases, y el cloruro fundido para absorber el vapor de agua de atmósferas limitadas y deshidratar las substancias líquidas. Para la segunda aplicación se usan unos vasos (fig. 71) con dos

compartimientos: el superior contiene la sal y el inferior recibe la parte delicuescida. El cloruro cristalizado se usa como reactivo y el simplemente hidratado para fabricar hielo artificial.

Protóxido de calcio.—Ca O = 56,1.—*Cal viva.*—Se conoce desde los más antiguos tiempos. Para su obtención se emplean dos clases de hornos llamados *intermitentes* y *continuos*, en los que la piedra caliza es descompuesta por el carbón encendido. Los segundos, representados en la figura 72, son preferibles por economizar tiempo y combustible. Son altos (8 á 10 metros) y se alimentan por un hogar lateral. Cargado uno de ellos por la parte superior la llama penetra por *b*. Frente al hogar y en *d* hay una abertura por donde se va sacando la cal á medida que se descarbonata la piedra caliza. Cuanto más puro es el carbonato cálcico mejor es el producto, el cual se llama *cal grasa* [1].

Fig. 71

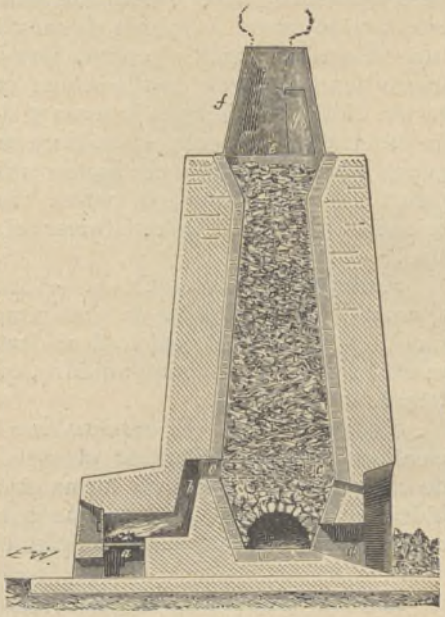


Fig. 72

La cal viva se presenta en forma de una masa blanca, amorfa, infusible al soplete oxhídrico y fusible á la temperatura del horno eléctrico. Es de sabor cáustico y reacción alcalina. Tiene gran afinidad por el agua y el anhidrido carbónico. Cuando se hidrata en contacto del agua hay elevación de temperatura, resquebrajándose la cal con desprendimiento

1 Las calizas que contienen mucha arcilla dan las *cales hidráulicas* que, acompañadas de silicato alumínico, sirven para hacer trabajos debajo del agua, y las que contienen poca arcilla producen las *cales magras*.

de humos: el volumen de la cal aumenta obteniéndose un polvo blanco que se llama *cal apagada.*

Hidrato cálcico.—$Ca(OH)_2$.—Es un polvo blanco de peso específico 2,08, poco soluble en el agua. Desleído en este líquido forma la *lechada de cal* y la parte disuelta constituye el *agua de cal.* Se prepara esta última colocando en un frasco lleno de agua destilada una cantidad excesiva de cal recién hidratada. Se agita la masa y deja en reposo, y cuando está claro se decanta el líquido y se tira. Después se añade nueva agua utilizando el líquido transparente. Se usa la cal para obtener el amoníaco, potasa cáustica etc., para la fabricación de bujías, para fabricar el mortero y como reactivo.

Peróxido de calcio.—CaO_2.—Añadiendo agua oxigenada al agua de cal se obtiene un precipitado cristalino de fórmula $CaO_2 + 8 H_2O$, el cual se deshidrata á 130°, convirtiéndose en un polvo de bióxido anhidro, que pasa á protóxido á la temperatura del rojo.

Sulfuro cálcico.—El *monosulfuro* S Ca se prepara reduciendo el sulfato cálcico por el carbón. Calentando lechada de cal con azufre en flor se forma *polisulfuro*, y saturando el hidrato cálcico desleído en agua con gas sulfhídrico, resulta *sulfhidrato* $Ca(SH)_2$ que se emplea como depilatorio.

Hipoclorito cálcico. $(ClO)_2Ca$.—Es un cuerpo poco conocido que se deposita cristalizado con 4 moléculas de agua, evaporando en el vacío una disolución concentrada del producto *cloruro de cal* del comercio. También entra en la constitución del cloruro llamado *polvos de gas* y *polvos de blanqueo.* En este estado es como se emplea. El producto industrial se prepara por la acción del cloro lavado con agua sobre la cal hidratada puesta en cámaras á propósito.

Se presenta en forma de polvo blanco, algo higroscópico: atrae la humedad del aire y el anhidrido carbónico dando fuerte olor á cloro. La luz le descompone desprendiendo oxígeno, lo cual puede producir explosiones. Tiene reacción alcalina. Su valor comercial depende de la cantidad de cloro que produce. Se emplea como decolorante y desinfectante. También se usa en medicina.

Sulfato cálcico.—$SO_4Ca = 136,16$.—La especie anhidra se encuentra en los criaderos de sal gemma llamándose *anhidrita;* el sulfato hidratado ó *yeso* es muy abundante, y se

presenta cristalizado en prismas del sistema monosimétrico, agrupados en flecha.

Para su empleo en las construcciones se somete á la cocción en hornos especiales. La figura 73 representa uno muy usado compuesto de cuatro paredes A, que por su parte superior sostienen una bóveda con varios agujeros *aa*. Dentro del horno se construyen pequeñas bóvedas con las piedras de yeso mayores, encima de las cuales se colocan las de menor tamaño. La abertura *b* sirve para cargar y descargar el horno. El combustible se coloca dentro de las bóvedas. El yeso cocido debe guardarse en sacos fuera del contacto del aire.

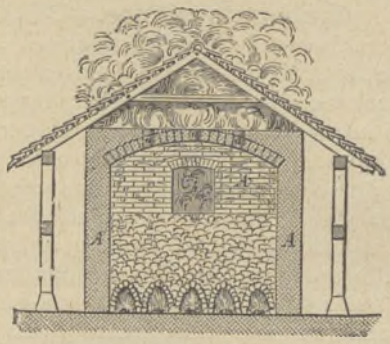


Fig. 73

Es un cuerpo blanco, menos soluble en el agua en caliente que en frío é insoluble en el alcohol. La especie química hidratada pierde parte del agua, á la temperatura de 150° (yeso cocido), el que, amasado con agua, produce elevación de temperatura, aumentando de volumen al solidificarse, en lo cual está fundado su empleo en las construcciones. Es soluble en los ácidos clorhídrico y nítrico. Se emplea para fabricar moldes, estatuas, etc., y en los laboratorios y en medicina también tiene aplicación.

Fosfato tricálcico $(Ph\ O_4)_2\ Ca_3$.—Se halla formando parte de varios minerales. Acompañado del carbonato cálcico, entra en la composición de los huesos. Se prepara por doble descomposición entre el fosfato disódico y el cloruro cálcico en presencia del amoníaco. Se presenta en un estado gelatinoso que por ebullición desaparece. Es soluble en los ácidos acético y clorhídrico. Se emplea como absorbente y reconstituyente.

Fosfato dicálcico $(Ph\ O_4)_2\ Ca_2\ H_2$.—Suele encontrarse en los sedimentos urinarios formando cristales. Se prepara por la acción del fosfato disódico sobre el cloruro cálcico acidulado con ácido acético. Es un polvo blanco, cristalino, que á 100° pierde el agua de cristalización. Se usa en medicina reemplazando al cuerpo anterior.

Fosfato monocálcico $(Ph\ O_4)_2\ Ca\ H_4$.—Se obtiene haciendo

reaccionar el fosfato tricálcico con el ácido sulfúrico ó clorhídrico. Es muy soluble en el agua y delicuescente. Sus más importantes propiedades se aprovechan en la extracción del fósforo. Se conoce con el nombre de *superfosfato*, base de los abonos artificiales.

Carbonato cálcico.—CO_3Ca.—Se halla en la naturaleza formando la caliza, mármol, espato de Islandia, aragonito, etc., en las cenizas de las plantas, así como en el reino animal. Se obtiene puro, precipitando una disolución de cloruro ó nitrato cálcico por otra de carbonato sódico ó carbonato amónico, lavando el precipitado y desecándole. Si la operación se hace en frío, resultan cristales del sistema romboédrico, y si se hierven cambian dicha forma por la prismática. Es casi insoluble en el agua, pero bastante en la saturada de anhidrido carbónico, transformándose en *bicarbonato*. Se emplea el mármol y la creta para preparar anhidrido carbónico, y en medicina como absorbente y antiácido.

Carburo de calcio.—C_2Ca.—Fórmase cuando se somete á la temperatura del arco eléctrico el carbonato ó el óxido de calcio mezclados con carbón. El del comercio es una masa dura agrisada que se descompone por la humedad. Su propiedad más saliente es la de producir acetileno por la acción del agua:

$$C_2Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Reconocimiento de las combinaciones cálcicas.—Las sales cálcicas son incoloras. El cloruro y el nitrato cálcico son solubles en el alcohol. Los carbonatos alcalinos obran de modo análogo que con las sales báricas y estróncicas. El carbonato cálcico recién precipitado es voluminoso y amorfo, volviéndose luego cristalino, sobre todo en caliente. Los fosfatos y arseniatos producen precipitados blancos en las disoluciones cálcicas neutras ó amoniacales, de fosfato y arseniato cálcico. El ácido sulfúrico sólo precipita las disoluciones concentradas en forma de sulfato de calcio. Las sales de calcio coloran la llama de rojo pálido. El espectro del calcio se caracteriza por una raya verde intensa y otra anaranjada.

Vidrio y cristal.—El vidrio es una mezcla de silicato sódico ó potásico y silicato cálcico, principalmente. La presencia del silicato de plomo da al vidrio el carácter de cristal. Todos estos silicatos funden á elevada temperatura, dando

por enfriamiento una masa dura, transparente, frágil y que no le atacan con facilidad los agentes químicos.

Las primeras materias para la fabricación del vidrio, son: la sílice, carbonatos y sulfatos de sodio ó de potasio, el carbonato cálcico ó la cal y el minio (plumbato plúmbico) para el cristal. Para obtener el vidrio se mezclan las substancias y se funden en crisoles calentados por medio del carbón, gas ó electricidad en hornos especiales, donde la temperatura alcanza extraordinario valor.

La composición de los vidrios es variable, según la aplicación á que se destinan. El cristal está formado de silicatos de plomo y de potasio, siendo más fusible cuanto mayor es la cantidad del primero, fabricándose diferentes clases según los usos y aplicaciones á que se destine. Los vidrios de colores se preparan añadiendo ciertos óxidos metálicos que, disueltos, comunican á ellos un determinado matiz.

Argamasa, cales hidráulicas y morteros.—La argamasa ó mortero está formado de arena (3 á 4 partes), cal apagada (1 parte) y agua. Se emplea en las construcciones para unir los ladrillos, porque por la acción del aire se endurece la masa, soltando el agua y absorbiendo el anhidrido carbónico existente. Los morteros mejores son los hechos con cales grasas.

Las cales hidráulicas proceden de la calcinación á temperatura conveniente de calizas que contienen arcilla (6 á 20 por $^0/_0$), las cuales poseen la propiedad de endurecer en el seno del agua. Tienen por esto gran aplicación en las construcciones debajo de este líquido.

Los cementos alcanzan una procedencia semejante, variando su composición en lo que se refiere á la cantidad de arcilla que, natural ó artificialmente, ha de ir mezclada con la caliza. El *portland* es el más usado. El endurecimiento de las cales hidráulicas y cementos se atribuye á la formación de silicato y aluminato tricálcico.

Radio y radioactividad.—Estudiado el urano por H. Becquerel (1896) observó que emitía espontáneamente radiaciones penetrantes, invisibles, pero cuya existencia se podía demostrar por medio de cuerpos fosforescentes. Dos años después de este descubrimiento, el malogrado M. Curie y Mme. Curie, estudiando el mineral llamado *pecblenda* (mineral de urano) llegaron á aislar un cuerpo nuevo que llamaron *radio* y que poseía una potencia radioactiva extraordinaria

comparada con la de urano. De esta considerable actividad participaba la pecblenda radífera, por lo que sospecharon la existencia en ella del cuerpo que luego aislaron en medio de la admiración del mundo entero.

Es un cuerpo raro, pues para extraer un gramo es preciso tratar por un método embarazoso y muy pesado 10.000 kgs. de mineral. Fué colocado entre los metales alcalino-térreos por su parecido con el bario, siendo sus sales muy semejantes á las de este metal.

Las sales de radio son espontáneamente luminosas, excitan la fosforescencia de algunos cuerpos y desprenden continuamente calor. Las placas fotográficas son impresionadas por sus radiaciones; el fósforo ordinario es transformado en rojo; el oxígeno en ozono, etc., y en nuestro organismo producen varios efectos, sobre los cuales se practican hoy constantes trabajos.

La *radioactividad* es, pues, la propiedad que poseen ciertos cuerpos de emitir las radiaciones denominadas rayos Becquerel.

CAPITULO XXV

Metales del grupo del magnesio

Los metales importantes de este grupo son el magnesio, zinc y cadmio, los cuales, como el glucinio ó berilio, son bivalentes. No se oxidan con tanta facilidad como los del grupo anterior; descomponen el agua á mayor temperatura y sus óxidos no se disuelven en ella más que el de magnesio en muy pequeña cantidad.

MAGNESIO

Símbolo Mg Peso atómico = 24,36

Fué anunciada su existencia por Davy y estudiado por Deville y otros. Bussy lo aisló.

Estado natural.—Existe abundante en estado de cloruro en las aguas y también formando varios minerales, entre ellos la carnalita, magnesita, dolomia, el talco, asbesto, esteatita, etc.

Obtención.—El método de Bussy consistía en descomponer por la acción del calor y del potasio el cloruro magnésico. La industria lo prepara por reducción del cloruro magnésico por el sodio y por la vía electrolítica. Por el primer método se realiza la operación en un crisol de barro refractario que se calienta al rojo vivo donde se proyecta una mezcla de aquella sal anhidra, cloruro potásico, sodio y fluoruro cálcico. Para obtenerlo por electrolisis se echa mano entre otros aparatos, del de Graetzel (fig. 74). Consta de una vasija de fundición V V, que sirve de catodo, cerrada por la tapa *cc*, que da paso á dos tubos *tt'*, los cuales permiten introducir y dar salida á un gas reductor que impida la oxidación del magnesio libre, y á un vaso poroso O O que va provisto de

unas aberturas F F situadas cerca de su fondo, de modo que el compuesto fundido pueda nivelarse en la vasija y vaso descritos. Este último contiene el anodo y lleva un tubo de desprendimiento T, por donde sale el cloro que se produce.

Propiedades.—Es un metal blanco, brillante, dúctil y maleable, duro y poco tenaz, de densidad 1,75; funde antes de los 800° y destila á mayor temperatura. Es inalterable al aire seco, pero en el húmedo se oxida. Calentado en contacto del aire arde con llama deslumbradora. Iniciada la combustión, en la que se desarrolla gran cantidad de calor, puede continuar aun en atmósfera de anhidrido carbónico y óxido de carbono, separándose carbono. Descompone el agua á 100° desprendiendo hidrógeno. Con el nitrógeno se une directamente por la acción del calor; los ácidos le disuelven y á la disolución caliente de cloruro amónico la descompone. Se usa para iluminar objetos y fotografiarlos, para hacer señales en el mar, etc., y como absorbente del nitrógeno.

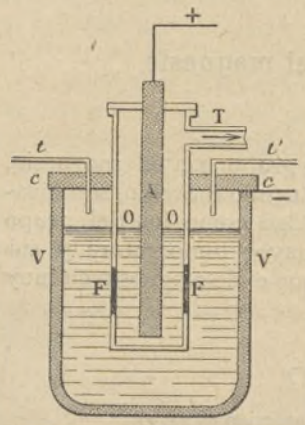


Fig. 74

COMPUESTOS DE MAGNESIO

Cloruro magnésico.—Cl_2Mg.—Se prepara neutralizando ácido clorhídrico diluído con óxido ó carbonato magnésico. En la industria puede extraerse de las aguas salinas después de separar el sulfato sódico y otras sales. Los cristales de cloruro magnésico llevan 6 moléculas de agua de cristalización y no sirven para obtener por desecación el compuesto anhidro, porque este cuerpo reacciona con el agua mediante el calor, dando ácido clorhídrico y magnesia:

$$Cl_2Mg + H_2O = 2\,ClH + MgO.$$

La sal anhidra es una masa cristalina, hojosa, que se calienta mucho al disolverse en el agua, fusible al rojo y volá-

til á mayor temperatura. La hidratada cristaliza en prismas romboidales, muy delicuescentes, y por el calor experimenta primero la fusión acuosa, descomponiéndose después como se ha indicado. En los laboratorios se usa como reactivo.

Oxido magnésico.—MgO.—*Magnesia calcinada.*—Se obtiene por calcinación del hidróxido ó del carbonato. La operación se verifica en crisoles de barro ó en ollas refractarias, á un calor que no debe pasar del rojo incipiente. Es un polvo blanco, ligero, de sabor terroso, poco soluble en el agua, con la que forma el hidróxido magnésico. En contacto del aire absorbe la humedad y el gas carbónico.

Hidrato magnésico.—$Mg(OH)_2$.—Se obtiene precipitando con una disolución de potasa ó de sosa una sal magnésica. Es poco soluble en el agua y por el calor se deshidrata. En contacto del aire absorbe el gas carbónico. Forma sales dobles con los compuestos amónicos.

Sulfato magnésico.—$SO_4Mg + 7H_2O$.—*Sal de la Higuera.* Existe en varias aguas minerales y en los criaderos de Stassfurt, formando el mineral *kieserita.* Puede prepararse evaporando las aguas que la contienen ó disolviendo el mineral citado, hasta que el líquido adquiera fuerte sabor amargo. Por cristalización se deposita este cuerpo en forma de prismas rómbicos.

Los cristales de dicha sal poseen 7 moléculas de agua, son muy solubles en este líquido é insolubles en alcohol: á 150° pierden 6 moléculas de agua y á 210° la restante. Con los sulfatos alcalinos forma sales dobles. Se usa como purgante.

Nitrato magnésico $(NO_3)_2Mg + 6H_2O$.—Se prepara neutralizando la magnesia ó el carbonato magnésico por el ácido nítrico diluído. Es delicuescente, de sabor amargo, muy soluble en agua y en alcohol. Por el calor pierde primero el agua de cristalización y después se descompone.

Fosfatos magnésicos.—Suelen acompañar á los de calcio y tienen composición semejante. El trimagnésico es casi insoluble en el agua; lo contienen los huesos y las cenizas de algunas plantas. Se prepara por la acción del fosfato trisódico sobre una sal magnésica. El dimagnésico es poco soluble y el monomagnésico es soluble y muy ácido.

Carbonato magnésico.—CO_3Mg.—Se encuentra formando los minerales magnesita y dolomia. Se prepara haciendo actuar el gas carbónico sobre la magnesia en presencia del

agua ó sobre el carbonato básico. El precipitado que se obtiene reaccionando una sal magnésica con carbonato sódico ó potasio, es de hidrocarbonato magnésico (sal básica) que en el comercio se expende con el nombre de *magnesia alba.* Con el carbonato amónico forma una sal doble y cristalizada.

Reconocimiento de las combinaciones de magnesio.—Las sales neutras de magnesio no alteran los colores vegetales, y son, á excepción del sulfato, descomponibles al rojo débil y algunas por evaporación de sus disoluciones. El amoníaco las precipita parcialmente al estado de hidróxido blanco. La potasa y la sosa originan hidrato magnésico. Los carbonatos potásico y sódico precipitan carbonato básico de magnesia. En presencia del cloruro amónico y del amoníaco se obtiene con el fosfato sódico un precipitado cristalino de fosfato amónico-magnésico. Calcinados al soplete sobre el carbón los compuestos de magnesio en presencia del nitrato de cobalto, dan una masa rosácea. No coloran las llamas.

ZINC

Símbolo Zn Peso atómico = 65,4

Se atribuye su descubrimiento á Paracelso en el siglo XVI.

Estado natural.—Existe en la naturaleza en forma de óxido, carbonato, sulfuro, silicato, etc. En España, provincia de Santander, abundan algunas de estas especies.

Metalurgia del zinc.—Para su extracción se parte de las calaminas y de la blenda, convirtiéndolas por calcinación y tostación en óxido zíncico, para luego reducir éste por el carbón:

$$CO_3Zn = CO_2 + ZnO; \; 2\,SZn +$$
$$+ 3\,O_2 = 2\,SO_2 + 2\,ZnO; \; ZnO + C = CO + Zn.$$

La metalurgia se verifica por los procedimientos siguientes:

Método inglés.—La reacción se realiza en hornos parecidos á los de fusión del vidrio: la mezcla se coloca en crisoles que se calientan al rojo. Un tubo que lleva un tapón de madera, el cual se carboniza una vez comenzada la operación, sirve para conducir el metal que destila, atravesando los po-

ros del tapón carbonizado. El metal se recoge en barreños con agua (destilación *per descensum*).

Método belga.—Es muy empleado en la industria. La reducción del óxido por el carbón tiene lugar en tubos de arcilla que se calientan por series en un horno especial. Dichos tubos enchufan cada uno con su recipiente cónico de fundición ó palastro, donde el zinc se condensa por enfriamiento.

Método de Silesia.—Difiere del anterior en que la destilación se verifica en recipientes de tierra refractaria de forma de muflua (fig. 75), y la condensación en cajas cerradas que comunican con los depósitos por medio de tubos de barro.

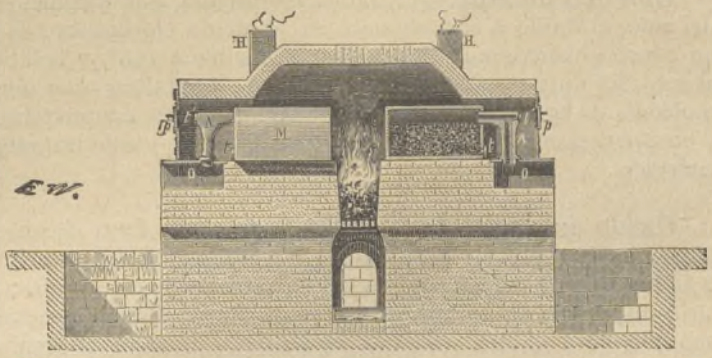


Fig. 75

Método electrolítico.—Se tuesta la blenda á poca temperatura para que se transforme en sulfito de zinc, y después, en contacto del aire, en sulfato. Se lixivia con agua el producto de la tostación, y el sulfato de zinc disuelto se descompone por la corriente eléctrica. El metal se deposita en el electrodo negativo, formado de láminas de cobre, zinc ó latón pulimentado para arrancarlo con facilidad. El anodo es de carbón, platino ó plomo, y el ácido sulfúrico que se forma se aprovecha para disolver las calaminas y la blenda tostada.

Propiedades.—Es un metal blanco azulado, de estructura cristalina, frágil (el zinc comercial) á la temperatura ordinaria, más á 200°, pudiendo extenderse en láminas á 100° de calor intermedio. Su densidad es 7, funde á 412° y se volatiliza á más de 930°. En contacto del aire húmedo se oxida y por la acción del calor arde. Descompone el agua al calor rojo y antes si está en polvo fino. Se combina con el cloro,

bromo, yodo, azufre, fósforo y arsénico. Los ácidos clorhídrico y sulfúrico le atacan desprendiendo hidrógeno. El zinc separa muchos metales de sus sales y funciona varias veces como reductor.

Se emplea en chapas para cubrir edificios y para construir ciertos objetos; por su poca alteración al aire se usa superpuesto al hierro en láminas ó alambres. Forma parte del latón y otras aleaciones.

COMPUESTOS DE ZINC

Cloruro de zinc.—$Cl_2 Zn$.—Se prepara por disolución del zinc, el óxido ó el carbonato en el ácido clorhídrico. Es un cuerpo blanco, muy delicuescente, fusible á 250° y volátil al rojo. Es muy cáustico y tóxico; puede cristalizar con una molécula de agua. Se emplea en medicina como cauterizante y en operaciones de química orgánica como deshidratante enérgico.

Oxido de zinc.—Zn O.—*Blanco de zinc, flores de zinc, lana filosófica*, etc. Se prepara por la combustión del zinc. En la industria se hace esta operación en retortas de barro refractario dispuestas en un horno, haciendo llegar hasta el metal una corriente de aire para que se oxide y arrastre el óxido formado que se deposita sobre las paredes de cámaras preparadas al efecto.

Es un cuerpo blanco en frío y amarillo en caliente, de peso específico 5,6, soluble en la potasa, sosa y amoníaco é insoluble en el agua. Se emplea en pintura con el nombre de *blanco de zinc.*

El *hidrato de zinc* $Zn (O H)_2$ se obtiene precipitando una disolución de sulfato de zinc por el hidróxido potásico cuidando de no poner exceso, porque el precipitado se disuelve formando *zincato* $Zn (O K)_2$.

El *sulfuro* Zn S constituye el mineral llamado blenda, y se obtiene precipitando una sal neutra de zinc por el sulfuro amónico. Es blanco, y por tostación se transforma en óxido y sulfato zíncicos.

Sulfato de zinc.—$S O_4 Zn$.—*Vitriolo blanco, caparrosa blanca, polvos de San Antonio.*—En los laboratorios se obtiene aprovechando los residuos de la preparación del hidrógeno por la acción del ácido sulfúrico sobre el zinc. En la industria

se parte de la blenda, la que se somete á la tostación, lixiviando luego el producto con agua. Por evaporación resultan cristales. El sulfato comercial se purifica por disolución en agua y cristalización sucesiva. Forma cristales prismáticos, que á 100° pierden 6 moléculas de agua. El calor descompone la sal, absorbe el amoníaco y forma combinaciones dobles con ciertos sulfatos. En medicina se usa como astringente.

Carbonato de zinc.—CO_3Zn.—Se halla en el mineral *smithsonita*, y se obtiene calentando con presión á 160° una disolución de cloruro zíncico con bicarbonato sódico. Cuando se precipita una sal de zinc por un carbonato alcalino, se forma un hidrocarbonato con desprendimiento de gas carbónico. El precipitado se descompone por el calor, dejando libre el óxido.

Reconocimiento de las combinaciones de zinc.—Las sales de zinc son incoloras. El ácido sulfhídrico produce en soluciones alcalinas precipitado blanco de sulfuro de zinc. Los sulfuros alcalinos dan un precipitado blanco de sulfuro hidratado, soluble en el ácido clorhídrico. Los hidróxidos de potasio y de sodio y el amoníaco forman precipitado blanco de hidróxido de zinc, soluble en exceso de reactivo. Con los carbonatos alcalinos se obtiene carbonato básico de zinc, de color blanco. El ferrocianuro potásico precipita ferrocianuro de zinc de color anaranjado, soluble en el ácido clorhídrico y en el amoníaco. Calentadas al rojo sobre carbón con carbonato sódico, dan una aureola de óxido de zinc, amarilla en caliente, que al enfriarse se vuelve blanca. Humedecido el óxido de zinc con nitrato de cobalto y calentando al rojo, se obtiene el óxido doble de cobalto y zinc de color verde.

CADMIO

Símbolo Cd Peso atómico = 112,4

Fué descubierto en 1817 en un óxido de zinc impuro. En las calaminas de Siberia se encuentra bastante abundante. También se halla en la naturaleza en estado de sulfuro. Su metalurgia consiste en beneficiar los polvos llamados *cadmias*, que forman las primeras porciones destiladas cuando se extrae el zinc de minerales que tienen cadmio, que más volátil que aquél, destila primero. Recogidas estas cadmias se reducen con carbón y fraccionan, obteniéndose cadmio aleado con algo de zinc. Para separar éste se disuelve el producto en

ácido clorhídrico, y trata el líquido por una corriente de hidrógeno sulfurado. Lavado el sulfuro y disuelto nuevamente en aquel ácido, se trata con carbonato amónico para obtener carbonato cádmico libre de impurezas, el cual se reduce con carbón.

Es blanco grisáceo, dúctil y maleable, de densidad 8,6; funde á 320° y hierve á 860°. En contacto del aire apenas se altera. Descompone el agua al rojo; los ácidos clorhídrico y sulfúrico le disuelven y mucho más el nítrico y también el acético. Los álcalis en caliente le atacan y el zinc le precipita de sus disoluciones alcalinas.

Compuestos de cadmio.—El *cloruro de cadmio* Cl_2 Cd cristaliza con 2 moléculas de agua, funde á 400° y se volatiliza, condensándose en laminillas.

El *yoduro de cadmio* I_2 Cd es soluble en agua y alcohol, y se emplea en fotografía y como reactivo.

El *óxido de cadmio* Cd O es pardo, obtenido por oxidación. Su hidróxido Cd $(O H)_2$ se prepara por precipitación de una sal de cadmio por la potasa.

El *sulfuro de cadmio* S Cd se encuentra cristalizado formando la greenockita, y puede obtenerse por precipitación de las sales cádmicas con el hidrógeno sulfurado. Es un polvo amarillo y se emplea en pintura.

El *sulfato cádmico* se presenta cuando se hacen cristalizar sus disoluciones en grandes cristales eflorescentes, cuya composición es distinta á la de los sulfatos de zinc y magnesio; es más soluble en el agua que el sulfato de zinc.

Las sales de cadmio, cuando neutras, se descomponen al rojo. El ácido sulfhídrico precipita de las disoluciones el sulfuro amarillo. La potasa, sosa y amoníaco precipitan hidróxido de cadmio blanco. Calentadas las combinaciones de cadmio sobre carbón á la llama de reducción del soplete, dan aureolas de óxido de cadmio de color pardo.

Berilio ó glucinio.—Símbolo Be ó Gl.—Peso atómico = 9,1.—Se encuentra formando el silicato doble de aluminio y berilio. Puede obtenerse por reducción del óxido de berilio con polvo de magnesio y también por electrolisis de dicho óxido. Es blanco, maleable, poco denso y más fusible que la plata. El aire no le altera ni descompone el agua. Sus compuestos principales, son: el cloruro de beriio Cl_2 Be, el óxido de berilio Be O, el hidrato Be $(OH)_2$ y el sulfato S O_4 Be.

CAPITULO XXVI

Grupo del plomo

Constituyen este grupo el plomo y el talio, y son los metales transitorios entre los de la anterior agrupación y los de la siguiente. Sus cloruros son poco solubles en el agua. La cuantivalencia del plomo es 2, pero en ocasiones funciona como tetravalente, no resultando entonces muy estables los compuestos que forma.

PLOMO [1]

Símbolo Pb Peso atómico = 206,9

Estado natural.—Es muy escaso en estado nativo, siendo muy abundante al estado de sulfuro (galena). También se encuentra en forma de sulfato, cromato, carbonato, etcétera.

Metalurgia del plomo.—El mineral que principalmente se explota en su obtención es la galena. También se extrae del carbonato de plomo y del litargirio (óxido), reduciendo estos compuestos mezclados con carbón en un horno de manga. En el beneficio de la galena se aplican varios procedimientos.

Método por tostación y reducción.—Empiézase por someter la galena triturada á la tostación en hornos de reverbero; se eleva la temperatura para que se descomponga el sulfato de plomo, y el producto se reduce con carbón en un horno de cuba, añadiendo cal y mineral de hierro oxidado. El plomo reducido se recibe en el crisol del horno, donde se conserva hasta el momento de sacarlo, cubierto por la escoria.

Método por tostación y reacción.—Se emplea este procedi-

1 Los romanos le llamaron *plumbum* y los alquimistas *Saturno*, por haber sido dedicado á este dios falso.

miento cuando el mineral es rico y poco silíceo. Se comienza por triturar las galenas y después se tuestan ó calcinan en contacto del aire en un horno de reverbero para que se transformen parcialmente en una mezcla de óxido y sulfato de plomo. El producto reacciona después con el sulfuro no descompuesto, elevando la temperatura, resultando gas sulfuroso y plomo metálico.

Puede obtenerse igualmente por el método americano y escocés (llamado de los *bajos hornos*), el cual se emplea en los casos de ser las galenas muy ricas, y consiste en tostarlas con cuidado á fin de separar el plomo fundido.

Propiedades.—Es un metal de color gris, blando, dúctil y maleable, de peso específico 11,4. Funde á 326° y destila al rojo vivo, pudiendo cristalizar por fusión en octaedros. En contacto del aire se oxida superficialmente, y si está fundido lo hace con más intensidad. El agua destilada que tenga aire le ataca rápidamente; pero si ésta procede de fuente, río, etcétera, conteniendo en disolución cloruros, sulfatos y carbonatos, no tiene acción sobre el plomo; por el contrario, las aguas que llevan nitratos y en especial el amónico, le atacan por favorecer la acción del aire sobre el metal. Esto nos dice que pueden emplearse tubos de plomo para la conducción de las aguas potables.

El ácido clorhídrico y el sulfúrico atacan débilmente al plomo; en cambio, el ácido nítrico lo disuelve desprendiendo vapores rojos. Los ácidos orgánicos reaccionan en presencia del aire; ciertas esencias y substancias grasas se conducen del mismo modo. El hierro y el zinc sustituyen al plomo de sus disoluciones, precipitándose éste. Con algunos metales forma aleaciones de gran aplicación.

Los compuestos de plomo son venenosos, habiéndose aconsejado como contraveneno el yoduro potásico y el opio. Tiene muchas aplicaciones; aleado con otros metales se destina á varios usos, y libre, para la construcción de tubos, vasijas, planchas, etc. El plomo sirve de primera materia para la fabricación del albayalde y otros compuestos de dicho metal.

COMPUESTOS DE PLOMO

Cloruro plúmbico.—Cl_2Pb.—Existe en la naturaleza formando el plomo córneo, y se obtiene calentando en una cápsula de porcelana litargirio en polvo con ácido clorhídrico,

ó precipitando por este último una disolución de nitrato plúmbico. El precipitado en ambos casos se lava con agua por decantación, hasta que ésta no enrojezca el papel de tornasol, y después se escurre sobre un filtro y se deseca entre papeles absorbentes.

Es una sal blanca algo soluble en el agua, de peso específico 5,8 que funde á 510° y se volatiliza al rojo. El ácido clorhídrico concentrado le disuelve, precipitándose por dilución. Por la acción del calor, y en corriente de aire, da oxicloruro. La propiedad de combinarse el cloruro de plomo con el protóxido de este metal, se obtiene por otros métodos distintos al de la oxidación directa, mediante los cuales resultan varios oxicloruros que constituyen materias colorantes empleadas en pintura, entre ellas el amarillo de Cassel y el amarillo de Turner.

Yoduro plúmbico.—I_2 Pb.—Se obtiene vertiendo una disolución de nitrato plúmbico en otra de yoduro potásico; el precipitado formado se recoge sobre un filtro y una vez lavado con agua destilada se deseca. Tiene color amarillo, es pesado y algo soluble en el agua hirviendo, de la cual se precipita por enfriamiento en forma de laminillas. Por el calor toma color rojo ó negro, fundiendo después.

Subóxido de plomo.—Pb_2 O.—Se ha creído que constituye la capa que se forma al oxidarse el plomo en contacto del aire. Se prepara por calcinación del oxalato de plomo á 300°. Es de color obscuro y al abrigo del aire da, por la acción del calor, plomo y protóxido de este metal.

Protóxido de plomo.—Pb O.—*Oxido plúmbico.*—Puede obtenerse en el laboratorio descomponiendo á un calor suave el nitrato ó el carbonato de plomo, y también deshidratando el hidrato ó calentando el metal fundido al aire. En la industria se produce por este último método.

Es de color amarillo ó rojizo, presentándose el de más uso (litargirio) en escamitas ó laminitas brillantes. Funde al rojo y se volatiliza al calor blanco. Es algo soluble en el agua, á la que comunica reacción alcalina. El litargirio es reducido á plomo metálico si se calienta fuertemente con carbón ó en presencia del hidrógeno. Las disoluciones de potasa ó sosa lo disuelven en caliente, depositándose cristales por enfriamiento. También se disuelve en los ácidos nítrico y acético. En farmacia se usa para hacer los jabones de plomo.

Hidrato plúmbico.—Pb $(O H)_2$.—Se obtiene tratando una disolución de nitrato plúmbico por amoníaco en exceso. Es

un cuerpo blanco cristalino; á 145° se deshidrata y convierte en protóxido. Se disuelve en la potasa y sosa, formando plumbitos. El plumbito cálcico, que se prepara hirviendo el hidrato de plomo con agua de cal, se emplea para teñir los cabellos.

Peróxido de plomo.—$Pb\,O_2$.—Se obtiene hirviendo el *minio* con ácido nítrico diluído en 2 partes de agua; se forma nitrato de plomo que queda disuelto y peróxido de plomo insoluble:

$$Pb_3\,O_4 + 4\,N\,O_3\,H = 2\,(N\,O_3)_2\,Pb + \\ + Pb\,O_2 + 2\,H_2\,O.$$

Es de color pardo y de peso específico, con respecto al agua, igual á 9. Por el calor se descompone en protóxido y oxígeno, y bajo la influencia de la luz, en minio y dicho metaloide. Como óxido singular da con el ácido clorhídrico cloro y con el sulfúrico oxígeno. Es muy oxidante, y triturado con azufre en un mortero caliente, produce la inflamación de dicho cuerpo. Tiene tendencia electronegativa, pues funciona como anhidrido en presencia de las bases, formando plumbatos.

A este cuerpo corresponden dos hidratos que son el *orthoplúmbico* y el *metaplúmbico*, que con los álcalis dan sales bastante estables.

Plumbato plúmbico.—$Pb_3\,O_4 = Pb\,O_2\,2\,Pb\,O$.—*Minio, óxido rojo de plomo.*—Se prepara por oxidación del plomo en hornos de reverbero; el producto formado primeramente es el óxido llamado masicot, el cual se muele y leviga con agua, sometiéndolo después de seco á una temperatura que no exceda de 300°. Hecho esto, se le dan varias caldas en cajas de palastro, continuando el acceso de aire hasta conseguir el color rojo que se desee. Dicha coloración se expresa con los nombres de *minio de uno, dos, tres ó más fuegos.*

Es un polvo pesado, de color rojo, que se hace obscuro por el calor. No se disuelve en el agua. Se utiliza en pintura, en la fabricación de cristal, etc., y en medicina como secativo.

Sulfuro plúmbico.—$S\,Pb$.—Se encuentra constituyendo el mineral llamado galena. Preséntase con un color gris plomizo, brillante; cristaliza en cubos ú octaedros, con una

densidad igual á 7,5, fusibles al rojo y descomponibles por el hierro y otros metales, así como por el oxígeno del aire y cuerpos oxidantes. El ácido clorhídrico en caliente le ataca y mejor el nítrico hirviente. Fundido con carbonato sódico, deja el plomo en libertad. El sulfuro natural se emplea para barnizar las vasijas de barro con el nombre de *alcohol de alfareros*.

Sulfato plúmbico.—SO_4Pb —Existe formando el mineral llamado anglesita. Se obtiene tratando una sal soluble de plomo por el ácido sulfúrico diluído, ó bien por un sulfato soluble. Se forma un precipitado blanco, amorfo, apenas soluble en el agua y algo en los ácidos clorhídrico y sulfúrico concentrados. Se funde al rojo y por enfriamiento cristaliza. En presencia del hierro ó del carbón se reduce á sulfuro ó á plomo metálico por la acción del calor. Se emplea en pintura.

Nitrato de plomo $(NO_3)_2Pb$.—Se prepara atacando el plomo con ácido nítrico diluído ó disolviendo el litargirio ó la cerusa en un exceso de dicho ácido hirviendo. Por evaporación cristaliza en octaedros de color blanco, anhidros, solubles en el agua é insolubles en el alcohol y en el ácido nítrico concentrado. Por el color se descompone en óxido plúmbico, oxígeno y peróxido de nitrógeno. Es, pues, muy oxidante. Por esta propiedad se emplea para que ardan las mechas y la yesca, y alguna vez se introduce en las pastas de cerillas fosfóricas.

Carbonato de plomo.—CO_3Pb.—Es la especie llamada cerusita ó plomo blanco. Se encuentra bajo la forma térrea, ó en cristales pertenecientes al sistema rómbico. Acompaña á la galena y suele explotarse en algunos países para la extracción del plomo. Cuando una disolución de nitrato ó acetato de este metal se trata por carbonato amónico, se precipita carbonato blanco y pulverulento.

El carbonato de plomo se conoce en el comercio con el nombre de *albayalde*. Para su obtención industrial se siguen varios métodos que tienen por fundamento la formación de acetato básico de plomo y la inmediata conversión de esta sal orgánica en hidrocarbonato. Antiguamente se preparaba por el procedimiento *holandés*, que consiste en colocar laminas de plomo arrolladas en espiral P (fig. 76) en unos tarros de barro A provistos de un reborde B para sostener la lámina de plomo, de manera que no toque el fondo. En cada tarro se echa ácido piroleñoso ó vinagre, y una vez tapados por

una chapa de plomo se ordenan en varias filas y columnas sobre las necesarias capas de estiércol donde tenga acceso el aire. El calor y el anhidrido carbónico, desprendidos en la putrefacción del estiércol, forman el albayalde. Pasados algunos días se sacan las láminas de plomo y se golpean para que se desprenda el albayalde adherido.

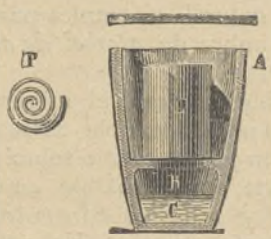


Fig. 76

Por el método *francés* se prepara primero acetato tribásico, disolviendo litargirio en ácido acético diluído, hasta que la disolución marque 18° Beaumé. En este estado se pasa la corriente de gas carbónico que precipita el hidrocarbonato de plomo, quedando en disolución acetato neutro. Este se vuelve básico con nuevas cantidades de litargirio, pudiendo reproducirse la reacción con el anhidrido carbónico. Este gas se obtiene por la combustión del carbón ó calentando la piedra caliza.

En el método *inglés* se funde el plomo en una caldera desde donde pasa á la solera de un horno de reverbero, que recibe aire de un aparato para que se convierta en óxido. El litargirio formado se humedece con una disolución de acetato de plomo y se introduce en unas artesas. Unos espetones agitan el óxido, á la vez que el gas carbónico, producido por la combustión del cok, actúa sobre aquél, dando albayalde.

El albayalde más puro, llamado *blanco de plata*, se obtiene precipitando una disolución de acetato de plomo hirviendo por otra de carbonato sódico.

Es un polvo blanco, pesado, insoluble en agua y soluble en ácido acético y nítrico diluído; por el calor se descompone, dejando litargirio ó minio como residuo, con desprendimiento de gas carbónico. Se usa en pintura y en medicina.

Reconocimiento de las combinaciones de plomo.—Las sales de plomo son fijas; con sabor dulce al principio y después metálico; son venenosas. El hidrógeno sulfurado da precipitado negro, pero en presencia de un exceso de ácido clorhídrico, forma á veces, con los compuestos de plomo, un precipitado rojo de sulfocloruro, que por exceso de ácido sulfhídrico pasa á negro. Con el sulfuro amónico dan precipitado negro. Los hidróxidos de potasio y de sodio producen precipitado blanco, soluble en exceso de reactivo. El ácido clorhídrico deposita de las disoluciones plúmbicas cloruro de plomo,

poco soluble en el agua fría y soluble en la caliente. El ácido sulfúrico origina un precipitado blanco de sulfato de plomo poco soluble en el agua y en los ácidos. El cromato y dicromato potásicos dan un compuesto amarillo de cromato plúmbico, soluble en la potasa é insoluble en el ácido nítrico diluído y acético. El análisis espectral del plomo le ha caracterizado por algunas bandas verdes.

Talio.—Símbolo Tl.—Peso atómico = 204,1.—Es un metal muy repartido en la naturaleza, acompañando generalmente al azufre y á las piritas. Fué descubierto por Crookes y Lamy.

Para su obtención se prepara sulfato de talio con los depósitos de las cámaras de plomo; luego se descompone dicha sal por el zinc ó por electrolisis. Una vez separado se lava con agua hirviendo, y luego se seca en corriente de hidrógeno y funde cubierto con bórax en un crisol.

Presenta propiedades parecidas al plomo. Su densidad es 11,9, funde á 290° y se volatiliza á mayor temperatura. Se disuelve en el ácido sulfúrico y más en el nítrico. Las combinaciones del talio son venenosas. Los caracteres del sulfuro de talio, así como los indicados para el metal, recuerdan los correspondientes del plomo.

CAPITULO XXVII

Metales del grupo del cobre

Este grupo está formado por tres metales principales: el cobre, la plata y el mercurio. Entre el primero y el último existen las mayores analogías, tanto por su cuantivalencia como por la composición y propiedades de algunos compuestos. La plata funciona como monovalente, no se oxida en contacto del aire á ninguna temperatura, pero el óxido argéntico obtenido por precipitación se descompone por el calor en la misma forma que lo hace el óxido de mercurio. Los cloruros de plata, cuproso y mercurioso no se disuelven en el agua.

COBRE

Símbolo Cu Peso atómico = 63,6

Es un metal conocido desde muy antiguo; antes de haberse aislado se usaron sus aleaciones en armas é instrumentos de labranza.

Estado natural.—Se halla bastante esparcido en la naturaleza. Nativo se encuentra cristalizado en cubos ú octaedros en el Norte de América, China, Japón y Montes Urales. Más abundante existe en combinación con otros elementos formando varias especies mineralógicas. Entre ellas merecen citarse el óxido cuproso Cu_2O (cuprita), el sulfuro cuproso Cu_2S (calcosina), el sulfuro doble de cobre y hierro S_2CuFe (calcopirita), el sulfuro doble de estos últimos metales S_3Cu_2Fe (felipsita), la combinación del sulfuro cuproso con el sesquisulfuro de antimonio, y los hidrocarbonatos de cobre llamados malaquita y azurita.

Metalurgia del cobre.—Se extrae de sus minerales por

vía seca y por vía húmeda. Tratándose de materiales ricos se prefiere la primera. Los óxidos y carbonatos de cobre se prestan más fácilmente á tratamientos sencillos que los minerales sulfurados; pero siendo las piritas ferrocobrizas las especies que más abundan, hay que hacer uso de ellas en muchos casos para extraer el cobre.

Método inglés.—Los minerales con ganga silícea se disponen en hornos de reverbero, y someten á una tostación incompleta en corriente de aire, procurando que la temperatura no se eleve demasiado para que la masa no se funda; en esta operación parte del azufre se separa, y los sulfuros de hierro y cobre se convierten parcialmente en sulfatos, á la vez que el sulfato de hierro formado se descompone, dejando óxido férrico. Así preparado el mineral, se somete á la fusión con escorias silíceas y espato fluor para separar gran parte de óxido férrico y que el cobre quede con menos sulfuro de hierro. El resultado es obtener una primera *mata* bajo la masa de escoria fundida, en la cual el cobre se halla en estado de sulfuro, pues el óxido cúprico procedente de la tostación reacciona con el sulfuro de hierro, produciendo óxido de este metal y sulfuro de cobre. La *mata bruta* así obtenida se machaca y tuesta con sílice para ser fundida nuevamente, lográndose una segunda *mata* más rica en cobre, la cual, por nuevos tratamientos, se convierte en la *mata blanca* caracterizada, por estar constituída casi totalmente de sulfuro cuproso. Sometida ésta á la tostación completa, se convierte en óxido de cobre, el cual por reducción con carbón deja el cobre metálico. Si la oxidación del sulfuro es incompleta, el óxido cúprico resultante actúa sobre el sulfuro no descompuesto, dejando el cobre metálico (*cobre negro*) con desprendimiento de anhidrido sulfuroso:

$$Cu_2S + 2\,CuO = SO_2 + 4\,Cu.$$

El cobre negro se afina fundiéndole con carbón en un horno (fig. 77), en donde el azufre y los metales extraños se oxidan por el aire inyectado por toberas y forman escoria con los silicatos del hogar, que se retira de cuando en cuando.

El método *continental* ó *alemán* comprende la tostación incompleta de los minerales; fusión reductora en hornos de cuba para concentrar el cobre; nueva calcinación y fusión de las matas para llegar al *cobre negro*, y por último, afinación de este último producto.

Para obtenerlo por vía húmeda se parte de los minerales

más pobres en sulfuro de cobre, los cuales se tuestan al aire húmedo para que se formen sulfatos de cobre y hierro. Arrastrados estos por el agua á unos depósitos, se introducen en la disolución trozos de hierro que precipita el cobre completamente. El metal así obtenido se llama *cobre de cementación*, el cual se afina por los métodos ordinarios.

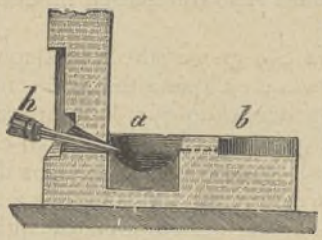


Fig. 77

La precipitación del metal disuelto puede hacerse por el hidrógeno sulfurado. El cobre más puro de la industria es el obtenido por precipitación ó cementación, mediante la influencia del hierro.

Propiedades.—Es de color rojo, muy dúctil, maleable y tenaz cuando es puro. Cristaliza en distintas formas, es buen conductor del calor y de la electricidad y su densidad varía de 8,9 á 8,95; funde á 1.057° y al solidificarse se dilata. A la llama del soplete oxhídrico se volatiliza. En contacto del aire seco no se altera; calentado al rojo en presencia del aire, se ennegrece; á la temperatura ordinaria se combina con el cloro, bromo y yodo y en caliente con el azufre. El ácido clorhídrico le ataca débilmente en frío, pero por el calor forma cloruro cuproso de color blanco; el ácido sulfúrico en caliente produce sulfato cúprico, con desprendimiento de gas sulfuroso; el nítrico también le disuelve, dando vapores rojos; con el amoníaco y el aire se oxida, lo cual hace también en presencia del ácido acético y las substancias grasas; el zinc y el hierro lo precipitan en forma de un polvo rojizo. Los compuestos de cobre son venenosos.

Aplicaciones.—Son muchas y muy interesantes. Se emplea libre en alambres como conductor de la electricidad y para la construcción de vasijas. Aleado con el zinc (latón), con el estaño (bronce) y con el zinc y níquel (metal blanco) se consumen grandes cantidades. Las monedas de plata y oro lo contienen siendo la ley de aquellos ricos metales de 900 milésimas; el resto es cobre.

COMPUESTOS DE COBRE

El cobre forma dos series de compuestos, cuprosos y cúpricos. Entre ellos citaremos como principales los siguientes:

Cloruro cuproso $Cu_2 Cl_2$ ó Cu Cl.—En la práctica se obtiene calentando en un matraz óxido cúprico anhidro con ácido clorhídrico y limaduras de cobre. Primeramente se forma cloruro cúprico, que es reducido por el metal á cuproso, y disuelto éste en el exceso de ácido clorhídrico, da un líquido claro que indica el término de la reacción. Después se enfría y decanta en una vasija que contenga agua destilada, con lo cual se precipita el cloruro cuproso en forma de un polvo blanco.

Es un cuerpo sensible á la luz y que cristaliza en octaedros. Funde á poca temperatura. El ácido clorhídrico y el amoníaco lo disuelven. Absorbe con avidez el oxígeno del aire, tomando color verde. El cloruro cuproso se emplea en el análisis de gases para absorber el óxido de carbono, y en orgánica como reactivo.

El yoduro cuproso.—$Cu_2 I_2$ ó Cu I.—Se forma con yodo libre cuando á una sal cúprica disuelta se añade yoduro potásico. Es un polvo blanco cristalino que por la influencia del bióxido de manganeso y por la acción del calor desprende con facilidad el yodo.

El óxido cuproso.—$Cu_2 O$.—Se halla formando parte del mineral llamado cuprita ó cobre rojo. Se forma calentando el óxido cúprico mezclado con polvo de cobre en un crisol ó también fundiendo el cloruro cuproso con carbonato sódico y lavando el residuo con agua para separar el cloruro sódico que resulta. Es oxidable al aire por la acción del calor. Con los hidrácidos forma sales cuprosas.

El hidrato cuproso.—$Cu_2 (O H)_2$.—Se puede obtener por la acción de los álcalis sobre las sales cuprosas ó cuando los compuestos cúpricos se reducen en presencia de la potasa ó sosa. Es un polvo amarillo anaranjado que pasa con facilidad á hidróxido cúprico de color azul.

Cloruro cúprico.—$Cu Cl_2$.—Se prepara por la acción del agua regia sobre el cobre ó disolviendo el óxido cúprico ó el carbonato en el ácido clorhídrico. Anhidro, es de color amarillo pardusco, é hidratado es verde. Es muy soluble en el agua, con la cual, y en disoluciones concentradas, cristaliza con dos moléculas de dicho líquido; también es soluble en el alcohol. El cloruro cúprico anhidro absorbe el amoníaco, y si está disuelto toma el líquido color azul.

Oxido cúprico.—Cu O.—Se obtiene calentando láminas ó virutas de cobre al contacto del aire en un horno de mufla ó por la calcinación del carbonato ó nitrato cúprico. Es un polvo de color negro, fusible á una temperatura elevada, descomponiéndose parcialmente con pérdida de oxígeno. El hidrógeno, el carbono y el óxido de este último metaloide lo reducen por la acción del calor. Es insoluble en el agua y soluble en los ácidos. Cede con facilidad el oxígeno á las materias orgánicas mezcladas con él, produciéndose anhidrido carbónico y vapor acuoso, por lo cual se emplea en el análisis elemental orgánico.

Hidrato cúprico $Cu(OH)_2$.—Se obtiene precipitando una sal cúprica en frio con la potasa ó sosa. Tiene color azulado; si se calienta se vuelve negro. Es insoluble en el agua y muy soluble en el amoníaco, resultando un líquido de color azul que disuelve la celulosa.

El sulfuro cúprico.—S Cu.—Forma el mineral llamado covellina. Se prepara tratando una sal cúprica por una corriente de gas sulfhídrico ó por el sulfuro amónico. Es de color moreno, casi negro, muy soluble en el cianuro potásico. El ácido nítrico hirviente le descompone; el aire húmedo le oxida y por la acción del calor, al abrigo de aquél, pierde azufre, transformándose en sulfuro cuproso.

Sulfato cúprico.—$SO_4Cu + 5H_2O$.—*Vitriolo azul, caparrosa azul.*—Se encuentra en la naturaleza como resultado de la transformación lenta de las piritas de cobre. Prepárase por la acción del ácido sulfúrico sobre el cobre. El vitriolo ó caparrosa azul comercial se obtiene tostando las piritas de cobre en un horno de reverbero, para formar sulfato de cobre y de hierro; este último se descompone á más temperatura, y después se lixivia con agua el producto, haciendo cristalizar la sal por evaporación. El sulfato cúprico se purifica por disolución, evaporación y enfriamiento.

Es un compuesto azul; cristaliza en prismas romboidales, que se eflorescen al aire, haciéndose opacos. Es insoluble en el alcohol, soluble en el agua y en la glicerina. A 100° pierde 4 moléculas de agua, reduciéndose á polvo de color verdoso; á más temperatura pierde la última pasando á sulfato anhidro blanco, el cual se hidrata en presencia del agua, tomando color azul. Esta transformación se aprovecha para demostrar la existencia del agua en ciertas especies.

Se emplea en tintorería, en galvanoplastia, en agricultura y en medicina como antiséptico, astringente y vomitivo.

Añadiendo amoníaco á una disolución de sulfato de cobre, se forma un líquido de hermoso color azul á consecuencia del *sulfato cúprico amónico* en él existente. La disolución concentrada de este compuesto en caliente deposita cristales por enfriamiento. El sulfato cúprico amónico es eflorescente al aire. A la temperatura de 150° cede el agua y dos moléculas de amoníaco, tomando color verde claro. Es tóxico.

Nitrato cúprico $(N\ O_3)_2\ Cu$.—Se forma esta sal, disolviendo el cobre, su óxido ó el carbonato en ácido nítrico. Por evaporación y enfriamiento se obtienen cristales con tres moléculas de agua de cristalización. Tiene color azul, es delicuescente y soluble en el agua y en el alcohol. Funde á 114° y á más temperatura se descompone, dejando como residuo óxido cúprico negro. Es, pues, oxidante enérgico y caústico.

Carbonatos de cobre.—Se conocen dos básicos, que tienen representación en la naturaleza; uno la malaquita, $C\ O_3\ Cu$, $Cu\ (O\ H)_2$, verde, que cristaliza en el sistema monoclínico, y otro la azurita $2\ C\ O_3\ Cu$, $Cu\ (O\ H)_2$, azul y que cristaliza como el anterior. El primero se prepara descomponiendo una disolución de sulfato de cobre por otra de carbonato sódico. La azurita artificial se obtiene dejando por algún tiempo creta, nitrato cúprico y algo de agua en tubo cerrado. Ambos se descomponen por el calor y dejan como residuo óxido cúprico. Se emplean en pintura.

Reconocimiento de los compuestos de cobre.—El número de compuestos cuprosos es muy reducido, y todos ellos pasan con facilidad á cúpricos. Las sales cúpricas anhidras de cobre son casi todas de color blanco; las hidratadas, azules ó verdes. Tienen reacción ácida, descomponiéndose la mayor parte por el calor; son generalmente solubles en el agua. El hidrógeno sulfurado da un precipitado negro de sulfuro cúprico, insoluble en los sulfuros alcalinos potásico y sódico, y algo soluble en el sulfuro amónico. Los hidróxidos de potasio y de sodio dan precipitados azules, insolubles en exceso de reactivo y que se ennegrecen por la ebullición. El ferrocianuro potásico produce un precipitado castaño de ferrocianuro de cobre, descomponible por la potasa. El amoníaco con las sales cúpricas determina un precipitado azul verdoso, muy soluble en exceso de reactivo, dando un líquido de un hermoso color azul. El carbonato amónico obra como el amoníaco. Las perlas de bórax y sal de fósforo adquieren al fuego de oxidación color verde en caliente y azul

en frío con las sales cúpricas. A la llama de reducción, las cuprosas y cúpricas dan perlas rojas.

PLATA

Símbolo Ag Peso atómico = 107,63

Historia. Estado natural.—Es un metal conocido desde los más remotos tiempos, porque se presenta nativo. Los alquimistas lo dedicaron á Diana y por su color blanco á la Luna.

Se encuentra nativa (plata virgen), acompañada de cobre, oro y mercurio; unida á los elementos halógenos, especialmente al cloro, constituyendo el cloruro (plata córnea); al azufre, formando el sulfuro (argirosa); á los sulfuros de arsénico y antimonio, formando el sulfoarseniuro y sulfoantimoniuro. También acompaña muchas veces á ciertas piritas de cobre y sobre todo al sulfuro de plomo. La plata nativa se halla en América, Noruega y España.

Metalurgia de la plata.—Los métodos más usados para extraer la plata de los minerales que la contienen, son los siguientes:

Procedimiento de amalgamación.—Los minerales que la poseen nativa se trituran con agua para obtener una masa, la cual se extiende en una era ó patio enlosado; se añade sal común y agita la masa, haciendo correr caballerías por encima. Después se añade una mezcla de sulfatos de hierro y cobre con óxido férrico (magistral) y una dosis de mercurio proporcional á la cantidad de plata que contiene el mineral, hecho lo cual se continúa pisando la pasta durante los días necesarios para que al final se forme la amalgama de plata. Después se añaden nueva cantidad de magistral ó de disolución saturada de sulfato de cobre y nueva cantidad de mercurio, y se continúa pisando dos ó tres meses. Terminada la amalgamación, se separan por medio del agua las materias extrañas y el exceso de mercurio por filtración. Sólo resta desazogar la amalgama por la acción del calor, recogiendo los vapores mercuriales en un baño de agua.

El procedimiento de *amalgamación europea* consiste en la tostación del mineral con un 10 p. $^0/_0$ de cloruro sódico en un horno de reverbero, consiguiendo con esto el desprendimiento de anhidrido sulfuroso y formación de sulfatos que, reaccionando con la sal marina, se convierten en cloruros de

plata y *hierro*. El producto de la tostación se echa en trozos con agua, sal común y pedazos de hierro viejo en un tonel de madera giratorio, á fin de remover la masa para que el cloruro argéntico formado se disuelva en el líquido salado y se precipite la plata por el hierro. Después de bien echa la mezcla se añade mercurio en el tonel, continuando la rotación para que se forme la amalgama, la cual se trata como en el procedimiento anterior.

Otros métodos.—La plata contenida en las matas de cobre y *cobres negros* se extrae sometiendo aquellos materiales á un procedimiento de cloruración, cuyas principales operaciones consisten en pulverizarlos, tostarlos para que se transformen en sulfatos los sulfuros de plata, cobre, hierro y zinc, calentar éstos con objeto de que, menos el de plata, se descompongan dando óxidos, adicionando después cloruro sódico para convertir los óxidos y sulfatos en cloruros. El producto se lava con agua salada para separar el cloruro de plata, y éste se reduce por el cobre, afinando luego la plata por copelación.

El método de Pattinson se funda en la propiedad que tienen las aleaciones de plomo y plata de ser más fusibles que el plomo, por la que se consigue *concentrar* la plata en los plomos de obra.

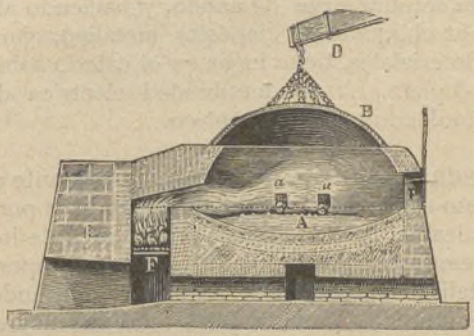


Fig. 78

Copelación.—Tiene por fundamento la propiedad que posee el litargirio fundido de disolver los óxidos metálicos que impurifican la plata aleada procedente de estos últimos métodos de extracción. Todo se reduce, pues, á separar los productos de oxidación resultantes para que quede la plata libre. En la industria practícase la copelación colocando la liga de plata en un horno de reverbero circular (fig. 78), provisto de

toberas *a* que inyectan el aire necesario para la oxidación; la bóveda del horno la forma en parte un casquete esférico B, y el suelo está cubierto por una capa de cenizas de huesos y de vegetales mezcladas con arcilla y carbonato cálcico en polvo, formando un barro calizo que absorbe el litargirio fundido á medida que se produce. En la parte que envuelve la solera se encuentra la *abertura de colada para los litargirios*, la cual se va agrandando de arriba hacia abajo, de modo que, hallándose al nivel de la superficie superior del plomo de obra fundido, puede recibir sin dificultad aquel producto.

En los laboratorios se practica la copelación de la plata en el horno llamado de copela, colocando en él la pieza que lleva este mismo nombre é introducida en una mufla. Tanto en la industria como en el laboratorio se conoce el final de esta operación, porque á punto de desaparecer todo el plomo, el velo ó capuz que lo cubre y que constituye la última porción de óxidos metálicos, es absorbido por la copela, dejando libre la superficie de la plata, la cual resalta con una brillantez extraordinaria. Este fenómeno se conoce con el nombre de *fulguración* ó *relámpago*.

El procedimiento electrolítico para obtener plata pura tiene gran semejanza con el empleado para el caso del cobre. El baño está constituído por una disolución de nitrato argéntico; la plata impura sirve de anodo, y haciendo atravesar la corriente por el líquido, el depósito metálico, generalmente en forma de cristales, tiene lugar en el catodo sobre láminas de carbón ó plata. La conductibilidad eléctrica del baño se aumenta añadiéndole nitrato cúprico.

Propiedades.—Es un metal blanco, brillante por el bruñido, de peso específico 10,5, blando cuando es puro. Es muy dúctil y maleable, bastante tenaz; funde cerca de los 1.000° y á mayor temperatura se volatiliza, dando vapores azules. Puede cristalizar en octaedros regulares, enfriando el metal después de fundido. Tiene la plata fundida mayor densidad y en este estado absorbe, en presencia del aire, 22 veces su volumen de oxígeno, que pierde bruscamente por enfriamiento rápido. Es el metal que mejor conduce el calor y la electricidad.

Por la acción del aire no se oxida; el ozono le ataca superficialmente. Con los elementos halógenos se combina directamente. Con el azufre, selenio, teluro y fósforo lo hace mediante el calor. El ácido clorhídrico le ataca á una temperatura mayor de 500°. No descompone el agua á ninguna tempera-

tura. El ácido sulfúrico concentrado actúa con la plata en caliente, desprendiendo anhidrido sulfuroso. El ácido nítrico la disuelve con gran energía. Los álcalis no le atacan aunque estén fundidos, lo cual explica el empleo de vasijas de plata para su preparación. La plata depositada por reducción del cloruro argéntico por el hidrógeno naciente, llámase *molecular* y tiene color gris. Hervida con ácido clorhídrico adquiere brillo metálico.

Aplicaciones.—Se usa la plata en monedas, vajilla, alhajas, etc., aleada con un 10 p. $^0/_0$ de cobre. En los laboratorios se emplean diferentes objetos de este metal para ciertas preparaciones. Los panes de plata se usan para platear.

COMPUESTOS DE PLATA

Cloruro argéntico.—Cl Ag.—Se encuentra formando el mineral plata córnea y en cantidades pequeñas en el agua del mar.

Se obtiene precipitando una disolución de nitrato argéntico por ácido clorhídrico diluído ó un cloruro soluble; se forma un precipitado blanco, cuajoso y denso. Si se vierte una gota de una disolución débil de nitrato de plata en ácido clorhídrico concentrado, el precipitado que se obtiene se redisuelve por la agitación; pero si se añade agua aparece el cloruro argéntico. Este compuesto funde entre los 260 y 270°, pudiendo resistir una temperatura 100° más alta, sin pérdida sensible de materia. Por la acción de la luz adquiere este cuerpo color violáceo primero y casi negro después; las materias orgánicas también le alteran. Sus mejores disolventes son el amoníaco, los cianuros alcalinos y el hiposulfito sódico. Absorbe grandes cantidades de amoníaco, formando á 0° el compuesto $Cl\,Ag,\ 3\,N\,H_3$, el cual, calentado á 35°, pierde la mitad de amoníaco y toma la composición $(Cl\,Ag)_2,\ 3\,N\,H_3$, que á mayor temperatura se descompone totalmente en amoníaco y cloruro de plata.

El bromuro argéntico (Br Ag) se obtiene por la doble descomposición entre una sal soluble de plata y un bromuro alcalino. Es de color amarillento, menos soluble en el amoníaco que el cloruro, fusible y reductible por el hidrógeno, en crisol de Rose, como el cloruro.

El *yoduro argéntico* (I Ag) se obtiene precipitando la disolución de nitrato de plata por otra de yoduro potásico. Es

de color amarillo, insoluble en el ácido nítrico y en el amoníaco. Por la acción de este último adquiere color blanco, produciéndose un compuesto de fórmula 2 I Ag, $N H_3$.

Oxidos de plata.—Se admiten tres: el subóxido $Ag_4 O$, el *protóxido* ú *óxido argéntico* $Ag_2 O$ y el *peróxido* $Ag_2 O_2$. El primero se ha preparado por reducción de una disolución de nitrato argéntico á 100° mediante una corriente de hidrógeno; es muy inestable. El segundo se forma precipitando el nitrato argéntico por el hidróxido potásico; es anhidro pardo, poco soluble en el agua á la que comunica reacción alcalina, actuando como una base enérgica capaz de formar sales neutras. El calor le descompone y la luz también lo altera. El *peróxido argéntico* se forma en el electrodo positivo de platino, en cristales de color gris, cuando se descompone por la corriente eléctrica una disolución de nitrato de plata. Por el calor se descompone, y es soluble en los ácidos sulfúrico y nítrico, con desprendimiento de oxígeno ozonizado. El *hidróxido argéntico* es un cuerpo mal estudiado. Se admite que se forma al tratar una disolución alcohólica de nitrato argéntico por otra, también alcohólica de potasa á —40°. Es poco estable descomponiéndose totalmente á 100°.

El *sulfuro de plata* ($Ag_2 S$) existe libre, formando el mineral llamado argirosa. Se obtiene por la unión directa del azufre con la plata en polvo, auxiliada por el calor. Es de color negruzco, soluble en el ácido nítrico.

Sulfato argéntico ($S O_4 Ag_2$).— Se prepara disolviendo la plata en ácido sulfúrico concentrado y caliente; se desprende gas sulfuroso. Por evaporación y enfriamiento se obtienen cristales. Es blanco, poco soluble en el agua, fusible al rojo obscuro y descomponible á mayor temperatura, dejando plata metálica.

Nitrito argéntico ($N O_2 Ag$).—Se produce por la acción del calor suave sobre el nitrato y por doble descomposición entre el nitrito potásico y el nitrato de plata. Es poco soluble en el agua y de aspecto cristalino. Se usa como reactivo en química orgánica.

Nitrato argéntico.—$N O_3 Ag = 169{,}94$.—Es el compuesto de plata de mayor importancia. Se prepara disolviendo la plata pura en ácido nítrico:

$$3\,Ag + 4\,NO_3H = 3\,NO_3Ag + NO + 2\,H_2O.$$

Partiendo de la plata pura se opera del modo siguiente:

se coloca el metal en pequeños trozos en un matraz con ácido nítrico de 35° y se calienta suavemente para favorecer la disolución debajo de una chimenea de buen tiro, á fin de que los vapores nitrosos desprendidos no perjudiquen al operador. Una vez disuelta la plata, se traslada el líquido á una cápsula de porcelana (fig. 79), donde se continúa calentando hasta evaporación completa. El producto se disuelve en agua destilada y se filtra; el líquido filtrado se vuelve á evaporar hasta concentración, para que se depositen cristales por enfriamiento. Estos se recogen en un embudo de cristal que tenga en su cuello un taponcito de vidrio hilado, á fin de que suelten el agua madre.

Fig. 79

Partiendo de la plata aleada con cobre (monedas, alhajas, etc), se opera en principio del mismo modo, pero teniendo presente que al nitrato argéntico acompaña el nitrato cúprico; es preciso, pues, separar este último compuesto, lo cual se consigue mediante el calor, regulado para evitar la descomposición del cuerpo que estudiamos.

La *piedra infernal*, de gran aplicación en medicina, es el nitrato argéntico fundido y presentado en forma de cilindros.

Es sólido, transparente, anhidro, soluble en agua y en alcohol. Cristaliza en el sistema rómbico; es inalterable á la luz si no contiene substancias orgánicas, ennegreciéndose en caso contrario. Su densidad es 4,34, funde antes de los 200° y á mayor temperatura se descompone. Posee la propiedad de formar sales dobles, cristalizables.

Presenta varias aplicaciones de verdadero interés. En la industria se usa para marcar la ropa. También se emplea para el plateado de los espejos, en fotografía y como reactivo. En medicina contra ciertas enfermedades y como cáustico.

Reconocimiento de las combinaciones de plata.—Las sales de plata solubles y neutras no alteran los colores vegetales; se descomponen al rojo y muchas se ennegrecen por la luz. El ácido clorhídrico y los cloruros solubles dan precipitado blanco, insoluble en el agua y soluble en el amoníaco. El hidrógeno sulfurado y los sulfuros alcalinos originan precipitado negro, insoluble en el agua y en los sulfuros alcalinos; se disuelve en el ácido nítrico. Los hidróxidos potásico y sódico producen precipitado pardo verdoso, insoluble en exceso de reactivo y muy soluble en el amoníaco. El zinc, cadmio, co-

bre y algún otro metal precipitan la plata de sus disoluciones. Calentados los compuestos de plata al rojo con carbonato sódico sobre carbón, dan plata metálica. El análisis espectral acusa las sales de plata por dos rayas verdes, principalmente.

MERCURIO

Símbolo Hg Peso atómico = 200

Historia. Estado natural.—Es un metal conocido desde los tiempos mas antiguos. El nombre de *hidrargirium* dado por los latinos, quiere decir plata líquida. Los alquimistas dedicaron el mercurio al dios falso del mismo nombre.

Se halla libre en pequeña cantidad, acompañando al mineral más importante llamado cinabrio (sulfuro de mercurio). Las minas más ricas en este compuesto son las de China, Japón, California, Sur de Rusia, Austria y la de Almadén en España. El nombre de plata viva (argentum vivum) ya se le dió al mercurio de Almadén durante la dominación romana.

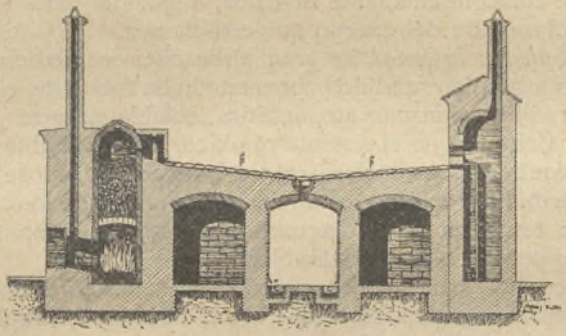


Fig. 80

Metalurgia del mercurio.—El fundamento del método empleado en la explotación de los cinabrios, es la separación del azufre por tostación del mineral, á la vez que el metal libre destila á la temperatura en que se opera:

$$HgS + O_2 = SO_2 + Hg.$$

Método de Almadén.—Los hornos, en este caso, están provistos de dos rejillas superpuestas, conteniendo la superior el mineral y la inferior el combustible (fig. 80). Los gases de la

combustión salen al exterior merced á una chimenea, mientras que los procedentes de la tostación del cinabrio marchan á la parte superior, donde existen varias aberturas que comunican con otras tantas series de recipientes de barro alargados, llamados *aludeles*, enchufados unos con otros, formando un conducto que, descendiendo primero y remontándose luego, conducen el mercurio hacia el punto de convergencia, donde es recibido por el canal central que lo lleva á los depósitos. Las porciones no condensadas atraviesan la cámara fría final, donde experimentan un nuevo enfriamiento, y el anhidrido sulfuroso sale por la chimenea. La operación llamada *cochura* dura un día aproximadamente; después de terminada se deja enfriar el horno por algún tiempo, transcurrido el cual se levantan los aludeles, quitando el lodo con que se cierran los enchufes, y se recoge el mercurio que contienen.

El método de Idria difiere del procedimiento anterior en la manera de llevar á cabo la condensación de los vapores de mercurio.

Tratándose de minerales muy pobres en mercurio, se extrae éste calentándolos con cal apagada en grandes retortas de hierro ó de barro que comunican con unas alargaderas y éstas con los depósitos con agua, donde se condensan los vapores mercuriales.

El mercurio del comercio no es puro, pues le suelen acompañar, entre otros metales, el plomo, bismuto, estaño y zinc. Por destilación se eliminan casi totalmente los cuerpos extraños. Se practica ésta empleando como retorta un frasco de hierro á cuya boca se ajusta un tubo encorvado de hierro y en su extremidad una manga de lienzo, la cual se sumerge en un lebrillo con agua. Colocado el frasco en un horno de carbón, se calienta gradualmente procurando que la manga esté siempre mojada para que se condensen los vapores de mercurio. Después se recoge éste separando el agua por decantación para someterlo luego á sucesivos lavados con ácido nítrico muy diluído.

Propiedades.—Es un metal líquido (el único á la temperatura ordinaria) de color parecido al de la plata, brillante y de peso específico 13,59. Solidifícase á —39,5° y hierve á 357,3°. Puede cristalizar en octaedros; cuando sólido, es blando y maleable. Al contacto del aire, apenas se altera á la temperatura ordinaria. Por el calor se oxida, absorbiendo el oxígeno del aire. Los elementos halógenos y el azufre le atacan. El ácido clorhídrico no reacciona con él en frío,

pero en presencia del aire forma cloruro mercúrico por la acción del calor. También tiene acción sobre él el ácido sulfhídrico. El ácido sulfúrico concentrado y caliente le ataca, y el nítrico le disuelve rápidamente. El mercurio se une á casi todos los metales, formando amalgamas. La *amalgama de sodio* es de las más usadas como agente reductor.

Los vapores de mercurio son muy venenosos; al ser absorbidos en la economía animal producen síntomas de envenenamiento siempre graves.

Aplicaciones.—Es muy usado para la construcción de barómetros, termómetros, etc., también se emplea en el laboratorio, en la amalgamación del zinc, para pilas eléctricas, en la metalurgia de la plata, y en medicina.

COMPUESTOS DE MERCURIO

Son de dos clases: mercuriosos y mercúricos.

Cloruro mercurioso.—$Cl_2 Hg_2 = 470{,}9$.—*Calomelanos.*—Existe en un mineral bastante raro que se llama mercurio córneo.

Obtención.—Suele obtenerse por sublimación y por precipitación. En el primer caso se somete á la sublimación una mezcla íntima de cloruro mercúrico y mercurio:

$$Hg\,Cl_2 + Hg = Hg_2\,Cl_2.$$

La masa resultante de mezclar los cuerpos reaccionantes se coloca en un matraz de cuello largo sobre un hornillo de gas con baño de arena, por el que se calienta suavemente al principio, aumentando la temperatura al fin. Después de frío el matraz se rompe, y el producto sublimado se recoge, lava y deseca.

En vez de cloruro mercúrico se puede emplear una mezcla de sulfato mercúrico y cloruro sódico que producen aquella sal reductible por el mercurio, con formación de cloruro mercurioso.

Por precipitación se obtiene el cloruro mercurioso, haciendo reaccionar una disolución de cloruro sódico con otra de nitrato mercurioso; el precipitado que aparece se lava con agua destilada y deseca.

Propiedades.—Es volátil sin descomposición, y la densidad

de su vapor (118,5 con relación al hidrógeno) conduce á la fórmula molecular Cl Hg, que muchos no adoptan. Es insoluble en el agua. El clorhídrico y nítrico concentrados y calientes le atacan. Los cloruros alcalinos le transforman en cloruro mercúrico. El agua regia lo disuelve al estado de sal mercúrica. Los hidratos alcalinos lo convierten en óxido mercurioso de color negro.

El cloruro mercurioso cristalizado se reemplaza hoy para el uso médico por los calomelanos al vapor (cloruro mercurioso dividido por el vapor acuoso). Tiene este cuerpo muchas aplicaciones en medicina.

El *bromuro mercurioso* $Br_2 Hg_2$ se obtiene tratando una disolución de nitrato mercurioso por otra de bromuro potásico. Es blanco, insoluble en el agua y volátil por la acción del calor.

Yoduro mercurioso $I_2 Hg_2$.—Se forma por precipitación del nitrato mercurioso con yoduro potásico. Es de color verde. Como quiera que la disolución de la sal mercuricsa ha de llevar ácido nítrico libre para evitar la disociación que experimenta por el agua en exceso, se corre el peligro de que dicho ácido convierta el yoduro verde en yoduro mercúrico rojo. El mejor medio para preparar este compuesto consiste en mezclar mercurio puro con yodo en un mortero, añadiendo alcohol para que por frotamiento se forme una pasta blanda, exenta de mercurio libre. Es insoluble en agua y alcohol. Se usa en medicina.

El *óxido mercurioso* ($Hg_2 O$) se prepara tratando el cloruro mercurioso ó la disolución de nitrato mercurioso con la potasa cáustica. Se forma un cuerpo negro que se lava rápidamente para evitar su descomposición por la acción de la luz. El calor le altera muy fácilmente.

Nitrato mercurioso $(N O_3)_2 Hg_2$.—Se produce esta sal cuando se trata el mercurio en exceso y en frío por ácido nítrico diluído.

$$3\,Hg_2 + 8\,NO_3H = 3\,(NO_3)_2\,Hg_2 +$$
$$+ 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Se presenta incoloro en prismas romboidales oblicuos, solubles en poca agua. Por la acción del calor funde primero y después se descompone, dejando al fin óxido mercúrico rojo. El oxígeno del aire le oxida cuando está disuelto. En el labo-

ratorio se utiliza como reactivo y para preparar cloruro mercurioso precipitado y *turbith nitroso*. Este último, de color amarillo, insoluble en agua y soluble en ácido nítrico, se usa en medicina como alterante y resolutivo.

Cloruro mercúrico.—$Cl_2Hg = 270,9$.—*Sublimado corrosivo*.—Es el principal de los compuestos mercúricos. Se prepara por la acción en caliente del cloro en exceso sobre el mercurio, y también atacando el óxido mercúrico por el ácido clorhídrico de 22°:

$$HgO + 2ClH = H_2O + Cl_2Hg.$$

La industria lo obtiene por doble descomposición entre el sulfato mercúrico y el cloruro sódico:

$$SO_4Hg + 2ClNa = Cl_2Hg + SO_4Na_2.$$

Las dos sales mezcladas se disponen sobre un baño de arena ancho y plano en varios matraces, donde se condensa el cloruro mercúrico.

Propiedades.—Se presenta en masas lustrosas de fractura cristalina, formadas por octaedros. Su densidad es 5,4, funde á 265° y se volatiliza á unos 298°. Tiene sabor metálico y ácre y se disuelve en el alcohol, éter y glicerina. Se combina con el ácido clorhídrico. Tiene tendencia á formar sales dobles. Los agentes reductores obran sobre él separando cloro. El zinc y el cobre precipitan el mercurio de las disoluciones de sublimado. El amoníaco en exceso forma con la disolución acuosa, un precipitado blanco de cloruro amónico mercúrico, el cual se descompone por el calor en calomelanos, amoníaco y nitrógeno.

Es un cuerpo muy venenoso. Se emplea como antiséptico poderoso, en la desinfección de las heridas, siendo enérgica su acción microbicida. En disolución acuosa se usa para conservar maderas, piezas anatómicas y para lavar ropas de enfermos.

El bromuro mercúrico Br_2Hg se forma cuando se disuelve el bromuro mercurioso en una mezcla de agua y bromo. Por evaporación se obtienen agujas blancas, solubles en agua y alcohol. Es muy tóxico.

Yoduro mercúrico.—I_2Hg.—Se produce cuando se tritura en un mortero de vidrio, mercurio con yodo; la reacción que tiene lugar es muy viva. Mejor se obtiene por doble descomposición entre el cloruro mercúrico y el yoduro potásico.

El yoduro mercúrico se presenta en dos estados isoméricos: el rojo y el amarillo. Calentado el primero á más de 120° se convierte en el segundo, volviendo á su primitivo color por la vibración, el roce con un cuerpo duro, etc. El yoduro mercúrico se disuelve en el ácido yodhídrico y en el yoduro potásico. El yodo-mercuriato que forma con esta última sal se deposita en largos prismas amarillos; no precipita con la potasa, pero alcalinizado con este hidrato constituye el reactivo Nessler. En medicina tiene varias aplicaciones. Es muy tóxico.

Oxido mercúrico.—Hg O.—Los métodos empleados para su obtención, son: la descomposición moderada del nitrato mercúrico por el calor, y la precipitación de una sal mercúrica soluble por el hidróxido potásico. En el primer caso resulta rojo, en el segundo amarillo. Es denso, por el calor se ennegrece y se descompone á 400° en oxígeno y mercurio. La luz le altera en el mismo sentido. El óxido amarillo posee una acción química mayor que el rojo y tiene propiedades oxidantes enérgicas. El cloro le ataca antes que al rojo. Se usa en medicina para pomadas oftálmicas.

Sulfuro mercúrico.—S Hg.—Se encuentra formando el mineral llamado cinabrio, de color negro. Artificialmente se prepara rojo (*bermellón*) y negro (*etiope mineral*). Este último se obtiene triturando en un mortero de crisfal azufre mezclado con mercurio hasta extinguir éste, ó bien calentando flor de azufre con el metal citado. Por vía húmeda se prepara por la acción del gas sulfhídrico sobre una sal mercúrica disuelta. La modificación roja resulta por sublimación del sulfuro negro en retorta de barro, y también por el contacto de éste con los polisulfuros alcalinos á un calor suave. Es insoluble en el agua y soluble en el agua regia al estado de cloruro. El bermellón se usa en pintura.

Sulfato mercúrico.—$S O_4 Hg$.—Se obtiene calentando el mercurio con el ácido sulfúrico en exceso, hasta que se desprenda todo el gas sulfuroso y los vapores sobrantes de dicho ácido. Es un polvo blanco, cristalino, casi insoluble, que por el calor se vuelve amarillo; si la temperatura se eleva mucho se descompone en mercurio, sulfato mercurioso, gas sulfuroso y oxígeno.

Nitrato mercúrico $(N O_3)_2 Hg$.—Se prepara disolviendo el mercurio en ácido nítrico en exceso:

$$3\,Hg + 8\,N O_3 H = 3\,(N O_3)_2 Hg + \\ + 2\,N O + 4\,H_2 O.$$

Enfriando mucho la disolución, cristaliza en grandes cristales incoloros, disociables por el agua. Se combina con el óxido de mercurio para formar varios nitratos básicos. Tiene aplicaciones como reactivo.

Las oxisales mercúricas, cuyo representante es el nitrato, no se conducen como los compuestos de mercurio y un radical halógeno. El cianuro presenta caracteres muy excepcionales. No da precipitado con el nitrato argéntico, cualquiera que sea la proporción de este reactivo, pues el cianuro de plata es soluble en la disolución de nitrato mercúrico, resultante por la doble descomposición.

Reconocimiento de los compuestos de mercurio.—Sales mercuriosas.—Son volátiles al rojo, descomponiéndose la mayor parte. Por la acción del agua se disocian algunas. El hidrógeno sulfurado en disolución las precipita, dando un polvo negro, insoluble en el sulfuro amónico y soluble en el agua regia. El sulfuro amónico da el mismo precipitado. El ácido clorhídrico y los cloruros solubles precipitan cloruro mercurioso, blanco, soluble lentamente en dicho ácido. También se disuelve con dificultad en el nítrico concentrado y caliente. Una lámina de cobre introducida en las disoluciones mercuriosas, se platea por precipitación del mercurio. Los hidróxidos potásico y sódico dan precipitado también negro, insoluble en exceso de reactivo. Con el amoníaco producen las sales mercuriosas precipitado negro.

Sales mercúricas.—A la temperatura del rojo se descomponen la mayor parte. El hidrógeno sulfurado da al principio precipitado blanco, después amarillo, luego rojizo y por último negro. Los hidróxidos de potasio y de sodio producen primero un precipitado de sal básica y después de óxido mercúrico amarillo. El amoníaco da, con las sales mercúricas, un compuesto de color blanco. Sobre la lámina de cobre se conducen como los compuestos mercuriosos. Con yoduro potásico se obtiene un precipitado rojo vivo, soluble en exceso de reactivo.

CAPITULO XXVIII

Grupo del hierro

Los metales que comprendemos en este grupo, son el hierro, aluminio, cromo, manganeso, níquel y cobalto, los cuales presentan grandes analogías. A excepción del aluminio, forman los demás metales de esta sección dos series de combinaciones: las unas, al mínimum, tienen el metal en funciones de un cuerpo cuyo átomo sencillo es bivalente ó el átomo doble tetravalente, y en las otras, el átomo doble funciona siempre como exavalente. El cromo y manganeso dan óxidos de carácter ácido muy pronunciado.

HIERRO

Símbolo Fe Peso atómico = 55,9

El hierro es conocido de muy antiguo, pero es de los metales el que más se ha tardado en estudiar, sin duda por no hallarse nativo.

Estado natural.—Se encuentra libre en los meteoritos, formando una especie de aleación con el níquel, cobalto, cromo, cobre y algún otro metal; combinado con el oxígeno se halla formando varios óxidos é hidróxidos, y con el azufre dando origen al sulfuro (pirita de hierro).

Los compuestos de hierro naturales de más importancia de donde se extrae el metal, son: el óxido ferroso férrico ú óxido magnético, el hierro oligisto ú óxido férrico anhidro, el hierro hidratado ó limonita y el espático ó carbonato de hierro. Todos ellos son abundantes en España. También existe este metal en algunas aguas; en el reino orgánico se halla en las cenizas de las plantas y en la sangre de los animales.

Metalurgia del hierro.—Los minerales que se explo-

tan para su extracción, no pueden ser todos los conocidos; se reducen á los óxidos y al carbonato. Los materiales empleados se despojan de una parte de la ganga por preparativos metalúrgicos, completándose esta primera parte del tratamiento con una débil tostación al aire libre ó en hornos de calefacción continua. El mineral que así preparado queda más deleznable se reduce con carbón, pudiendo resultar diferentes clases de hierro, según el modo de hacer la reducción.

Forja catalana.—*Hierro dulce.*—Es la clase de hierro que alcanza mayor pureza; es dúctil y maleable [1].

El método catalán se usa cada día menos y generalmente cuando el mineral es muy rico en hierro y el combustible barato. El horno donde la reacción se verifica es un crisol rectangular (fig. 81). La pared vertical deja pasar una tobera que conduce el aire al fondo del crisol, y la opuesta, llamada *contravientо*, es algo curva hacia fuera y está formada por piezas de hierro. El horno se carga con carbón vegetal hasta la altura de la tobera, se inyecta aire para que se encienda y se añaden luego capas alternas de mineral y carbón. Por la acción del calor y del oxígeno del aire el carbón se quema y convierte en anhidrido carbónico, el cual, al pasar por las capas de carbón incandescente, se transforma en óxido de carbono; este gas, de gran poder reductor al actuar sobre el mineral oxidado de hierro, se oxida á expensas del oxígeno de éste y deja el hierro en libertad. El metal obtenido se acumula en la parte inferior del horno, sin combinarse casi con el carbono, por lo que resulta bastante puro.

Fig. 81

Altos hornos.—El procedimiento de estos hornos permite el beneficio de minerales de distinta calidad, y mediante él no se pierde tanto metal como en el método anterior, siendo por lo tanto el más usado en la industria. Los altos hornos (fig. 82) tienen la forma de dos conos truncados unidos por la base mayor, formando un ensanchamiento C D conocido con

1 Se da el nombre de *palastro* á las planchas de hierro maleable.

el nombre de *vientre*. El cono superior B C, llamado *cuba*, termina en una abertura A, que se denomina *tragante* ó *cargadero*, por donde se vierten las vagonetas con mineral y fundente. El cono inferior representa los *atalajes*, la parte cilíndrica ó prismática E F se llama *obra*, y la más inferior de todas *crisol*. En las paredes de la *obra* hay los agujeros necesarios para dar

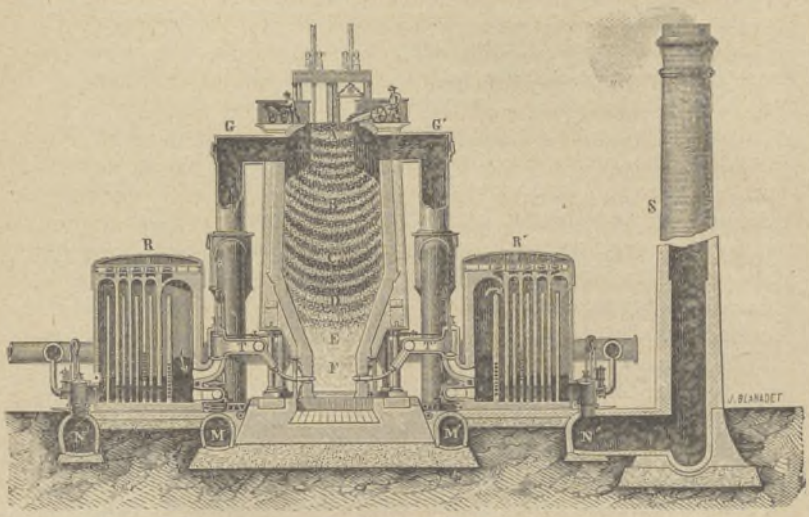


Fig. 82

entrada á las toberas de las máquinas soplantes. El empleo de aire caliente para alimentar dichas toberas produce un ahorro considerable de combustible, pues los gases que escapan por el tragante se dirigen á las cámaras R R', con objeto de recuperar el calor que poseen y quemar los que son combustibles, utilizando esta suma de energía en calentar el aire antes de inyectarlo en los hornos. La parte interna del horno se halla revestida de ladrillo refractario y piedra silícea (camisa), y antes de continuar formando la muralla hay un espacio relleno de cenizas que permite la dilatación á las piezas del horno.

El combustible empleado suele ser el cok, carbón vegetal, la antracita y la hulla; este último merced á las cámaras dichas. El fundente ha de ser calizo si la ganga del mineral es arcillosa, y arcilloso en el caso contrario.

Después de triturados los minerales y tostados, se mezclan con carbón y el fundente apropiado en el alto horno.

La marcha de éste se continúa sin descansos ni interrupciones.

Por las reacciones que se verifican, el carbón, que se encuentra encima de las toberas arde á expensas de la corriente de aire inyectado por éstas, convirtiéndose en anhidrido carbónico; este gas es reducido á óxido de carbono el que en su marcha ascendente se halla con el mineral, y á la temperatura necesaria, se convierte nuevamente en gas carbónico, dejando el hierro en libertad al estado de hierro dulce. En la parte interior de la cuba, existe la temperatura que requiere el hierro para reblandecerse sin llegar á fundir, y en este estado desciende á los atalajes, donde entra en fusión á la vez que disuelve cierta cantidad del carbón que tiene en su contacto, pasando á la obra y de aquí al crisol en forma de fundición ó hierro colado. En el fondo del crisol hay un canal por donde se dirige el hierro colado fundido y sale por un agujero quitando un tapón de arcilla y carbón, cuya operación, llamada *sangrar*, se repite cada seis ó doce horas, según la capacidad del horno.

El hierro resultante en los altos hornos se comprende en tres clases: fundición blanca, gris y mixta.

La *afinación de la fundición* para la preparación del hierro dulce se practica con mayores ventajas que el método de la forja catalana. Para esto se emplean fundiciones blancas, las cuales se colocan sobre carbón vegetal encendido en un horno parecido al de una fragua. También se consigue el afino del hierro en hornos de pudlar, análogos á los usados para la fabricación de los aceros.

Aceros.—Son los hierros que contienen menos carbono que la fundición y algo más que el hierro dulce, presentando también indicios nada más de silicio, fósforo, azufre, etc. El acero es susceptible del temple. Puede llegarse á él por tres métodos: 1.°, recarburación del hierro dulce (acero por cementación); 2.° descarburación parcial del hierro colado (acero pudlado; 3.°, métodos mixtos de Siemens-Martin y de Bessemer.

El *procedimiento por cementación* se practica calentando por espacio de varios días, en cajas de piedra ó de ladrillo refractario, las barras de hierro dulce recubiertas de carbón pulverizado. El tiempo que ha de transcurrir en la operación está relacionado con la calidad del producto que quiera obtenerse, siendo de seis á ocho días si se desea un acero muy duro. Pasado este tiempo se dejan enfriar las cajas lentamente sacándolas del horno.

El *método inglés* ó *pudelage* se realiza en hornos de reverbero calentados fuertemente, en los que se coloca la fundición con escorias ricas en silicato básico de hierro, procedentes de operaciones anteriores, y óxido férrico, que bien puede llamarse oxidante del carbono que lleva el hierro colado. En esta afinación interviene el oxígeno del aire. Si la descarburación es completa se obtiene *hierro dulce.*

El acero *Siemens-Martin* se obtiene añadiendo á la fundición líquida cierta cantidad de hierro dulce y de óxido férrico, dependiente de la calidad del acero que se trate de preparar.

El *acero Bessemer* se obtiene descarburando la fundición por una corriente de aire á gran presión y recarburando el hierro resultante en cantidad proporcionada al acero deseado. La operación se lleva á cabo en el llamado *convertidor*, que es una vasija de palastro con forma de pera y revestida interiormente de una capa de arcilla. En su fondo hay una serie de orificios que reciben el aire de una caja á donde se inyecta por medio de un tubo de palastro, en comunicación con uno de los dos pivotes que sostienen el convertidor y sobre los cuales puede girar. Calentado previamente el aparato con carbón de cok, se introduce en él la fundición de hierro, la cual se mantiene en fusión haciendo actuar por la parte inferior el aire comprimido, con lo cual el oxígeno oxida al silicio y al manganeso primero y después al carbón, desprendiéndose óxido de carbono que arde en la boca del convertidor. Este es el momento de sacar del aparato hierro dúctil. Si se quiere preparar acero se añade fundición manganesífera que, á la vez que cede el carbono al hierro afinado, el manganeso que contiene reduce al óxido de hierro formado anteriormente. Al poco tiempo se vierte la masa fundida en moldes de palastro recubiertos de tierra refractaria, en donde se recoge.

Hierro puro.—El hierro más puro de la industria es el de las cuerdas de piano ó puntas de París. El hierro dulce del comercio se puede purificar completamente fundiéndole en crisol de porcelana con algo de óxido férrico, mezclado con pedazos de vidrio.

Propiedades.—El hierro, cuando puro, es blanco, de estructura cristalina á veces; el hierro dulce es blanco agrisado. La dureza de éste aumenta con la presencia del carbono y silicio, pasando á ser acero ó fundición si la cantidad existente de estos elementos aumenta progresivamente, á la vez

que adquiere otras impurezas. El hierro dulce es muy dúctil, maleable y tenaz, de peso específico 7,8, funde entre 1.500 y 1.600°. Su tenacidad se modifica por los continuados choques y vibraciones que puede experimentar. El peso específico del acero es variable entre 7,6 y 7,9 y funde próximamente á 1.400°. El acero es magnético, conservando esta propiedad, lo que no ocurre con el hierro dulce. El hierro fundido tiene por densidad 7,2 aumentando hasta 7,85 por el forjado. Presenta estructura cristalina y posee la propiedad de absorber los gases por la acción del calor y retenerlos por enfriamiento.

El hierro resiste bien la acción del aire seco á la temperatura ordinaria, pero si éste contiene humedad se oxida, formándose el *orin* ó herrumbre de hidrato férrico que le quita el brillo. La práctica enseña que la primera mancha de óxido hidratado que cubre á un objeto de hierro tarda en aparecer, pero una vez producida no preserva al metal restante, sino que, siendo el óxido poroso, la oxidación progresa rápidamente. El hierro se aisla de la acción del aire húmedo por la cal, y también cubriéndole de una capa de zinc, de estaño, pintura, grasa, etc.

Este metal se combina directamente con el cloro, bromo, yodo y vapor de azufre. También lo hace con el carbono y otros elementos á temperatura elevada. Los ácidos clorhídrico y sulfúrico diluídos le atacan desprendiendo hidrógeno. El ácido nítrico diluído forma nitrato ferroso sin desprendimiento de hidrógeno, por ser absorbido este gas por una parte del ácido con formación de amoníaco. Si el ácido está concentrado, obtiénese abundante desprendimiento de vapores rojos y nitrato férrico; mas si el ácido nítrico es fumante (50 y 51° Beaumé), la débil capa de óxido que se produce preserva al metal del ataque sucesivo y lo vuelve *pasivo*. La actividad del hierro se adquiere por la dilución del ácido ó tocando el metal pasivo con cobre.

Aplicaciones.—Son muchas, importantes y muy conocidas; en las construcciones, máquinas, aparatos de fabricación, cañones, rails, espadas, navajas, alambres, chapas y un sin fin de objetos que no podemos citar por su crecido número, se usa el hierro en sus diferentes formas. También se emplea en medicina como tónico reconstituyente.

COMPUESTOS DE HIERRO

El hierro origina dos series de combinaciones: las ferrosas y las férricas. Las principales de uno y otro grupo son las siguientes:

Cloruro ferroso.—Cl_2 Fe.—*Protocloruro de hierro.*—Se prepara anhidro, dirigiendo una corriente de ácido clorhídrico seco sobre trozos de alambre de hierro calentados al rojo en un tubo de porcelana: en la parte fría se condensa en escamas blancas. El cloruro hidratado se produce disolviendo alambres de hierro al abrigo del aire en ácido clorhídrico, obteniéndose una disolución verde, de la cual pueden separarse por evaporación y enfriamiento cristales prismáticos, cuya composición es Cl_2 Fe + 4 H_2 O. Tiene color verde, es delicuescente y muy oxidable al aire, pasando á sal férrica. El cloruro ferroso se usa en análisis para la nitrometría por combinarse con el óxido nítrico.

El *bromuro ferroso* Br_2 Fe se obtiene tratando por bromo limaduras de hierro en exceso con agua y calentando hasta que el líquido tome color verde. Es alterable al aire y se usa en medicina.

El *yoduro ferroso* I_2 Fe se prepara de un modo análogo; es delicuescente.

Oxido ferroso.—Fe O.—*Protóxido de hierro.*—Obtiénese reduciendo el óxido férrico calentado al rojo por el hidrógeno, en presencia del vapor de agua. Es negro y muy oxidable al aire. Forma parte del hierro pirofórico.

El *hidrato ferroso* Fe $(O H)_2$ se produce por precipitación de una sal ferrosa con un hidróxido alcalino, fuera del contacto del aire. Es de color blanco, al aire se oxida y pasa á verde, y finalmente á pardo amarillento.

Sulfuro ferroso.—S Fe.—Se prepara por la unión directa del azufre y el hierro. En la práctica se colocan en un crisol de barro trozos de alambre de hierro y se calientan al rojo; después se añaden poco á poco pedacitos de azufre, cubriendo el crisol con su tapadera después de cada adición para evitar pérdidas de este elemento, el cual funde y volatiliza, reaccionando en estado de vapor con el hierro. El sulfuro ferroso formado funde y se acumula en el fondo del crisol, del que se saca vertiendo la masa líquida en un plato de hierro. Se presenta en forma de una masa dura, negra, oxidable al aire húmedo y soluble en los ácidos con desprendimiento

de gas sulfhídrico. El sulfuro ferroso precipitado se disuelve algo en el agua, comunicándole color verdoso. Se usa para preparar hidrógeno sulfurado.

El *bisulfuro* $S_2 Fe$ es el producto natural llamado pirita de hierro. Cristaliza en cubos de color amarillo y brillo metálico; da chispas con el eslabón.

Sulfato ferroso.—$S O_4 Fe + 7 H_2 O$.—*Caparrosa y vitriolo verdes.*—Se halla en la naturaleza en pequeñas cantidades. Se prepara disolviendo el metal ó el sulfuro en el ácido sulfúrico diluído. La industria produce grandes cantidades de este cuerpo por oxidación de las piritas al aire húmedo ó calentándolas en corriente de aire á poca temperatura. El producto se lixivia con agua para obtener cristales por evaporación y enfriamiento.

La caparrosa verde se presenta en cristales de este color y de sabor astringente; es dimorfo, pudiendo cristalizar en el sistema monoclínico y en el rómbico, siendo isomorfo en este caso con los sulfatos de zinc y de magnesio. Los cristales de esta sal son solubles en agua y eflorescentes al aire seco. A 100° pierden 6 moléculas de agua y á 300° la última, convirtiéndose en un polvo blanco. En contacto del aire se altera por absorción del oxígeno. Es un cuerpo muy reductor. Precipita al oro de sus disoluciones salinas, y por ser insoluble en el alcohol se usa este líquido para conservarle.

Se emplea en la industria para preparar ácido pirosulfúrico, el azul de Prusia, para hacer tinta de escribir y algunos colores. En medicina también se utiliza.

Carbonato ferroso.—$C O_3 Fe$.—Se encuentra formando el mineral llamado siderosa ó hierro espático. Se prepara por doble descomposición entre una sal ferrosa y el carbonato sódico. El precipitado es blanco, amorfo, soluble en agua á expensas de un exceso de anhidrido carbónico. En contacto del aire toma color verde primero y después rojizo pardo. Tiene aplicación en medicina.

Cloruro férrico.—$Cl_6 Fe_2$ ó $Cl_3 Fe$.—*Percloruro de hierro.*—La sal anhidra se prepara haciendo pasar una corriente de cloro seco sobre hierro calentado al rojo. El cloruro férrico hidratado se obtiene disolviendo el hierro en agua regia ó el sesquióxido en ácido clorhídrico, y también convirtiendo el cloruro ferroso en sal férrica por una corriente de cloro; por evaporación se obtienen cristales:

$$2\,Cl_2Fe + Cl_2 = Cl_6Fe_2.$$

La sal anhidra se presenta en laminillas exagonales de color verde, muy delicuescentes al aire, tomando color amarillo. Por el calor se volatiliza y en caliente se descompone por el vapor acuoso, dando ácido clorhídrico y óxido férrico. Es muy soluble en el agua con elevación de temperatura y también se disuelve en el alcohol, éter, bencina, etc. El cloruro hidratado cristaliza con 6 moléculas de agua, tiene color amarillo y es soluble en el agua. Tiene aplicación en medicina.

Oxido férrico.—Fe_2O_3.—Se encuentra formando el hierro oligisto y en masas compactas de color rojo. Obtenido por descomposición del sulfato ferroso ó férrico mediante el calor, llámase *colcotar*. Es insoluble en el agua y soluble en los ácidos, dando sales férricas. El colcotar, preparado á elevada temperatura, se emplea por su dureza para pulir metales.

Hidrato férrico $Fe_2(OH)_6$.—Se encuentra formando los minerales llamados limonita y hematites parda. Se prepara precipitando una disolución de cloruro férrico con amoníaco en exceso, potasa, sosa ó un carbonato alcalino. Empleando el carbonato sódico y el sulfato ferroso se forma al principio un precipitado blanco, que rápidamente toma color verdoso y por fin amarillo rojizo. Después de seco al aire se disuelve en los ácidos con algo de efervescencia, debida á una corta cantidad de anhidrido carbónico que retiene el óxido férrico resultante al final de los cambios citados. El hidróxido así obtenido ha sido llamado *azafrán de Marte aperitivo* y también *subcarbonato de hierro*. El hidrato férrico precipitado por el amoníaco en exceso, se presenta en forma de una masa gelatinosa de color pardo, fácilmente soluble en los ácidos y en las disoluciones de cloruro ó acetato férrico. Tiene aplicación en medicina, y preparado por la magnesia es el antídoto que se administra para los compuestos arsenicales, pues se une fácilmente á ellos formando combinaciones insolubles é impide la absorción del veneno.

Oxido ferroso-férrico.—Fe_3O_4.—*Oxido magnético*.—Se encuentra formando la magnetita ó piedra imán. Cristaliza en octaedros regulares. Es de los óxidos de hierro el más estable; se forma cuando arde el hierro en el oxígeno y cuando éste metal descompone el vapor de agua á la temperatura del rojo. Su polvo es negro y tiene de peso específico 5,09; funde

más fácilmente que el hierro, poseyendo propiedades magnéticas.

Sulfato férrico $(SO_4)_3Fe$.—Se prepara disolviendo el óxido ó el hidróxido férrico en ácido sulfúrico. También se obtiene transformando el sulfato ferroso en férrico por el ácido nítrico en presencia del ácido sulfúrico:

$$6\,SO_4Fe + 3\,SO_4H_2 +$$
$$+ 2\,NO_3H = 3\,(SO_4)_3Fe_2 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Cuando cesa el desprendimiento de vapores rojos y la sal ferrosa se ha convertido en férrica, se evapora el líquido sin hervir hasta sequedad. Así queda como residuo un producto blanco amarillento, lentamente soluble en el agua, á la cual comunica color rojizo pardo. Se une á los sulfatos alcalinos para formar los alumbres.

El *carbonato férrico* no se forma cuando se precipita una sal férrica con un carbonato alcalino, pues se desprende gas carbónico y se precipita hidróxido férrico y algo de carbonato básico.

Reconocimiento de las combinaciones de hierro.—Sales ferrosas.—El ácido sulfhídrico no las precipita. Con el sulfuro amónico dan precipitado negro de sulfuro ferroso, insoluble en exceso de reactivo y muy soluble en los ácidos. La potasa y la sosa originan un precipitado blanco de hidróxido ferroso. Los carbonatos alcalinos producen carbonato ferroso blanco, que se altera en contacto del oxígeno del aire. El ferricianuro potásico da precipitado azul (Turnbull), descomponible por la potasa. El ácido nítrico y otros oxidantes cambian las sales ferrosas en férricas. Comunican á la perla de bórax, obtenida con el soplete, color verde botella, que en la zona de oxidación pasa á amarillo.

Sales férricas.—El ácido sulfhídrico las reduce á ferrosas con depósito de azufre. El sulfuro amónico da un precipitado negro de sulfuro ferroso. Los hidróxidos de potasio y de sodio producen un precipitado rojizo de hidróxido férrico. Con los carbonatos alcalinos dan hidróxido férrico con desprendimiento de gas carbónico. El ferrocianuro potásico produce precipitado azul intenso (azul Prusia). Con el sulfocianuro potásico se origina una coloración rojo sanguínea, aun cuando estén las disoluciones muy diluídas. Dan con el bórax al fuego de oxidación, perlas pardas en caliente y amarillas ó incoloras en frío.

ALUMINIO

Símbolo Al Peso atómico = 27,1

Fué descubierto por Wœhler en 1827. Más tarde S. C. Deville lo obtuvo por un método de verdadera aplicación industrial.

Estado natural.—Se encuentra muy esparcido en la naturaleza, formando diversos minerales que á su vez nunca faltan en la composición de las rocas y terrenos (corindon, rubí, záfiro, alumbre, arcilla, feldespato, etc.).

Obtención.—Por medio de los reductores más enérgicos, el potasio y el sodio, pudo Wœhler reducir el cloruro de aluminio y obtener este metal. Dados los progresos de la electricidad, propuso Cowles (1885), el uso de este agente para reducir la alúmina por el carbón. Hoy, que pueden aplicarse á la industria grandes cantidades de energía eléctrica, aprovechando los saltos de agua, la metalurgia del aluminio se ha hecho esencialmente electrolítica.

El horno eléctrico empleado en la extracción del aluminio es el que representa en corte vertical la figura 83. El aparato tiene como polo positivo una serie de barras de carbón *b* unidas por un contacto de cobre macizo, y por catodo un grueso revestimiento de carbón A, que cubre al horno, formado de placas de esta substancia, rejuntadas entre sí por medio de un mástic de carbón hecho con alquitrán y jarabe de azúcar. En el depósito se coloca el fluoruro doble de aluminio y sodio, mezclado con sal común, para aumentar la fusibilidad de la criolita y la alúmina pura que se añade al baño á medida que el aluminio se deposita en el fondo del crisol. Este está provisto en su punto más bajo de una ranura ó canal lateral C, que puede cerrarse con la varilla de carbón *c*.

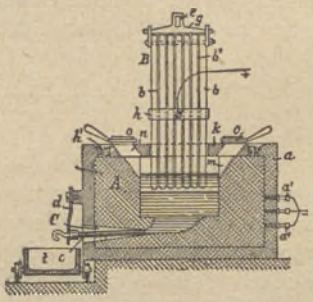


Fig. 83

Propiedades.—Es un metal blanco, algo azulado, bri-

llante, susceptible de pulimento y muy maleable. Es menos duro que el cobre y no muy tenaz. Tiene por densidad 2,6, funde á 640° y se volatiliza muy difícilmente. No es magnético, siendo buen conductor del calor y la electricidad.

Las propiedades químicas le distinguen bastante de la mayor parte de los metales hasta aquí estudiados. Conserva el brillo en contacto del aire, á muy variadas temperaturas; en el seno del oxígeno experimenta una alteración en su superficie, en cambio, en forma de hojas ó hilos delgados previamente calentados, arde en el oxígeno y en el aire con llama deslumbradora y de gran poder fotoquímico. El ácido clorhídrico le ataca desprendiendo hidrógeno; el sulfúrico lo hace con gran lentitud en caliente, y el nítrico concentrado é hirviendo no le altera sensiblemente. Las lejías alcalinas le disuelven con desprendimiento de hidrógeno y formación de aluminatos. El aluminio se alea con varios metales, formando ligas entre las cuales podemos citar el hierro-aluminio, el magnesio aluminio y el bronce de aluminio.

Aplicaciones.—Se usa en la construcción de varios objetos de adorno, instrumentos de cirujía, utensilios de cocina, etc. En hojas delgadas se emplea para el plateado, y en polvo fino para cubrir superficies. Por la elevadísima temperatura que se produce en la oxidación rápida del aluminio, se aplica hoy para soldar el hierro.

COMPUESTOS DE ALUMINIO

Cloruro de aluminio.—$Al_2 Cl_6$ ó $Al Cl_3$.—La sal anhidra se prepara haciendo actuar cloro seco sobre una mezcla íntima de alúmina calcinada y carbón, sometida ésta á un fuerte calor. También se prepara calentando aluminio en una corriente de gas clorhídrico ó de cloro seco. La reacción con el ácido clorhídrico es:

$$6\,Cl\,H + Al_2 = Al_2\,Cl_6 + 3\,H_2.$$

La sal hidratada $Al_2 Cl_6 + 12\,H_2O$ se obtiene disolviendo la alúmina en ácido clorhídrico y evaporando el líquido á un calor muy suave. Forma cristales delicuescentes que por el calor se descomponen en agua, alúmina y ácido clorhídrico. El cloruro de aluminio anhidro es cristalino, sublimable y cristalizable en prismas exagonales. La gran avidez que pre-

senta por la humedad, le hace ser fumante al aire húmedo. Se utiliza como agente de síntesis en química orgánica.

Oxido de aluminio.—$Al_2 O_3$.—*Sesquióxido de aluminio, alúmina.*—No se conoce de aluminio más que este óxida. Preséntase cristalizado en romboedros, constituyendo el corindón, siendo muy estimado como piedra preciosa cuando es incoloro ó está teñido por diversos óxidos metálicos; en este último caso encuéntrase rojo (rubí), amarillo (topacio), azul (záfiro) y violeta (amatista); si el óxido se presenta opaco y lleva óxido férrico, se llama esmeril.

La reproducción artificial de la alúmina cristalizada se ha verificado con relativa facilidad, si se compara esta operación con las dificultades que presenta la que hay que practicar en la reproducción del carbono cristalizado. Deville, Fremy y otros han preparado corindón y alúmina cristalizada con varias coloraciones.

Es un polvo blanco, ligero, incoloro, atrae el agua sin disolverse en ella y se deslíe formando una pasta plástica. Es un óxido indiferente; disuélvese en los ácidos si no está perfectamente calcinado, formando sales, y también en las bases enérgicas, como la potasa y sosa, dando lugar á los llamados aluminatos. Funde á muy elevada temperatura y se usa mucho para la preparación del metal que contiene.

Hidrato alumínico.—$Al_2 (O H)_6$.—Se presenta formando el mineral hidrarcillita y el diasporo ($Al_2 O_2 [O H]_2$). También responde á la composición del hidróxido alumínico la bauxita. En forma de un precipitado blanco gelatinoso, se obtiene tratando una sal de aluminio disuelta por el amoníaco ó el carbonato amónico en disolución.

La alúmina hidratada se disuelve fácilmente, tanto en los ácidos como en las disoluciones alcalinas diluídas, originando sales de aluminio y aluminatos. Forma con gran número de materias colorantes vegetales, combinaciones que se llaman *lacas*, por lo cual se utiliza como mordiente para fijar los colores sobre la lana y el algodón, y para decolorar determinados líquidos. Tiene aplicación en medicina.

Sulfato alumínico $(S O_4)_3 Al_2$.—Industrialmente se obtiene calcinando las arcillas ó el kaolin (cuanto más desprovistos de hierro estén estos materiales mejor) para hacer difícilmente atacable el hierro oxidado que contienen y colocándolos en calderas forradas de plomo. Se añade ácido sulfúrico y se calienta, manteniendo la temperatura á 150° durante

algún tiempo, transcurrido el cual, se decanta el líquido y se concentra por evaporación. Es una masa blanca opaca, con 18 moléculas de agua de cristalización que pierde por el calor hinchándose mucho. La cristalización de esta sal se verifica difícilmente. Tratado el sulfato alumínico por amoníaco en pequeña cantidad se precipita sal básica. Tiene aplicación (exento de hierro) en tintorería, y también para el encolado del papel. Es antiséptico.

Alumbres.—Estos son los sulfatos dobles de aluminio y un metal alcalino que resultan á consecuencia de la tendencia que muestra la sal anterior á combinarse con los sulfatos potásico, sódico, etc. Los alumbres son más ó menos solubles en el agua, cristalizables en el sistema regular con 24 moléculas de agua de cristalización. Son isomorfos. De todos ellos, el que tiene aplicaciones más importantes, es el ordinario ó *sulfato alumínico potásico*, á cuya composición pueden referirse la de los restantes. Esta está dada por la fórmula:

$$(SO_4)_3\,Al_2,\,SO_4K_2 + 24\,H_2O$$

$$\begin{matrix} SO_4K \\ SO_4K \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Al_2 \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4 \end{matrix} + 24\,H_2O.$$

Si se reemplaza el aluminio por el hierro (átomo doble), cromo, manganeso y otros, y el potasio por el sodio, amonio, cesio, rubidio ó plata se obtienen los demás alumbres.

El alumbre ordinario ó *piedra alumbre* se prepara en gran escala, calentando moderadamente la alunita (sal básica) para insolubilizar el hidróxido alumínico que hace básica á la sal doble sin llegar á descomponer ésta. Tratado el producto por agua se disuelve el alumbre, quedando insoluble la arcilla, y el líquido transparente, una vez decantado, se evapora para obtener cristales.

El sulfato alumínico potásico puede purificarse disolviéndolo en agua caliente y evaporando después el líquido para que cristalice.

Cristaliza fácilmente de sus disoluciones acuosas por enfriamiento por no ser un compuesto muy soluble; los cristales pueden ser octaedros ó cubos, según que la disolución esté ácida ó básica. Tiene sabor azucarado y astringente; es eflorescente. Por el calor funde en su agua de cristalización, perdiéndola á mayor temperatura y adquiriendo gran volumen. Se usa en tintorería y en medicina.

Silicatos de aluminio.—En la naturaleza existe el silicato alumínico anhidro, formando parte de varios minerales (distena, andalucita, etc.), y asociado á los silicatos de potasio, sodio, calcio y otros metales, originando los feldespatos. La arcilla, el kaolín, la marga, greda y otras substancias procedentes de la disgregación de los feldespatos por los agentes atmosféricos, son silicatos alumínicos hidratados más ó menos puros. Las arcillas se aplican á la fabricación de productos cerámicos. El kaolín es una arcilla bastante pura que se utiliza para fabricar la porcelana. Las materias extrañas (óxido de hierro ó de manganeso, cal, etc.), tiñen las arcillas de diferentes colores. La marga se emplea como abono, y la arcilla *gráfica* teñida con grafito se destina á la fabricación de crisoles muy refractarios á la acción del fuego.

Cerámica.—El arte cerámico está fundado en la propiedad observada en las arcillas de formar, mezcladas con agua masas plásticas, fácilmente moldeables, que adquieren por la acción del calor una consistencia y dureza extraordinarias; mas como la arcilla se resquebraja por la calcinación, se emplean ciertas materias que modifiquen la naturaleza de aquélla y por tanto su composición. La cocción de los objetos moldeados se verifica en hornos especiales.

Reconocimiento de las combinaciones de aluminio.—Las sales de aluminio son fijas. El sulfuro amónico da precipitado blanco de hidrato, insoluble en un exceso de reactivo. Los hidróxidos de potasio y sodio producen un precipitado blanco de hidróxido, soluble en un exceso del precipitante. Con el fosfato sódico se obtiene un precipitado blanco de fosfato alumínico, soluble en la potasa y sosa é insoluble en el ácido acético. Los carbonatos alcalinos precipitan carbonato básico de aluminio, poco soluble en exceso. Las combinaciones de aluminio, calentadas al rojo con carbonato sódico sobre el carbón, dan óxido blanco infusible; vuelto á calentar con una disolución de nitrato de cobalto, se obtiene una masa de color azul.

CROMO

Símbolo Cr Peso atómico = 52,1

Fué descubierto por Vauquelín á fines del siglo XVIII.

Estado natural.—Se encuentra en la naturaleza en los minerales hierro cromado y plomo rojo (cromato plúmbico),

y en pequeña cantidad en diversas combinaciones, como la esmeralda verde, serpentina, mica, etc.

Obtención.—Deville y Moissan lo obtuvieron por reducción del óxido crómico con carbón. Mejor procedimiento es el que consiste en reducir el cloruro crómico por el zinc ó el magnesio en exceso á temperatura alta, en presencia de la sal común y al abrigo del aire. Con mayor facilidad se prepara por el método de Goldschmidt, reduciendo el óxido de cromo por el aluminio. Así obtenido, se destina en grandes cantidades para la industria del acero cromado.

Propiedades.—Es un metal blanco, brillante, muy duro, que funde á unos 3.000° y tiene por peso específico 6,8. En contacto del aire no se altera, pero calentado en atmósfera de oxígeno llega á arder, dando abundantes chispas. El ácido clorhídrico le disuelve con desprendimiento de hidrógeno y formación de un líquido azul; el ácido sulfúrico también le ataca y el nítrico lo vuelve pasivo. El nitro, á temperatura elevada, forma con el cromo cromato potásico.

Compuestos de cromo.—El cromo forma como metal dos series de compuestos: los unos llevan el cromoión bivalente (cromosos), y los otros el cromiión trivalente ó el átomo doble exavalente (crómicos). También produce los cromatos, funcionando el átomo como exavalente y con carácter ácido.

Los *compuestos cromosos* son muy inestables, tendiendo á pasar á crómicos, por lo que se preparan puros con bastante dificultad. El *cloruro cromoso* $Cr\,Cl_2$ se obtiene reduciendo el cloruro crómico por el hidrógeno, bajo la influencia del calor. Es de color blanco, soluble en el agua, á la que comunica color azul; éste pasa á verde en contacto del aire. Obra como reductor, absorbiendo el oxígeno.

Cloruro crómico.—$Cr_2\,Cl_6$ ó $Cr\,Cl_3$.—Se prepara haciendo pasar una corriente de cloro por una mezcla de sesquióxido de cromo y carbón; calentando al rojo se desprende óxido de carbono y cloruro crómico:

$$Cr_2\,O_3 + 3\,Cl_2 + 3\,C = 3\,C\,O + Cr_2\,Cl_6.$$

La sal anhidra es poco soluble en el agua, algo más si está hirviendo; la adición de cloruro cromoso ó estannoso facilita la disolución. Si ésta se hace en agua fría y luego se calienta, aparece con color verde que, por el tiempo, se torna violeta.

Oxido crómico.—$Cr_2 O_3$.—*Sesquióxido de cromo.*—Se prepara sometiendo el anhidrido crómico ó el dicromato amónico á la acción del calor. También se obtiene elevando la temperatura de una mezcla hecha con almidón y dicromato potásico; con el óxido resulta carbonato alcalino, que se separa lavando el producto con agua.

La especie cristalizada se prepara dirigiendo una corriente de cloro sobre el cromato neutro de potasio calentado al rojo en un tubo de porcelana.

Se presenta amorfo en polvo verde ó cristalizado en romboedros isomorfos con los del corindón. Los ácidos le atacan generalmente; es irreductible por el hidrógeno, pero el carbón lo verifica á elevada temperatura.

Hidrato crómico $Cr_2 (O H)_6$.—Se produce precipitando una sal crómica verde ó violada con amoníaco. Si la sal es verde, el hidróxido obtenido es verde azulado, y si violada, el precipitado tiene este color. El primero se disuelve en la potasa y la sosa, y el segundo también lo hace en los álcalis citados, en el amoníaco y en el ácido acético, comunicándoles un color rojo violado.

Anhidrido crómico.—$Cr O_3$.—Se obtiene por doble descomposición entre el dicromato potásico en disolución concentrada y el ácido sulfúrico también concentrado:

$$Cr_2 O_7 K_2 + 2 S O_4 H_2 = 2 Cr O_3 +$$
$$+ H_2 O + 2 S O_4 K H.$$

El anhidrido crómico cristaliza en prismas largos de color rojo, delicuescentes. Es un oxidante enérgico. En contacto de algunos cuerpos se reduce á óxido crómico. Por la acción del gas amoníaco seco los cristales de anhidrido crómico se descomponen con incandescencia. En medicina se emplea como cáustico.

Acido crómico.—$Cr O_4 H_2$.—No se conoce libre. Se supone que existe en la disolución acuosa del anhidrido y en los cristales obtenidos, enfriándola á 0° estando concentrada. Forma los *cromatos*, que en general son las combinaciones que se derivan del ácido crómico por la sustitución de su hidrógeno básico por los metales. Se conocen además *dicromatos* análogos á los di ó pirosulfatos y tricromatos. Los cromatos son amarillos y los dicromatos rojos. Son solubles en el agua los cromatos alcalinos y alguno de los alcalino-térreos; los demás son insolubles.

Los más importantes son el cromato y dicromato potásicos, el dicromato sódico y el cromato plúmbico.

Cromato potásico.—$Cr\ O_4\ K_2$.—Se obtiene saturando una disolución roja de dicromato potásico por otra de carbonato ó hidrato de la misma base, lo cual se conoce por el color amarillo que toma el líquido; evaporado éste cristaliza en prismas rómbicos, solubles, isomorfos con el sulfato potásico. Tienen color amarillo, y disueltos en agua le comunican reacción alcalina. Los ácidos lo transforman en dicromato.

Dicromato potásico.—$Cr_2\ O_7\ K_2$.—Por evaporación y enfriamiento de una disolución de cromato potásico acidulada con ácido sulfúrico ó nítrico, se depositan cristales rojos de dicha sal.

Hoy se prepara calentando en hornos de reverbero el hierro cromado, reducido á polvo fino, con cal, carbonato potásico y un poco de nitro para completar la oxidación del óxido crómico.

Es de color rojo, cristalino, soluble en el agua. Por la acción del ácido sulfúrico desprende oxígeno. Tiene aplicación en trabajos fotográficos y fototípicos [1] y también alguna vez en medicina.

El *dicromato sódico* $Cr_2\ O_7\ Na_2 + 2\ H_2\ O$, se emplea hoy en las aplicaciones industriales en sustitución del anterior.

El cromato plúmbico $Cr\ O_4\ Pb$ se obtiene descomponiendo el nitrato ó el acetato de plomo por el cromato neutro de potasio. Es amarillo, insoluble en el acido acético, soluble en la potasa y oxidante. Con el nombre de *amarillo de cromo* ó *amarillo de rey* se emplea en pintura.

El *ácido percrómico* se cree sea el compuesto azul soluble en el éter que se obtiene tratando el dicromato potásico disuelto con agua oxigenada que lleve ácido sulfúrico en exceso. Su constitución no es bien conocida, habiéndosele asignado la fórmula $Cr\ O_4\ H$ y también la $Cr\ O_5\ H$, esta última dada por Wiede.

Sulfato crómico.—$(S\ O_4)_3\ Cr_2$.—Preséntase en dos formas; una de color verde, la otra violada. Esta última se prepara disolviendo el hidróxido, bien directamente en el ácido sulfúrico, ó primero en el nítrico y después en el sulfúrico; con el tiempo aparecen los cristales rojo violados de dicha sal. La variedad verde queda en el líquido ácido al obtener la modificación anterior. Los cristales octaédricos del sulfato violeta contienen 15 moléculas de agua; á 100° pierden 10 $H_2\ O$ y se

1 Los cromatos y dicromatos son impresionables por la luz si están mezclados con compuestos orgánicos de carácter reductor, como el papel, la goma, cola, etc.

convierten en una masa verde incristalizable, soluble en agua y alcohol. Las disoluciones acuosas adquieren color violado transcurrido algún tiempo.

Sulfato crómico potásico $(SO_4)_3Cr_2, SO_4K_2 + 24 H_2O$. —*Alumbre de cromo*—Se prepara mezclando disoluciones de sulfato crómico, de color violeta, con sulfato potásico, y evaporando para obtener el alumbre de cromo en octaedros de dicho color. Prepárase también reduciendo el dicromato potásico por el gas sulfuroso, en presencia del ácido sulfúrico:

$$Cr_2O_7K_2 + SO_4H_2 +$$
$$+ 3SO_2 = (SO_4)_3Cr_2, SO_4K_2 + H_2O.$$

Los cristales octaédricos de alumbre de color violado, se recubren de una capa de alumbre ordinario, sin perder la forma cristalina, si se sumergen en una disolución de esta última sal.

Reconocimiento de las combinaciones de cromo.—Sales de cromo.—Las sales de cromo disueltas tienen color verde ó violeta obscuro. El sulfuro amónico da un precipitado verde de hidrato, insoluble en exceso de reactivo. La potasa y la sosa forman un precipitado azul verdoso, soluble en un exceso de reactivo; hirviendo esta disolución vuelve á precipitarse, quedando el líquido incoloro. El amoníaco da precipitado de hidróxido gris azulado. Las sales crómicas fundidas con carbonato sódico y nitro, se convierten en cromato que tiñe de amarillo al disolverse en el agua. Las perlas formadas con el soplete y la sal de fósforo son verdes.

Cromatos.—Los cromatos son amarillos ó rojos, descomponiéndose por el calor rojo la mayor parte. El ácido sulfhídrico reduce al crómico al estado de sesquióxido de cromo dando líquidos verdes que en presencia de los ácidos contienen sales de cromo. El cloruro bárico los precipita en forma de poso amarillo de cromato bárico, soluble en el ácido nítrico. El acetato plúmbico precipita el cromato de plomo amarillo. Si sobre una disolución ácida muy diluída de agua oxigenada, se añade otra también diluída de un cromato ó dicromato, se agrega éter y se agita, se forma ácido percrómico que colora de azul intenso la capa etérea. Los cromatos obran como las sales de cromo, con la sal de fósforo en la llama del soplete.

MANGANESO

Símbolo Mn Peso atómico = 55

Historia. Estado natural.—Fué previsto por Scheele (1774) y aislado por Gahn. Se encuentra acompañando el hierro en los meteoritos; con el oxígeno forma la manganesa ó pirolusita, la hausmanita y la braunita; con el oxígeno y el carbono, el carbonato ó espato manganoso.

Obtención.—El medio más seguro consiste en reducir el óxido rojo pardo de manganeso con el gris de aluminio.

Propiedades.—Es un metal gris blanquecino, duro, quebradizo y muy refractario, pues su temperatura de fusión es aproximadamente 1.900°. Tiene por peso específico 7,2 y no es magnético. Se oxida en contacto del aire húmedo; descompone el agua á la temperatura de 100°, desprendiendo hidrógeno. Con los ácidos forma sales manganosas y con el hierro produce la aleación ferromanganeso.

Compuestos de manganeso.—Presentan analogías con los de hierro y cromo, funcionando en unos el átomo sencillo como bivalente (manganosos), y en otros el átomo doble como exavalente (mangánicos). También produce cuerpos de carácter electronegativo (ácidos mangánico y permangánico).

Cloruro manganoso.—Cl_2 Mn.—La sal anhidra se prepara calentando en un crisol la mezcla de bióxido de manganeso y cloruro amónico, ó bien pasando una corriente de gas clorhídrico sobre el óxido de manganeso. Los cristales de la sal hidratada pierden por el calor el agua de cristalización, y antes de hacerlo de un modo completo se descomponen en parte con desprendimiento de ácido clorhídrico; son delicuescentes y de color de rosa. El cloruro manganoso es soluble en el alcohol. Se emplea para el estampado de las telas.

El *cloruro mangánico* Cl_6 Mn_2, resulta cuando se disuelve en frío el óxido mangánico en ácido clorhídrico concentrado, pues á poco que se caliente hay desprendimiento de cloro, á la vez que pasa la sal mangánica á manganosa.

Oxido manganoso.—Mn O.—Se produce reduciendo á la temperatura del rojo el hidróxido manganoso ó el bióxido por el hidrógeno. Es un polvo verdoso, cristalino y alterable al aire, sobre todo por el calor.

El *hidróxido manganoso* Mn $(O\,H)_2$, es el precipitado blan-

co que se obtiene, descomponiendo una sal manganosa con la potasa ó la sosa. Debe de operarse al abrigo del aire.

Sulfuro manganoso.—S Mn.—Se encuentra en la naturaleza un mineral llamado *alabandina*, que está formado en gran parte por este compuesto, el cual se obtiene precipitando una sal manganosa con el sulfuro amónico.

Sulfato manganoso.—$S O_4$ Mn.—Se forma esta sal cuando se prepara oxígeno por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico. Cristaliza con distinto número de moléculas de agua y diferente figura, según la temperatura de formación de los cristales.

El *carbonato manganoso* ($C O_3$ Mn) se obtiene por doble descomposición entre una sal manganosa soluble y el carbonato sódico. Es blanco, calentado al aire se descompone.

Oxido mangánico.—$Mn_2 O_3$.—Existe formando el mineral llamado braunita. Se obtiene aplicando la temperatura del rojo obscuro á los demás óxidos de manganeso en contacto del oxígeno. Es de color casi negro; se disuelve en los ácidos clorhídrico y sulfúrico como un óxido singular.

El *hidróxido mangánico* $Mn_2 (O H)_6$ se produce abandonando al aire el hidróxido manganoso ya precipitado ó disuelto á expensas del cloruro amónico. Si se diluye con mucha agua una disolución verde de sulfato mangánico, se deposita un precipitado pardo rojizo de un hidróxido que se halla formando el mineral llamado acerdesa.

Oxido manganoso-mangánico.—$Mn_3 O_4 = Mn O, Mn_2 O_3$. —Se halla en la naturaleza en el mineral hausmanita. Se forma cuando se calientan fuertemente los demás óxidos de manganeso en corriente de aire, por lo que resulta el óxido más estable. Tiene color rojizo pardo.

Bióxido de manganeso.—$Mn O_2$.—*Manganesa, magnesia negra, jabón de vidrieros.*—Abunda en la naturaleza formando el mineral llamado pirolusita. Se forma este cuerpo cuando actúa el ácido nítrico sobre el óxido salino, y también haciendo reaccionar el permanganato potásico con dicho ácido. Es un cuerpo insoluble en agua, que por la acción del calor desprende oxígeno y se transforma en óxido salino. El ácido sulfúrico le ataca con producción de oxígeno. Es un óxido singular y muy oxidante. En la industria se emplea en la preparación de los hipocloritos y en la fabricación del vidrio.

Las combinaciones del bióxido de manganeso con algunos óxidos metálicos reciben el nombre de *manganitos*, los cuales no tienen importancia.

El *anhidrido mangánico* $Mn\,O_3$, está mal estudiado, y el *ácido mangánico* $Mn\,O_4\,H_2$, no se ha llegado á preparar. Este da origen á los *manganatos*.

El *anhidrido permangánico* $Mn_2\,O_7$, se obtiene destilando á baja presión una mezcla de permanganato potásico en polvo y ácido sulfúrico concentrado. El líquido obtenido es verdoso, espeso, que por el calor se descompone desprendiendo oxígeno ozonizado.

El *ácido permangánico* $Mn_2\,O_8\,H_2$ ó $Mn\,O_4\,H$, puede obtenerse en disolución acuosa, atacando el permanganato de bario por el ácido sulfúrico diluído. Forma las sales denominadas *permanganatos*, siendo el más importante el de *potasio*.

Reconocimiento de las combinaciones de manganeso.—El sulfuro amónico produce con estos compuestos un precipitado de color de carne, soluble en los ácidos minerales diluídos. Los hidróxidos potásico y sódico y el amoníaco precipitan de las disoluciones manganosas el hidróxido blanco, que en contacto del aire pasa á pardo. Hervidas las disoluciones de manganeso, exentas de cloro, con ácido nítrico y minio, se produce ácido permangánico, que da al líquido un magnífico color violeta. Los compuestos de manganeso calcinados al soplete con nitro y carbonato potásico, producen una masa verde de manganato alcalino. Las perlas de sal de fósforo con los compuestos de manganeso se coloran de violado á la llama de oxidación.

NÍQUEL

Símbolo Ni Peso atómico = 58,7

Fué descubierto por Cronstedt (siglo XVIII) y estudiado por Bergmann.

Estado natural.—Acompaña al hierro en los meteoritos y al cobalto en sus minerales. Las principales especies naturales son el kupferníquel ó niquelina, la gersdorffita y la garnierita.

Obtención.—En pequeña cantidad puede obtenerse por reducción de su óxido en una corriente de hidrógeno, calcinando el oxalato, ó por el procedimiento de Goldschmidt, reduciendo el óxido por el gris de aluminio. En el comercio circula en forma de cubos que contienen cobre, bismuto y

otros metales, á los que se llega por procedimientos muy complejos.

Propiedades.—Es blanco, muy duro, dúctil y maleable y tan tenaz como el hierro. Tiene por peso específico 8,7, funde á 1.500° y en estado líquido puede unirse con el carbono, formando fundiciones que, como en el caso del hierro, funden antes que el níquel puro. Es menos oxidable que el hierro al aire húmedo y descompone el agua al rojo. Se disuelve con lentitud en los ácidos clorhídrico y sulfúrico; el nítrico le ataca fácilmente. Se combina con el cloro y por la acción del calor con el azufre, fósforo y otros elementos.

Aplicaciones.—Se usa para objetos de cocina, relojes, instrumentos de cirugía, etc., si bien para los primeros es peligroso su empleo.

Compuestos de níquel.—*Cloruro de níquel.*—$Ni\ Cl_2$.—Se forma por la acción del cloro sobre el níquel calentado al rojo. Es amarillo, anhidro, sublimable y reductible á metal por el hidrógeno bajo la influencia del calor. Es soluble lentamente en el agua con depósito de cristales de color verde. El cloruro hidratado se prepara disolviendo en el ácido clorhídrico el óxido ó el carbonato de níquel.

El *protóxido de níquel* ($Ni\ O$) se prepara calcinando el hidróxido, el nitrato ó el carbonato. Es de color gris verdoso, soluble en los ácidos clorhídrico, sulfúrico y nítrico.

El *hidróxido niqueloso* $Ni\ (O\ H)_2$, se obtiene precipitando una sal de níquel con la potasa. Es de color verde manzana, muy soluble en el amoníaco, produciendo un líquido azul violáceo.

El *sesquióxido de níquel* ($Ni_2\ O_3$) se prepara calcinando incompletamente el nitrato ó el carbonato de este metal en presencia del aire. Es un polvo negro que al rojo pierde oxígeno y se convierte en protóxido. Se disuelve en el ácido clorhídrico, desprendiendo cloro.

El *hidróxido niquélico* $Ni_2\ (O\ H)_6$, se forma por la acción del cloro sobre el hidróxido niqueloso ó las disoluciones de las sales de níquel. Es un precipitado negro que por el calor se descompone, dejando óxido niqueloso.

Reconocimiento de las combinaciones de níquel.—Las sales de níquel anhidras son generalmente amarillas y las hidratadas verdes. El sulfuro amónico da con ellas un precipitado negro de sulfuro de níquel, poco soluble en los ácidos diluí-

dos. La potasa y la sosa producen un precipitado verde claro. El amoníaco, en pequeña proporción, precipita el compuesto verde, pero empleando exceso de precipitante se disuelve, dando un líquido de color azul. El ferrocianuro potásico da un precipitado blanco verdoso, insoluble en el ácido clorhídrico. Con el bórax á la llama de oxidación se obtienen perlas de color violeta en caliente y rojo-pardo en frío.

COBALTO

Símbolo Co Peso atómico = 59

Fué aislado por Brandt en el primer tercio del siglo XVIII.

Estado natural.—Nativo, acompaña al hierro meteórico. Combinado con otros elementos se halla formando la esmaltina y la cobaltina ó cobalto gris.

Obtención.—Puede prepararse por la combustión de una mezcla de óxido de cobalto y gris de aluminio. Industrialmente se obtiene con indicios de hierro, arsénico y níquel, partiendo del arseniuro ó del sulfoarseniuro de cobalto.

Propiedades.—Es de color gris, más tenaz que el hierro y magnético; su densidad es casi la del níquel, funde á mayor temperatura que la fundición de hierro y posee gran dureza. El aire seco no le altera, pero si está húmedo se oxida; arde en el oxígeno con producción de chispas; se combina con el cloro, bromo, yodo y otros cuerpos. Los ácidos clorhídrico y sulfúrico diluídos le atacan lentamente; el nítrico lo hace con mucha facilidad, adquiriendo el metal la pasividad en las mismas circunstancias que el hierro y el níquel.

Compuestos de cobalto.—*Cloruro cobaltoso.*—$Co\ Cl_2$. Anhidro se prepara calentando el metal pulverizado en corriente de cloro seco. Se presenta en laminitas azules sublimables. La sal hidratada se obtiene disolviendo el protóxido ó el carbonato en el ácido clorhídrico. Es de color rojizo, cristalizable en prismas con 6 H_2O que pierden por el calor.

El *cloruro cobáltico* $Co_2\ Cl_6$, es poco estable y resulta por disolución del óxido correspondiente en el ácido clorhídrico.

Oxidos de cobalto.—El protóxido $Co\ O$, se prepara calcinando al abrigo del aire el hidróxido ó el carbonato de co-

balto. Es un polvo verde gris, insoluble en el agua, soluble en el bórax fundido, formando una perla de color azul. Se emplea en la confección de vidrios de colores y para pintar sobre porcelana.

El *hidróxido cobaltoso* $Co\ (O\ H)_2$, se prepara por doble descomposición, precipitando una sal cobaltosa por la potasa al abrigo del aire. Es de color rosa y en contacto del aire toma color pardo.

El *óxido cobáltico* ó sesquióxido ($Co_2\ O_3$) se forma por la calcinación del nitrato cobaltoso anhidro y pulverizado. Es un polvo gris que se disuelve con dificultad en los ácidos.

El *hidróxido cobáltico* [$Co_2\ (O\ H)_6$] es un precipitado negro pardusco que resulta de la acción oxidante de los hipocloritos ó hipobromitos sobre las disoluciones cobaltosas. Se disuelve en el ácido clorhídrico con desprendimiento de cloro.

El *óxido cobaltoso-cobáltico* $Co_3\ O_4$ se forma por la calcinación al aire de cualquiera de los dos óxidos anteriores.

Nitrato cobaltoso.—$(N\ O_3)_2\ Co$.—Se presenta en cristales rojos, delicuescentes, fusibles en su agua de cristalización y descomponibles por el calor. Prepárase disolviendo el cobalto ó su protóxido en ácido nítrico y evaporando para que cristalice por enfriamiento.

Reconocimiento de las combinaciones de cobalto.—Las sales cobaltosas son rojas, violetas ó azules, según sean anhidras ó hidratadas. El sulfuro amónico produce un precipitado negro difícilmente soluble en el ácido clorhídrico y soluble en el agua regia. La potasa y la sosa dan en frío un precipitado azul de sal básica, y á la temperatura de ebullición de hidróxido rosáceo. El amoníaco origina el mismo precipitado, soluble en exceso de reactivo; la disolución es de color rojizo. Con el ferrocianuro potásico se obtiene un precipitado verde de ferrocianuro de cobalto, insoluble en el ácido clorhídrico. El bórax produce, tanto en la llama de reducción como en la de oxidación, un vidrio azul que parece negro, si hay exceso de cobalto.

Molibdeno.—Símbolo Mo.—Peso atómico = 96.—Existe en la naturaleza poco abundante, formando el mineral llamado molibdenita. También se conoce libre el molibdato de plomo (plomo amarillo ó wulfenita).

Se obtiene reduciendo el óxido á temperatura elevada en una corriente de hidrógeno, y según Moissan, calentando en el horno eléctrico la mezcla de dicho óxido con carbón.

Es de color blanco, de aspecto grisáceo en masas peque-

ñas, difícilmente fusible, inalterable al aire, á la temperatura ordinaria y de peso específico 8,62. Es muy duro, tenaz y maleable; por el calor se oxida; se combina con los halógenos; el ácido clorhídrico no le ataca y el fluorhídrico, nítrico y sulfúrico hirviendo le disuelven.

Combinaciones del molibdeno con el cloro se conocen cuatro: el *bicloruro*, *tricloruro*, *tetracloruro* y *pentacloruro* de molibdeno. Entre las combinaciones oxigenadas la más importante es el *anhidrido molíbdico* $Mo\,O_3$, que se emplea en la obtención del molibdato amónico.

Urano.—Símbolo Ur ó U.—Peso atómico = 238,5.—Fué estudiado por Péligot en 1841. Existe formando los minerales llamados pecblenda y uranita. Se prepara descomponiendo en un crisol de porcelana introducido dentro de otro de plombagina el cloruro de urano con sodio, empleando como fundente el cloruro potásico. Puede utilizarse para ello el horno eléctrico. Es un metal muy pesado, de color blanco, funde á elevada temperatura y en contacto del aire se oxida rápidamente por un fuerte calor. Los ácidos diluídos le disuelven y los álcalis no le atacan.

El compuesto más importante es el *nitrato de uranilo;* éste y el acetato se emplean en análisis químico y en fotografía.

CAPITULO XXIX

Metales del grupo del estaño

En este capítulo incluímos el estaño y el bismuto.

ESTAÑO

Símbolo Sn Peso atómico = 119

Estado natural.—Se conoce este metal desde muy remotos tiempos. Se encuentra rara vez nativo; la especie mineral que más interés tiene y se halla más abundante es la casiterita (bióxido de estaño).

Metalurgia del estaño.—Se extrae de la casiterita reduciéndola por medio del carbón á una temperatura relativamente poco elevada. Se empieza la operación triturando y lavando la casiterita en una corriente de agua; después se tuesta al aire en hornos de reverbero. Con el producto de la tostación se repite el lavado para separar los óxidos formados que acompañan á la especie mineralógica en forma de sulfuros, sulfoarseniuros, etc. El residuo se reduce con carbón en un horno de cuba (fig. 84), el cual está revestido interiormente de materias refractarias. El fondo D es de una pieza, y su cará superior presenta una cavidad inclinada hacia el antecrisol B. Un agujero de colada establece la comunicación con una caldera de hierro C, y un orificio *o*

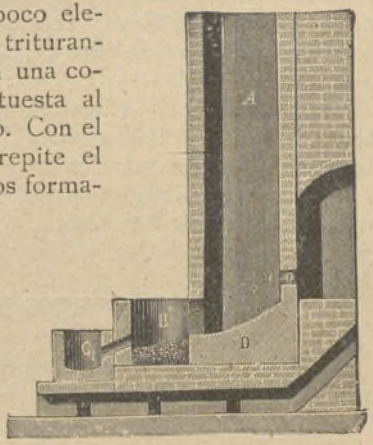


Fig. 84

sirve para que penetre en el horno el tubo de la máquina soplante. Cargado el aparato con mineral y carbón, su marcha es continua. La reducción se debe á este último elemento y al óxido de carbono que se forma, y el estaño metálico pasa al primer crisol que se halla cubierto con escorias, y cuando se llena éste se traslada al segundo, donde se agita el metal con ramos de leña verde, para que el vapor de agua que ésta suelta y los gases procedentes de su carbonización eleven á la superficie las materias extrañas, á fin de echar el estaño en los moldes, donde se enfría. El estaño impuro resultante se refina por *licuación*.

Propiedades.—Es un metal blanco, agrisado, de peso específico 7,29; funde á 228° y por enfriamiento cristaliza. Tiene estructura cristalina fibrosa, y al doblarse, cuando está dispuesto en barras, se oye un crugido conocido con el nombre de *grito del estaño*. Es muy maleable, poco dúctil y poco tenaz. Sometido á baja temperatura pierde el brillo, aumenta de volumen y se hace quebradizo.

Es casi inalterable al aire á la temperatura ordinaria; por la acción del calor se oxida; se combina con los elementos halógenos y en caliente con el azufre y otros cuerpos. El ácido clorhídrico le disuelve desprendiendo hidrógeno. El ácido nítrico concentrado le ataca, transformándole en ácido metastánnico. Los álcalis reaccionan con él, formando estannatos con desprendimiento de hidrógeno.

Aplicaciones.—El estaño se usa unido á varios metales, dando aleaciones importantes (bronce, hoja de lata, etc.). También se emplea para estañar objetos de cobre y hacer de él láminas muy delgadas (papel de estaño). Tiene aplicación en medicina exento de plomo.

COMPUESTOS DE ESTAÑO

El estaño forma dos clases de combinaciones. Las primeras se llaman estannosas y las segundas estánnicas.

Cloruro estannoso.—Cl_2Sn.—*Sal de estaño.*—El cloruro anhidro se prepara por la acción del gas clorhídrico seco sobre el metal calentado. La sal hidratada se obtiene disolviendo granalla de estaño en ácido clorhídrico en exceso, primero en frío y después en caliente; por evaporación y enfria-

miento se obtienen cristales incoloros, fusibles y descomponibles con desprendimiento de agua y ácido clorhídrico. Es soluble en poca agua y su disolución se enturbia si se diluye, precipitándose oxicloruro de estaño. Se oxida fácilmente, por lo que se recomienda como agente poderoso de reducción. Se emplea en tintorería y como reactivo.

Cloruro estánnico.—Cl_4 Sn.—Se prepara haciendo actuar el cloro seco sobre el estaño en granalla. Para ello se monta un aparato destilatorio, compuesto de retorta y recipiente enfriado.

Es un líquido incoloro, humeante al aire, de densidad 2,3, que hierve á 120° y forma con el agua varios hidratos. Con el ácido clorhídrico da el ácido cloro-estánnico, del cual deriva la sal de Pink usada en tintorería.

Oxidos de estaño.—El *oxido estannoso ó protóxido de estaño* Sn O, se prepara rojo descomponiendo el cloruro estannoso por un exceso de amoníaco, hirviendo la masa y secando el precipitado á un suave calor. Es inestable, volviéndose negro con suma facilidad. Calentado al aire se quema y convierte en bióxido.

El *hidróxido estannoso* Sn $(O H)_2$, se prepara tratando el cloruro estannoso por potasa ó carbonato sódico, ambos cuerpos en disolución. Es blanco, soluble en los hidratos alcalinos fijos, formando *estannitos* que, evaporados con lentitud, dejan libre el óxido anhidro; mas si el calor se aplica rápidamente se transforman en estannatos, precipitándose estaño metálico.

El **bióxido, óxido estánnico** ó **anhidrido estánnico** Sn O_2 se encuentra formando el mineral casiterita. Calentando el estaño fundido en presencia del aire se obtiene un polvo blanco, amorfo, que tiene dicha composición. Calcinado después en corriente de gas clorhídrico, resulta cristalizado. Es poco fusible y en contacto de los álcalis forma por el calor *estannatos* solubles. El *ácido estánnico* Sn O_3 H_2, se obtiene precipitando el cloruro estánnico por amoníaco ó carbonato sódico. Es blanco, gelatinoso, soluble en los ácidos diluídos y en los álcalis: los estannatos derivan de este ácido.

El *ácido metastánnico* se obtiene por la acción del ácido nítrico concentrado sobre el estaño. Es blanco, insoluble en el agua y soluble en la potasa, con la cual forma el matastannato potásico (Sn_5 O_{11} K_2).

Sulfuros de estaño.—El *sulfuro estannoso* Sn S, se obtiene pasando una corriente sulfhídrica por una disolución ácida de cloruro estannoso. Es un precipitado moreno soluble en el sulfuro amónico polisulfurado, formando una sulfosal.

El *sulfuro estánnico* $Sn\ S_2$, se prepara por la acción del gas sulfhídrico sobre las disoluciones ácidas de cloruro estánnico. Es amarillo y soluble en el sulfuro amónico. El llamado *oro musivo* es un producto formado por este sulfuro, que se obtiene calentando una mezcla de azufre, cloruro amónico y estaño amalgamado.

Reconocimiento de las combinaciones de estaño.—Sales estannosas.—El ácido sulfhídrico da un precipitado moreno de sulfuro estannoso, soluble en el polisulfuro amónico. La potasa y la sosa producen precipitados blancos, solubles en un exceso de reactivo. El cloruro áurico determina con las sales estannosas en presencia de un poco de sal estánnica, un precipitado purpúreo (púrpura de Casius). El zinc precipita del cloruro estannoso estaño gris, no formándose mancha negra si la reacción se verifica sobre una bandeja de platino. Calentando sobre el carbón con carbonato sódico, á la llama de reducción, se obtienen botones metálicos dúctiles de estaño.

Sales estánnicas.—El ácido sulfhídrico da un precipitado amarillo si abunda el reactivo. La potasa y sosa producen precipitados blancos de hidróxido, solubles en exceso de reactivo. El amoníaco da el mismo precipitado. El zinc y la vía seca originan las mismas reacciones que para los compuestos estannosos.

BISMUTO

Símbolo Bi Peso atómico = 208

Fué conocido por J. Agrícola (siglo XVI) y estudiado más tarde por Pott y Bergmann.

Estado natural.—Es poco abundante en la naturaleza, encontrándose principalmente en estado nativo y en combinación con el oxígeno, azufre y otros elementos, formando la bismutocra, bismutina, eulitita, etc.

Obtención.—Su metalurgia es sencilla. Cuando se trata del metal nativo se reduce á calentar el mineral pulverizado, en tubos de hierro inclinados. El metal funde primero y fluye hacia la parte inferior donde se recoge. Si se halla combinado con otras substancias ó existe en los residuos de otra operación metalúrgica, se aprovecha el bismuto, procediendo á la tostación de dichos materiales y á la fusión inmediata del producto mezclado con carbón y hierro.

El bismuto comercial suele contener impurezas. Para purificarle, fúndese con un poco de nitro; el botón metálico que resulta se vuelve á pulverizar y fundir con nueva cantidad de nitrato potásico. Para obtener bismuto puro se reduce el óxido ó el subnitrato de bismuto por el flujo negro ó el cianuro potásico.

Propiedades.—Es un metal blanco, brillante, algo duro, quebradizo, de peso específico 9,8 y fusible á 267°. Al rojo se volatiliza. Mediante fusión y antes de que por enfriamiento se solidifique la masa, cristaliza en romboedros obtusos. El aire seco no le altera á la temperatura ordinaria y en el húmedo se oxida superficialmente. El agua al rojo es descompuesta por él; se combina con los elementos halógenos formando sales; el ácido clorhídrico y el sulfúrico casi no le atacan en frío, y el nítrico concentrado le disuelve. Se alea con muchos metales, teniendo sus aleaciones gran fusibilidad, en cuya propiedad se fundan algunas de sus aplicaciones.

COMPUESTOS DE BISMUTO

Cloruro de bismuto.—Cl_3Bi.—Se prepara por la combustión del bismuto en el gas cloro ó por disolución del óxido en el ácido clorhídrico. En el primer caso resulta anhidro y en el segundo hidratado. Anhidro es blanco, fusible y volatilizable por el calor. Disuelto en el ácido clorhídrico se fracciona la disolución cuando se añade agua, por formarse cloruro de bismutilo ú oxicloruro de bismuto.

El *bromuro* y el *yoduro* de bismuto presentan grandes analogías con el cloruro y tienen tendencia á formar sales dobles con otros compuestos del grupo de sales haloideas.

Oxidos de bismuto.—El *protóxido* Bi_2O_2 llamado *bismutilo*, se obtiene calentando el metal á una temperatura inferior á la de su fusión, á fin de que se oxide incompletamente. Es un polvo cristalino, negro, que arde al aire por el calor.

El *sesquióxido* ú *óxido bismútico* Bi_2O_3 es de color amarillo claro, de peso específico 8,2 y fusible á temperatura elevada. Se obtiene por oxidación del metal fundido ó por descomposición del subnitrato ó carbonato de bismuto bajo la influencia del calor.

El *hidróxido bismútico* [$Bi(OH)_3$] es el precipitado blanco que se obtiene al tratar una sal de bismuto disuelta con la potasa ó la sosa. Es insoluble en exceso de precipitante y por

la acción del calor pierde agua, convirtiéndose en otro hidrato correspondiente al radical bismutilo.

El *peróxido* (Bi_2O_4) se forma cuando se funde el óxido bismútico con la potasa. Es un óxido singular, de color pardo; por el calor pasa á óxido bismútico.

El *anhidrido bismútico* Bi_2O_5 se obtiene calentando el *ácido bismútico* BiO_3H. Es un polvo denso, de color rojizo pardo, poco estable é insoluble en el agua. El *ácido bismútico* se prepara oxidando por el cloro en corriente el hidróxido de bismuto suspendido en una disolución concentrada é hirviente en potasa.

El *sulfato bismútico* [$(SO_4)_3Bi_2$] se prepara disolviendo el bismuto en el ácido sulfúrico. Es blanco, soluble en el ácido sulfúrico y descomponible por el agua dando una sal básica.

Nitrato de bismuto.—La sal neutra

$$(NO_3)_3Bi + 5H_2O$$

se prepara disolviendo en ácido nítrico el bismuto reducido á polvo grueso, primero en frío y luego mediante un calor moderado:

$$4NO_3H + Bi = (NO_3)_3Bi + NO + 2H_2O.$$

Concentrada hasta película la disolución de nitrato bismútico, se depositan por enfriamiento cristales, solubles en el ácido nítrico diluído. El agua lo descompone en una sal básica y ácido nítrico. Esta sal es el *subnitrato de bismuto*, que es un polvo blanco insoluble, el cual se usa mucho en medicina.

Reconocimiento de las combinaciones de bismuto.—El gas sulfhídrico y el sulfuro amónico precipitan sulfuro de bismuto negro pardusco, insoluble en los ácidos diluídos. Los hidróxidos de potasio y sodio y el amoníaco dan un precipitado blanco de hidróxido bismútico, insoluble en exceso de reactivo. Las sales estannosas en disolución alcalina precipitan las disoluciones de bismuto, produciendo un poso negro de protóxido. Calentados sobre el carbón los compuestos de bismuto, con una mezcla (partes iguales) de azufre y yoduro potásico, se obtiene una aureola roja de yoduro bismútico. Los compuestos de bismuto dan á la llama de reducción botón metálico frágil y aureola amarilla.

CAPÍTULO XXX

Metales del grupo del oro

Los metales comprendidos en este grupo son inalterables al aire; no descomponen el agua; sus óxidos se reducen por el calor y funden á temperaturas muy elevadas.

ORO

Símbolo Au Peso atómico =197,2

El oro es conocido desde los tiempos más remotos, pues se encuentra en la naturaleza nativo y muy esparcido.

Estado natural.—Se halla diseminado en el cuarzo de ciertas rocas, difundido en partículas en las minas de plata y en las arenas de transporte procedentes de la desagregación de las rocas cristalinas. Se presenta en forma de *pepitas* ó pequeños granos. Combinado se encuentra con el teluro (calaverita), con el azufre y teluro, aleado con el paladio, plata y rodio, etc., presentándose en todas estas formas en el Transvaal, Siberia, Australia, California, etc.

Metalurgia del oro.—Tratándose del contenido en los productos de la desagregación de rocas ó en las arenas, las operaciones que se practican se reducen á separar por levigación las partes más densas y á sacar de ellas el oro, tratándolas con mercurio para obtener la amalgama del rico metal. Destilada ésta se recoge el mercurio, y el residuo que contiene el oro se separa y afina. Mejor que esto es moler el mineral y á la vez añadir el mercurio necesario, que retiene el oro con mayor rapidez, que lo concentra el agua en corriente, sobre todo agregando un poco de amalgama de sodio, para evitar que sobre la superficie del mercurio líquido se forme capa alguna de óxido.

A este procedimiento de *amalgamación* hay que agregar hoy otros métodos químicos, entre los que están el de *cloruración* y el de *cianuración*. Este último consiste en tratar los minerales auríferos por el cianuro potásico en contacto de la atmósfera ó en presencia del bióxido de sodio, el cual cede oxígeno. Del cianuro doble de potasio y oro se precipita este metal por el zinc, por el aluminio ó por la corriente eléctrica.

Propiedades.—El oro es un metal de hermoso color amarillo, brillante, que cristaliza en el sistema regular. Es muy dúctil y maleable, de peso específico 19,34; funde hacia los 1.050°. Es bastante blando, por lo que hay necesidad de alearlo con el cobre, principalmente para sus aplicaciones. No se altera en contacto del aire ni del agua. El cloro, bromo y yodo le atacan y con los metales forma aleaciones. Los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico no le atacan, pero se disuelve en el ácido selénico caliente y en el agua régia.

Aplicaciones.—Se usa principalmente para monedas y alhajas con un 10 p. $^0/_0$ ó más de cobre. En casi todos los países europeos la ley para las monedas de oro (cobre y oro) es de $^{900}/_{1.000}$. Los panes de este metal se usan para dorar objetos de madera. El dorado de instrumentos de precisión, tapas de reloj, cadenas, etc., se hace hoy principalmente por electrolisis.

COMPUESTOS DE ORO

El oro forma dos clases de compuestos, aurosos y aúricos.

Cloruro auroso.—Cl Au.—Se forma cuando se calienta á 185° el cloruro aúrico. Es blanco amarillento, insoluble en el agua, con la cual, á la temperatura de ebullición, se descompone en oro y cloruro aúrico.

Cloruro áurico.—Cl_3 Au.—Calentando el oro á la temperatura de 250° en una corriente de cloro, se obtiene anhidro: el producto se volatiliza á impulsos del gas, depositándose luego en agujas largas, delicuescentes. Tiene color pardo y tiñe á los disolventes, agua y alcohol, de amarillo rojizo.

El cloruro hidratado se prepara disolviendo el oro en agua régia. En la práctica se dispone el metal en recortes ó en polvo, se coloca en un matraz con agua régia, se calienta has-

ta que la reacción termine y se echa después el líquido en una cápsula de porcelana, donde se concentra en baño maría para obtener cristales ó una masa cristalina, según sea el límite de la evaporación. Los cristales que se depositan en el primer caso son de *ácido cloro áurico* (cloruro de oro del comercio).

El cloruro de oro es de color rojizo, soluble en el agua, descomponible por el calor en cloruro auroso y cloro ó en este elemento y oro metálico. Se emplea como reactivo y en fotografía.

El *bromuro auroso* Br Au y el *tribromuro* Br_3 Au, pueden prepararse como los compuestos anteriores, descomponiendo este último por el calor para obtener aquél y disolviendo panes de oro en agua de bromo para preparar el tribromuro. Por evaporación en este último caso se llega á una masa de color rojizo, muy soluble en agua y que por el calor se descompone. El bromuro auroso es amarillo é insoluble en el agua.

Los *yoduros de oro* son el *auroso* Au I y el *áurico* Au I_3. El primero se prepara por la acción del yodo sobre el tricloruro de oro ó del ácido yodhídrico sobre el óxido áurico.

Oxido de oro.—Se admiten dos: el óxido auroso Au_2O y el áurico Au_2O_3. El primero se prepara por la acción de la potasa sobre el cloruro auroso. Es de color violáceo, descomponible por el calor y por el ácido clorhídrico. El óxido áurico es un polvo pardo, fácilmente reductible á metal por la acción del calor, por lo que se obtiene muy mal por desecación de su hidróxido. Este, cuya fórmula es Au $(OH)_3$, resulta haciendo reaccionar una disolución hirviente de cloruro áurico con la magnesia, y tratando el precipitado pardo que se produce con ácido nítrico. Es un polvo rojo amarillento.

Los *auratos alcalinos* se forman por disolución del óxido ó hidróxido en los álcalis y corresponden á la fórmula general $Au_2O_4M'_2$ ó AuO_2M'.

Reconocimiento de las combinaciones de oro. —El ácido sulfhídrico precipita todo el oro al estado de sulfuro negro pardusco, cuando la precipitación se hace en caliente; es insoluble este precipitado en los ácidos nítrico y clorhídrico, disolviéndose en el sulfuro amónico y en el agua régia. El sulfhidrato amónico precipita sulfuro de oro. El ácido oxálico en caliente, deposita el oro de color amarillo. El nitrito potásico precipita en los líquidos diluídos oro metálico. Las sales ferrosas reducen las disoluciones áuricas y depositan oro metálico en polvo moreno. Calentados al soplete sobre carbón

los compuestos de oro, mezclados con carbonato sódico, se obtienen pajitas maleables de oro metálico.

PLATINO

Símbolo Pt Peso atómico = 194,8

Fué llamado *platina* por los españoles que le encontraron en América durante el primer tercio del siglo XVIII. D. Antonio de Ulloa lo describió en el año 1748, y Schœffer hizo notar después sus principales propiedades.

Estado natural.—En la naturaleza sólo existe nativo, y como el oro, está bastante esparcido en pequeñas cantidades. Los principales yacimientos se encuentran en Borneo, California, Montes Urales, etc.

Obtención.—Se empieza por lavar el mineral para arrastrar las partes ligeras; se trata luego el platino terroso con agua régia en exceso, se calienta para que se disuelva este metal y los demás que le acompañan, y pueda separarse el residuo que contiene el cuarzo y otros cuerpos. El líquido se evapora para eliminar el cloro y transformar por ebullición el cloruro paladioso en paládico; después se trata con una disolución concentrada de cloruro amónico, que forma un precipitado amarillo de cloroplatinato amónico. Este se exprime en un filtro-prensa, se deseca y calcina, resultando el platino en forma de una masa obscura, que se hace compacta por fusión merced al soplete oxhídrico en el horno ideado por Deville y Debray (figura 85).

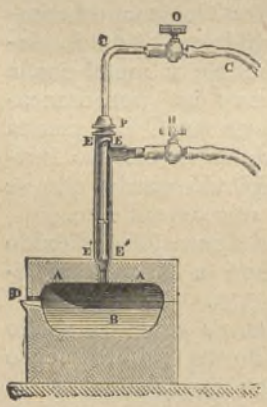


Fig. 85

Se conoce con el nombre de *negro de platino*, una masa pulverulenta, activa, de color negro que se prepara añadiendo cloruro platínico á una disolución caliente de potasa, y después poco á poco alcohol, el cual, convirtiéndose por oxidación en aldehido, reduce la sal de platino y precipita el metal.

Propiedades.—Es un cuerpo blanco azulado, brillante y tenaz. Funde á 1.800° y su peso específico es 21,5. Es extraordinariamente maleable y dúctil, pudiendo prepararse hilos tan delgados que casi sólo son visibles por incandescencia. Calentado al rojo absorbe en presencia del hidrógeno cerca de cuatro veces su volúmen de este gas, el cual se desprende en el vacío por encandecimiento, á la vez que se cubre el metal de pequeñas asperezas. La propiedad de absorber y condensar el hidrógeno que tiene el platino, se extiende á las mezclas gaseosas de aire é hidrógeno, gas del alumbrado, vapores de éter y otros cuerpos inflamables. Una espiral de platino calentada al rojo permanece incandescente en atmósferas de vapor de éter, gas del alumbrado, etc., originando la oxidación de estos cuerpos. El platino no se oxida en contacto del aire. Los ácidos clorhídrico, sulfúrico y nítrico no le alteran. El agua régia le disuelve, por ser atacable por el cloro en estado naciente. También le ataca el fósforo. El estaño, zinc, plomo y otros metales se alean con el platino.

Aplicaciones.—Aleado con el iridio se emplea en la construcción de ciertos aparatos, cuya resistencia debe ser mayor que la del platino puro. La aleación con 10 p. % de iridio es la aceptada para los tipos de medida. De platino se construyen alambiques, cápsulas, crisoles, bandejas, espátulas y otros utensilios destinados á resistir elevadas temperaturas y la acción de muchos agentes químicos.

COMPUESTOS DE PLATINO

El *cloruro platinoso* Cl_2Pt se forma cuando se somete á la temperatura de 200° el cloruro platínico ó se calienta la esponja de este metal en atmósfera de cloro seco. Es un polvo gris verdoso, insoluble en el agua. Es soluble en las disoluciones de gas clorhídrico y cloruros con formación de ácido cloroplatinoso.

Cloruro platínico.—Cl_4Pt.—Se obtiene disolviendo el platino en agua régia y adicionando ácido clorhídrico. Por evaporación se obtienen cristales de color pardo, muy delicuescentes y solubles en alcohol. El cloruro neutro se prepara precipitando por el nitrato argéntico el ácido cloroplatínico al estado de cloroplatinato de plata, cuya sal se descompone por el agua caliente en cloruro de plata insoluble y

cloruro de platino soluble; por filtración y evaporación se depositan cristales.

Los *cloroplatinatos* son sales ó compuestos llamados dobles, que derivan del ácido cloroplatínico por sustitución de su hidrógeno por los metales y muchas bases orgánicas. Se preparan por doble descomposición entre las sales de los metales respectivos y el cloruro de platino ácido.

Oxidos de platino.—Se conocen dos: el *platinoso* Pt O y el *platínico* $Pt\,O_2$. Los dos se preparan calentando los hidróxidos respectivos. No son estables, pues por el calor se reducen á metal. El primero es de color violáceo y detona sobre carbones encendidos.

El *hidróxido platinoso* $Pt\,(O\,H)_2$ es negro y el *hidróxido platínico* $Pt\,(O\,H)_4$ amarillo, soluble en las lejías alcalinas y ácidos diluídos.

Reconocimiento de los compuestos de platino.—El ácido sulfhídrico da un precipitado pardo negro de sulfuro, insoluble en el ácido clorhídrico concentrado y soluble en el agua régia y el sulfuro amónico. El sulfuro amónico produce el mismo precipitado. Los cloruros potásico y amónico dan precipitados amarillos, cristalinos, poco solubles en el agua fría, insolubles en el alcohol y descomponibles por el calor. Mezclados los compuestos de platino con carbonato sódico y calentados al soplete, dan pajitas grises, maleables, de platino.

Iridio.—Símbolo Ir.—Peso atómico = 193.—Fué descubierto por Thénard en los residuos de la extracción del platino. Acompañando á éste y al osmio se encuentra el iridio.

Para obtenerlo se parte, ó del líquido resultante de atacar el platino natural por el agua régia, ó del osmiuro de iridio que en esta operación queda sin disolver. Es un metal blanco, muy duro y refractario, de peso específico 22,4, que funde hacia los 2.200° en el horno eléctrico. Es insoluble en los ácidos, el agua régia apenas le ataca, pero se oxida por encandecimiento en contacto del aire, si bien calentando más queda reducido de nuevo. Aleado con mucho platino le da á este último metal tanta resistencia que las aleaciones que poseen un 15 ó 20 por 100 de iridio son muy útiles para ciertas aplicaciones.

Paladio.—Símbolo Pd.—Peso atómico = 106,5.—Fué descubierto por Wollaston.—Se encuentra en todos los minerales de platino y acompañando muchas veces al oro del Brasil.

Puede obtenerse de los líquidos procedentes del ataque y precipitación del platino. Concentrados éstos, se neutralizan con carbonato sódico y se añade cianuro mercúrico que precipita el paladio al estado de cianuro. Recogido el precipitado se lava, deseca y descompone por el calor, á fin de recoger como residuo el paladio.

Es un metal de aspecto parecido á la plata y el platino; tan duro como éste. Funde á más de 1.500° y su peso específico es 11,7. Por la acción del calor rojo obscuro, y en presencia del aire, se oxida, pero á mayor temperatura se reduce á metal el óxido formado. Absorbe ciertos gases, especialmente el hidrógeno.

De sus compuestos tienen interés el *cloruro paladioso* y el *nitrato* (en los que el metal funciona como bivalente) por emplearse como reactivo.

PARTE CUARTA

QUÍMICA ORGÁNICA

CAPÍTULO XXXI

Generalidades

La Química orgánica tiene por objeto el estudio de los compuestos de carbono é hidrógeno (hidrocarburos) y sus derivados. De aquí se deduce que no habrá especie alguna orgánica donde no pueda demostrarse la presencia del elemento carbono. Para hacer tal demostración basta calentar la substancia orgánica en un tubo, con un oxidante como el óxido cúprico negro; se desprende anhidrido carbónico, el cual enturbia el agua de cal ó de barita, dando un precipitado que desaparece al agregar unas gotas de ácido nítrico.

ANÁLISIS ORGÁNICO

Esta parte general proporciona los procedimientos analíticos á propósito para separar las especies químicas y determinar la composición de las moléculas orgánicas. El análisis se divide en *inmediato* y *elemental*. El primero tiene por objeto la separación de los cuerpos que poseen composición química conocida, y el segundo se ocupa en aislar los elementos que forman dichas especies ó principios inmediatos.

Análisis inmediato.—Varias son las operaciones que

con carácter especial constituyen el fundamento de esta parte primera del análisis orgánico. La *sublimación* en química orgánica se practica algunas veces con el llamado condensador de cartón, que no es otra cosa que un tronco de cono de esta substancia atravesado por unos hilos que sostienen los cristales de la especie sublimada, y que se sujeta á las paredes de una cápsula donde se coloca el material orgánico. Este medio puede utilizarse para la preparación del ácido benzoico, de la naftalina, etc.

La *aplicación de los disolventes* para separar cuerpos solubles de otros que no lo son, ó que si lo son tienen diferente coeficiente de solubilidad que los primeros, se practica mucho. Lo mismo aquí que en química inorgánica, la separación de cantidades variables de las substancias que impurifican una especie química por el método de disolución y cristalización, encuentra fundamento en dicho método.

La *precipitación* parcial ó fraccionada comprende el caso de insolubilizar un cuerpo disuelto en un líquido por la adición de otro miscible con el primero ó de un sólido capaz de disolverse en el líquido empleado. La fuchsina puede precipitarse de su disolución acuosa por la sal común.

La *decantación* y la *filtración* permiten separar las substancias que se han disuelto en un líquido de las insolubles en él. En la práctica de esta última operación ocurre frecuentemente la necesidad de construir filtros de vidrio ó amianto, á fin de evitar la alteración de las substancias orgánicas, que forman el problema, en contacto del papel. Para hacer filtros con estas substancias, primero se purifican. El amianto se hierve sucesivamente con agua régia y agua destilada, y después se calienta al rojo. A este mismo tratamiento se somete el vidrio machacado en trozos de distinto tamaño. Para preparar un filtro de vidrio se toma un embudo con bola, en la cual se coloca un poco de amianto y sobre éste unas capas de vidrio en trozos y polvo semigrueso y fino. Antes de filtrar con esta clase de filtros, convendrá asegurarse de si están bien construídos, sin más que añadir agua; ésta deberá pasar gota á gota.

En la manera de aplicar los disolventes se practican varias operaciones; si la disolución se verifica en frío, se llama *maceración;* si á una temperatura poco elevada, *digestión*, y si la temperatura es la de ebullición del disolvente, se denomina el fenómeno *decocción* ó *infusión*, según los casos. La decocción se practica cuando al estar el disolvente hirviendo sobre el sólido se sigue calentando, y la infusión, por el contrario,

si llegado este momento se retira el fuego. Si los disolventes se hacen actuar sobre las substancias orgánicas pulverizadas, el método se denomina *lixiviación*.

Finalmente la *destilación*, tanto sencilla como fraccionada, ocupa importantísimo lugar entre las operaciones de análisis inmediato. En la destilación con fraccionamiento de productos se emplean retortas y matraces provistos de tubuluras especiales que permiten introducir un termómetro, de manera que su depósito esté rodeado de los vapores desprendidos. Pero si se trata de favorecer la condensación del producto menos volátil, sin repetir la destilación muchas veces y poder en un solo aparato hacer llegar la especie menos fija al tubo de salida, se utilizan varios mecanismos, como son las columnas de platos y los tubos de laboratorio, entre los que el más usado es el de Lebel Henninger. Este se compone de una serie de ampollas de vidrio que comunican entre sí por un tubo, cuyo diámetro es variable, según la naturaleza de los líquidos destilados, y por tubos laterales de menos diámetro que sirven de camino refluyente á las partes condensadas. Las estrangulaciones existentes entre las ampollas llevan cestillas de hilo de platino ó espirales de este metal, y la boca del tubo se destina á la colocación del termómetro. La tubulura que hay cerca de la extremidad es la que comunica con el refrigerante empleado en la operación. En el uso del tubo Lebel Henninger se verifica el principio que afirma que, si se hace pasar una mezcla de vapores por el líquido que lo ha producido ó análogo, una cierta cantidad del cuerpo más fijo se condensará y será sustituída por una cantidad equivalente del cuerpo más volátil. En el citado tubo las cestillas y espirales metálicas retienen, al condensarse los vapores primeramente destilados, una capa líquida que es atravesada por los sucesivos, dejando éstos cada vez mayor cantidad de la especie más fija y concentrándose de la más volátil.

Análisis elemental.—Descrita ya la manera de probar la naturaleza orgánica de una especie química por la existencia del carbono, queda este cuerpo reconocido.

A veces interesa conocer, además, algunos de sus principales elementos, como el hidrógeno, nitrógeno, halógenos, azufre, fósforo, arsénico, etc., reconocimiento que es sencillo y del cual damos á continuación una idea.

Si se trata de caracterizar la existencia del hidrógeno, se usa el mismo aparato que para el carbono. El óxido cúprico (que en este caso estará perfectamente desecado) cede el oxí-

geno al hidrógeno formándose agua, que se condensa en las partes frías del tubo de ensayo (también seco) y el codillo abductor.

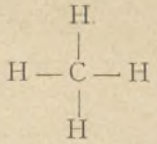
Un medio empírico para reconocer la presencia del nitrógeno consiste en calentar fuertemente la especie nitrogenada, con lo que se nota olor á pelo quemado, pero en muchos casos no sirve esta experiencia y hay que recurrir á otros métodos. El nitrógeno entra en los compuestos orgánicos bajo estados diferentes. Los compuestos de nitrógeno *orgánico* (nitrógeno amoniacal) se caracterizan porque, calentados con un álcali fijo, desprenden amoníaco, el cual se reconoce, ya por su olor, ora acercando á la boca del tubo de desprendimiento una varilla impregnada de ácido clorhídrico diluído ó acético, para que se formen los humos blancos de la sal amónica correspondiente ó por el color rojo que produce con un papel mojado en reactivo Nessler. El método general para descubrir el nitrógeno en todos los casos consiste en calentar la substancia orgánica con un trozo de potasio, á fin de formar cianuro potásico, el cual se disuelve en el agua en unión de algo de álcali que resulta de la acción del potasio sobre dicho disolvente. Con una sal ferroso-férrica da el líquido así obtenido un precipitado azul, que resulta muy claro en presencia del ácido clorhídrico.

Los demás elementos, halógenos, azufre, fósforo, etc., en la mayor parte de los casos, forman combinaciones de distinta índole á las de la química mineral, por lo que directamente no se pueden investigar como allí se hace. Es preciso destruir la substancia.

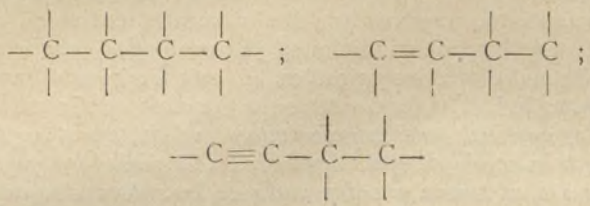
Los fundamentos que se acaban de exponer á la ligera para caracterizar la presencia de algunos elementos en las especies orgánicas son los mismos que presiden los procedimientos de análisis elemental cuantitativo, los cuales requieren además operaciones prévias y detalles prácticos de mucho interés que conducen á la posibilidad de dosificar con gran exactitud los elementos citados, unas veces libres y otras formando especies compuestas, absorbibles ó precipitables por los reactivos.

Fórmulas esquemáticas de los compuestos orgánicos.—De los sistemas de formulación conocidos, sólo uno concede preferencia á ciertos átomos sobre otros, señalándoles superior jerarquía por el importantísimo papel que desempeñan en la molécula; este sistema es el *desarrollado*. El fundamento de las fórmulas esquemáticas es la cuantivalen-

cia. Considerando el átomo de carbono como centro de atracción, alrededor del que se colocan los distintos elementos, y siendo tetravalente, el esquema del hidrocarburo más sencillo será:



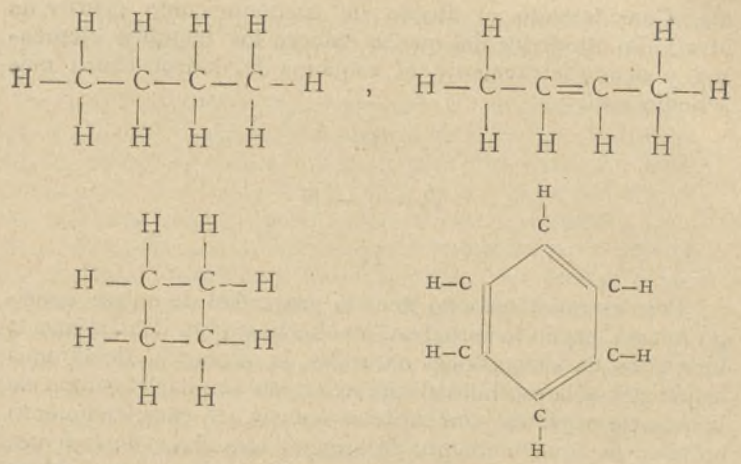
Pero como el carbono tiene la propiedad de unirse consigo mismo, según lo prueban los hechos que determinan la formación de los carbones naturales, la obtención de algunos artificiales y la posibilidad que existe de ampliar el campo de la química orgánica con especies nuevas, el encadenamiento atómico de aquel elemento dá origen á tres clases de cadenas, que son tipos de otras tantas series de compuestos, á saber:



A estas últimas series se llama, *etilénica* á la que comprende los carburos de doble enlace, y *acetilénica* á la que está formada por carburos, en los que hay una triple concatenación atómica, existiendo además la serie isómera de la primera, en donde una cuantivalencia de cada carbono terminal se unen constituyendo el segundo enlace, y compuestos de cadena cerrada, distintos de los que con esta condición poseen además dobles enlaces. Las fórmulas generales de los hidrocarburos etilénicos y acetilénicos son, $C_n H_{2n}$ y $C_n H_{2n-2}$, respectivamente, y la de los saturados, $C_n H_{2n+2}$.

Las cadenas pueden ser *homogéneas* cuando los átomos de que constan son iguales, y *heterogéneas* en el caso contrario.

Las series *acíclica* ó *grasa* y *cíclica* ó *aromática*, son las secciones admitidas en esta parte de la ciencia y comprenden, respectivamente, la primera, los compuestos orgánicos de cadena abierta y algunos isómeros de cadena cerrada con propiedades generales análogas, y la segunda, aquéllos otros que en su estructura molecular existe un ciclo, por lo menos, ó cadena cerrada con dobles enlaces (núcleo).



Fermentaciones.—Desde los tiempos más antiguos se vino observando que ciertos líquidos naturales extraídos de las plantas, puestos en condiciones determinadas, desprendían gases de mal olor é irrespirables. A este fenómeno llamaron *fermentación* [1]. Las fermentaciones pueden definirse como *transformaciones que experimentan las materias orgánicas mediante la acción de otras orgánicas ú organizadas que, aparentemente, ni toman ni ceden nada de las substancias que fermentan.* Los cuerpos que experimentan la fermentación se llaman *fermentescibles* y los que la originan *fermentos*. En cierta clase de fermentaciones que se ha convenido en llamar *falsas*, pueden los fermentos ser sustituídos por agentes químicos sin vida, mientras que hay otras denominadas *verdaderas*, en las que no es posible esta sustitución, siendo los fermentos que las producen seres vivos. Los fermentos que producen la primera clase de fermentaciones se llaman *solubles*, mientras que los organismos microscópicos que ocasionan las segundas, no pudiendo disolverse, porque dejarían de vivir, se denominan fermentos insolubles. Como ejemplo de una y otra clase de fermentaciones, pueden citarse la hidratación de la sacarosa (azúcar de caña) y la conversión de la glucosa en alcohol y anhidrido carbónico:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6,$$

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

1 Esta palabra procede de la latina *fervere*, hervir.

Las teorías para explicar las fermentaciones han sido principalmente dos: la teoría *mecánica* y la *vitalista*. Esta última, debida al gran Pasteur, se funda en el siguiente principio: «Toda fermentación es siempre un acto correlativo de la vida de un ser; el fermento tiene vida, y como resultado de las funciones de nutrición, etc., que verifica, la fermentación tiene lugar».

Síntesis orgánica.—Recomponer una substancia es sintetizarla, debiéndose al ilustre Berthelot los métodos generales sintéticos que conducen á la obtención de especies orgánicas. Origen fué el acetileno, el cual puede convertirse en el $C_2 H_6$, etano, y servir después para obtener todos los carburos saturados. Los medios sintéticos, llamados *escalas*, son dos: la de *oxidación*, que parte del carbono é hidrógeno, y la de *reducción*, que lo hace del anhidrido carbónico ó del óxido de carbono. La escala de oxidación llega á los compuestos orgánicos de un modo muy sencillo. Formado el acetileno y por hidrogenación el etano, se obtienen, mediante oxidación, los alcoholes, aldehidos, etc., como tendremos ocasión de ver en la parte descriptiva. Las mismas funciones orgánicas se producen con los demás carburos resultantes de la combinación del carbono consigo mismo, por medios análogos. La escala de reducción determina el compuesto orgánico más sencillo (metano), mediante el cual se sintetizan los demás carburos, alcoholes, aldehidos, etc.

Isomería.—La propiedad que presentan algunos cuerpos compuestos que, teniendo la misma composición centesimal y la misma magnitud molecular, tienen distintas propiedades, se conoce con el nombre de *isomería*, y á los cuerpos correspondientes se les llama *isómeros*. Los isómeros se pueden diferenciar por sus propiedades físicas, por las químicas y por unas y otras.

La isomería se divide para su estudio en *isomería propiamente dicha*, que es la que puede representarse por fórmulas planas, é *isomería estereoquímica*, cuando se recurre á esquemas en el espacio en donde la molécula viene representada en sus tres dimensiones. La isomería propiamente dicha se divide á su vez en *isomería por función* é *isomería por compensación*. Los isómeros primeros son aquellos que, teniendo la misma composición é igual peso molecular, tienen además idéntica función. La isomería estereoquímica se divide en *propiamente dicha* y *enantiomórfica*.

Existen cuerpos orgánicos que poseen la misma composición centesimal, pero que el peso molecular del uno es doble, triple, etc., que el del otro; con el nombre de *polimería* y el calificativo de *polímeros* se designan, respectivamente, la propiedad y los cuerpos que la presentan. Unas veces estas especies son susceptibles de desdoblarse, produciéndose por esta causa tantas moléculas de la substancia de peso molecular más sencillo como indique el grado de polimería; dichos polímeros se llaman *reversibles*, en contraposición de otros que no lo son y que se denominan *irreversibles*.

QUÍMICA ORGÁNICA TAXONÓMICA.—FUNCIONES QUÍMICAS

Innumerables son las especies que estudia la química orgánica en sus dos series, *acíclica* ó *grasa* y *cíclica* ó *aromática*, por lo cual se hacen de absoluta necesidad las clasificaciones. Dos principales existen: la que agrupa los cuerpos por alguna propiedad fundamental común, teniendo todos la misma función, y la que estudia los cuerpos por su núcleo. He aquí una idea de ambas clasificaciones, concretándonos á los carburos saturados, alcoholes, aldehidos, y ácidos:

Carburos	Alcoholes	Aldehidos	Ácidos	
$C\ H_4$	$C\ H_4\ O$	$C\ H_2\ O$	$C\ H_2\ O_2$	↓
$C_2\ H_6$	$C_2\ H_6\ O$	$C_2\ H_4\ O$	$C_2\ H_4\ O_2$	
$C_3\ H_8$	$C_3\ H_8\ O$	$C_3\ H_6\ O$	$C_3\ H_6\ O_2$	
$C_4\ H_{10}$	$C_4\ H_{10}\ O$	$C_4\ H_8\ O$	$C_4\ H_8\ O_2$	
.	.	.	.	Clasificación por funciones
.	.	.	.	
.	.	.	.	
.	.	.	.	
.	.	.	.	
$C_n\ H_{2n+2}$	$C_n\ H_{2n+2}\ O$	$C_n\ H_{2n}\ O$	$C_n\ H_{2n}\ O_2$	↓
	→		→	

Clasificación por núcleos

Comparando las especies correspondientes á cada columna puede verse que guardan entre sí gran regularidad en su composición, y se diferencian unas de otras en el grupo atómico constante $C\ H_2$. Son como los términos de una progresión por diferencia, cuya razón es dicho grupo, al que se llama *razón de homología*. Toda serie que cumpla con esta ley, se llama *homóloga*. La *homología* lleva consigo la misma

función en todos los términos de la serie, y por tanto, un cierto número de propiedades químicas fundamentales comunes, así como una variedad por grados en los caracteres físicos, al pasar de una especie á la siguiente. Los términos de una misma fila horizontal forman una serie *heteróloga* que se llama también *isóloga*.

En las fórmulas empíricas, usadas en los ejemplos anteriores, no es posible inferir, al primer golpe de vista, la función propia de cada grupo, pero en las de constitución, que deben preferirse, aparece dividida la fórmula de la molécula orgánica en dos partes; una, que expresa el *grupo funcional*, es decir, *el conjunto atómico que imprime especial carácter á la combinación y del cual dependen sus propiedades más importantes;* y otra el *núcleo constituído por los otros átomos más íntimamente enlazados entre sí*, como lo prueba el hecho de resistir por lo general á las acciones químicas que modifican el primero.

Véase ahora el cuadro anterior, escrito de la manera que sigue:

Carburos	Alcoholes	Aldehidos	Ácidos
$H\text{-}CH_3$	$H\text{-}CH_2.OH$	$H\text{-}CHO$	$H\text{-}CO.OH$
$CH_3\text{-}CH_3$	$CH_3\text{-}CH_2.OH$	$CH_3\text{-}CHO$	$CH_3\text{-}CO.OH$
$C_2H_5\text{-}CH_3$	$C_2H_5\text{-}CH_2.OH$	$C_2H_5\text{-}CHO$	$C_2H_5\text{-}CO.OH$
$C_3H_7\text{-}CH_3$	$C_3H_7\text{-}CH_2.OH$	$C_3H_7\text{-}CHO$	$C_3H_7\text{-}CO.OH$
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
$C_nH_{2n+1}\text{-}CH_3$	$C_nH_{2n+1}\text{-}CH_2.OH$	$C_nH_{2n+1}\text{-}CHO$	$C_nH_{2n+1}\text{-}CO.OH$

Nomenclatura orgánica.—La que se adopta hoy, según acuerdo tomado en 1892 por el Congreso internacional de químicos, reunidos en Ginebra, refiere el nombre de todas las funciones al hidrocarburo de que proceden, expresándose casi siempre en él el número de átomos de carbono. Sus reglas más importantes son las siguientes:

1.ª Todos los carburos saturados terminan en *ano*, conservándose para los cuatro primeros términos las denominaciones usuales de *metano*, *etano*, *propano* y *butano;* á partir del cuarto término se emplean los numerales griegos correspondientes con la misma terminación; así se dice *pentano*, *exano*, etc.

2.ª Los hidrocarburos etilénicos terminan en *eno*; ejemplo: *meteno*, *eteno*, *propeno*, *buteno*, etc.

3.ª Los hidrocarburos acetilénicos se hacen terminar en *ino*, *metino*, *etino*, *propino*, etc.

4.ª Los alcoholes terminan en *ol*, *propanol*, *butanol*, *heptanol*, etc.

5.ª Para los aldehidos se usa la terminación *al*, *metanal*, *propanal*, *exanal*, etc.

6.ª Los ácidos terminan en *oico*, *metanoico*, *etanoico*, *pentanoico*, etc.

7.ª Para las *aminas*, *nitrilos*, *amidas*, etc., se pospone al nombre de la cadena las palabras *amina*, *nitrilo* y *amida*.

8.ª Si una función es doble se pone antes de la terminación que á ella corresponde la partícula *di*; así, el ácido oxálico, que tiene dos veces el grupo ácido carbóxilo, se llama *etanodioico*, y el ácido tartárico, que presenta en su molécula dos funciones alcohólicas y dos ácidas, *butano-dioldioico*.

CAPITULO XXXII

Serie acíclica

CARBUROS DE HIDRÓGENO

Dividida la química orgánica, como sabemos, en series acíclica y cíclica, se comprenden en la primera los cuerpos de cadena lineal abierta ó arborescente, los cuales, en general, presentan caracteres comunes, como si la naturaleza ó disposición de aquélla fuese un *grupo funcional*, opuesto al de los compuestos cíclicos y común para todos los acíclicos ó grasos. Las especies de la serie grasa son, en general, volátiles, y las que no lo son cristalizan con facilidad: sus vapores, al pasar por un tubo al rojo, se transforman en compuestos cíclicos. Por mucho tiempo se ha caracterizado los compuestos acíclicos por su resistencia á dar derivados nitrados y sulfonados, pero pronto veremos que se nitran y sulfonan hoy con relativa sencillez.

Haremos para su estudio un recorrido por todos los cuerpos de esta serie; procurando comprender en cada una los casos sencillos y los que estén complicados con las funciones anteriores á la considerada.

CARBUROS SATURADOS

Estado natural.—Se encuentran libres y abundan en la naturaleza. El formeno se halla entre los productos gaseosos de la descomposición de materias vegetales sepultadas en las aguas. El petróleo americano es una mezcla de varios términos de la serie natural de estos compuestos.

Obtención.—Pueden obtenerse por diferentes procedimientos, á saber: 1.° Por hidrogenación de los derivados halogenados de los carburos (yoduros alcohólicos).

2.° Empleando el método de Berthelot que consiste en tratar por un hidrogenante enérgico los compuestos orgánicos que posean el mismo número de átomos de carbono que el carburo que se trata de preparar. Puede verse la acción del ácido yodhídrico en el siguiente ejemplo:

$$CO.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH.OH\text{-}CO.OH \; + \; 16\,IH = 6\,H_2O + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 8\,I_2.$$

3.° Por la acción del zinc y el agua sobre los derivados halogenados de los carburos.

4.° Descomponiendo por el agua los derivados organometálicos:

$$Zn\left\langle\begin{matrix} C_nH_{2n+1} & H & -OH \\ & + & \\ C_nH_{2n+1} & H & -OH \end{matrix}\right. = Zn\left\langle\begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix}\right. + 2\,C_nH_{2n+2}$$

Y 5.° Por la acción del calor sobre las sales alcalinas de ácidos monobásicos mezcladas con un álcali fijo, se obtienen carburos saturados de un átomo de carbono menos que el compuesto primitivo, y carbonato alcalino:

$$C_nH_{2n+1}\text{-}CO.OK + KO\text{-}H = CO_3K_2 + C_nH_{2n+2}.$$

Síntesis é isomerías.—Por la acción del sodio, en tubos cerrados y en caliente, sobre los yoduros alcohólicos, se obtienen carburos más ricos en carbono que los derivados halogenados correspondientes. Así, el yodometano calentado á 150° con sodio, da el etano:

$$2\,CH_3I + Na_2 = 2\,INa + CH_3\text{-}CH_3.$$

Los carburos *isocarburos* también se obtienen por este método.

En la serie natural de los carburos saturados, nos encontramos con isómeros á partir del término cuarto, no pudiendo dar á los carbonos de los tres primeros más posición que la que tienen formando cadena larga normal ó principal. Basta ver algunas fórmulas para comprender el modo de deducir los isómeros teóricamente, pudiendo en todos los casos aplicar el método general de síntesis:

CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 ; CH_3-CH-CH_3
Butano normal

CH_3
Metil-propano
(isobutano)

Propiedades.—Los cuatro primeros términos de la serie son gaseosos; desde el C_5 al C_{16} son líquidos, los demás sólidos. Son insolubles en el agua y solubles en el alcohol, éter y carburos líquidos. Las temperaturas de fusión y ebullición aumentan proporcionalmente á la cantidad de átomos de carbono que poseen. El calor, si actúa fuera del aire, polimeriza estos compuestos; la luz y el aire no los alteran. Arden, y si la combustión es completa, se queman los dos elementos que los forman, dando anhidrido carbónico y agua, y si no lo es, fórmase acetileno. Su apatía á las reacciones les ha valido el nombre de *parafinas*. El cloro y el bromo actúan con energía en presencia de la luz solar, del calor ó de la chispa eléctrica, sustituyendo el hidrógeno y dando derivados clorados y bromados. Las materias oxidantes los transforman en aldehídos y acetonas, principalmente. Se ha demostrado que los carburos líquidos sometidos entre 130° y 140° y con ácido nítrico de 1,075 de densidad, se nitran perfectamente.

METANO

Sinonimia. Formeno, gas de los pantanos, hidruro de metilo, hidrógeno protocarbonado.

Fórmula CH_4 Peso molecular = 16,032

Fué observado en los últimos años del siglo XVIII y estudiado por Persoz en 1837.

Estado natural.—Se encuentra formando parte de los gases que se desprenden del fondo de los pantanos por fermentación de la celulosa, en el gas del alumbrado, en las minas de carbón de piedra, en cuya substancia se halla encerrado á gran presión, constituyendo con el aire mezclas detonantes (grisou), que explotan al contacto de una llama.

Obtención.—La síntesis indirecta de este cuerpo, debida á Berthelot, se realiza calentando á la temperatura del rojo una mezcla de hidrógeno sulfurado y vapores de sulfuro de carbono en contacto del cobre:

$$2\,SH_2 + CS_2 + 4\,Cu = 4\,SCu + CH_4.$$

Para obtener el metano, se recurre generalmente á la descomposición por el calor del acetato sódico en presencia de la cal sodada:

$$CH_3\text{-}CO.ONa + NaOH = CO_3Na_2 + CH_4.$$

En la práctica se toma una retorta de vidrio verde, poco fusible, donde se coloca la mezcla de los cuerpos reaccionantes; el metano se purifica haciéndole pasar por dos frascos lavadores que contengan agua y ácido sulfúrico concentrado, respectivamente.

El procedimiento más cómodo que produce metano á la temperatura ordinaria, es el fundado en la descomposición del carburo de aluminio por el agua (Moissan). La reacción se puede realizar en un aparato de Kipp.

Propiedades.—Es un gas incoloro, inodoro é insípido; su densidad es 0,559 y puede liquidarse á —11° y presión de 180 atmósferas; su punto de fusión es —186° y el de ebullición —164°. Es poco soluble en el agua y algo más en el alcohol. La acción del calor produce sobre el metano, conforme aquél aumenta, acetileno, hidrógeno, eteno, etano, bencina, naftalina, etc. En contacto de una llama arde con luz poco brillante, y si está mezclado con aire ú oxígeno en ciertas proporciones, detona con violencia y producción de agua y gas carbónico. El cloro y bromo dan bajo la influencia de la luz solar productos de sustitución [1].

Grisou.—Se encuentra en las minas de carbón de piedra y en algunas de sal común acumulado por el constante trabajo de los obreros, y está formado casi exclusivamente por formeno. Las mezclas de este gas y de aire detonan en contacto del fuego con una violencia extraordinaria. La ecuación que representa la combustión total del formeno, demuestra que, cuando ésta es perfecta, para cada volumen de metano son necesarios dos volúmenes de oxígeno, ó lo que es igual, diez volúmenes de aire aproximadamente. Así, pues, cuando en las galerías de las minas el aire tenga un 9 p. % de grisou, la

1 La composición del metano se ha determinado por el método eudiométrico. La mezcla de volúmenes conocidos de formeno y oxigeno, puesta en combustión por la chispa eléctrica, se transforma en anhidrido carbónico, medible por ser absorbido con la potasa, y agua, fácilmente determinable por el dato anterior y por el oxigeno que queda sobrante, absorbible á su vez por el pirogalato potásico. Así, resulta para composición volumétrica del metano la siguiente: 100 vol. de CH_4 = 50 vol. de vapor de C y 200 vol. de H.

explosión en su grado máximo tendrá lugar al contacto de una llama.

Las precauciones que hay que tomar contra este peligro son: 1.ª, procurar que una ventilación suficiente elimine del aire cantidades peligrosas de metano y 2.ª, evitar que en las galerías se produzca la temperatura, algo elevada (600°), precisa para que la inflamación se verifique. Lo primero se consigue por medio de máquinas poderosas á propósito, y lo segundo merced á la lámpara de Davy ó de mineros, fundada en la conductibilidad calorífica de las telas metálicas, y con la cual se impide que el calor de la llama se propague al exterior é inflame la mezcla explosiva (fig. 86).

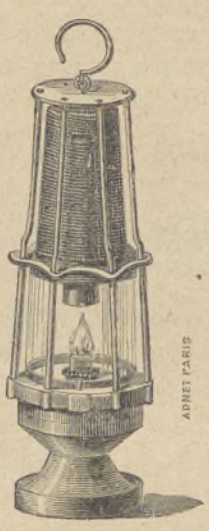


Fig. 86

CARBUROS DE HIDRÓGENO NO SATURADOS

CARBUROS ETILÉNICOS

Demostrada la propiedad de poder cederse los átomos de carbono en particular y los de cuerpos polivalentes en general, más de una cuantivalencia, la doble concatenación entre átomos de carbono consecutivos, podrá existir en los carburos de hidrógeno y en aquellos cuerpos que, poseyendo otras funciones, deriven de ellos. La fórmula general de los carburos etilénicos con un doble enlace es $C_n H_{2n}$, y el grupo funcional la doble concatenación atómica.

Nomenclatura é isomerías.—Los carburos etilénicos, conocidos también con el nombre de *olefinas ó alkilenos*, se nombran, según se dijo, cambiando la terminación *ano* del nombre del carburo saturado correspondiente por *eno*, y en los casos de isomería, teniendo en cuenta el lugar del grupo funcional al que se asigna un número, empezando á contar por el carbono terminal más próximo al que sostiene la función etilénica, cuando no existen cadenas laterales; en caso contrario, la numeración que éstas originan se tiene presente.

$$\overset{4}{C}H_3\text{-}\overset{3}{C}H_2\text{-}\overset{2}{C}H = \overset{1}{C}H_2 \quad ; \quad CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} = CH_2$$

Buteno-1 — Metil-2 propeno

Obtención.—En la obtención de estos cuerpos podemos optar por crear la función etilénica ó por partir de cuerpos que ya la posean para llegar á preparar el carburo etilénico que se desee.

1.° Por la acción del calor sobre los derivados monohalogenados de los carburos saturados, en presencia de una disolución alcohólica de potasa:

$$C_nH_{2n+1}I + KOH = IK + H_2O + C_nH_{2n}.$$

2.° Los derivados bihalogenados de los mismos carburos tratados por sodio ó zinc, forman igualmente compuestos etilénicos:

$$\underset{\text{Propano bibromado}}{CH_3\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br} + Na_2 = 2\,BrNa +$$

$$+ \underset{\text{Propeno}}{CH_3\text{-}CH = CH_2}.$$

3.° Por deshidratación de los alcoholes con agentes como el ácido sulfúrico, anhidrido fosfórico ó cloruro de zinc. El agua se forma á expensas del oxhidrilo alcohólico y del hidrógeno del carbono de menor categoría más próximo al que sostiene dicho radical:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2.OH = H_2O + CH_3\text{-}CH = CH_2.$$

La eliminación de agua se verifica en los alcoholes terciarios mejor que en los secundarios, y en éstos más fácilmente que en los primarios.

4.° Por la electrolisis de las sales alcalinas de ácidos bibásicos que tengan los dos grupos funcionales ácidos separados por dos átomos de carbono.

5.° Tratando los derivados halogenados de función etilénica con sodio.

Propiedades.—Hasta el término 5.° son gaseosos, de éste al 18 son líquidos y los demás sólidos. Se disuelven en el

agua y un poco más en el alcohol. El punto de ebullición es más alto que el de los carburos saturados correspondientes. Son fácilmente combustibles, con llama más viva que la producida por los hidrocarburos de la serie metánica, pero en cambio es menos calorífica y más fuliginosa, pues los carburos etilénicos poseen proporcionalmente menos hidrógeno que los anteriores. El hidrógeno naciente convierte los carburos etilénicos en saturados. El cloro y el bromo muy fácilmente, y el yodo con bastante más dificultad, dan reacciones de adición, rompiendo el doble enlace y formando compuestos saturados.

Los hidrácidos, especialmente el yodhídrico, se unen directamente á los carburos etilénicos, dando los derivados monohalogenados de los carburos saturados correspondientes.

El oxígeno en frío y libre, sobre los carburos etilénicos, no tiene acción; en caliente, ó en contacto de una llama, los quema con producción de H_2O y CO_2. Con el permanganato al 2 p. $^0/_0$ en disolución alcalina se transforman los carburos etilénicos, primero en óxido de etileno y luego en dioles ó glicoles (Wagner). El ácido crómico obra sobre los carburos etilénicos de un modo inverso; primeramente hidrata y luego oxida, produciéndose en la primera fase un alcohol, y por la segunda ó segundas los productos resultantes de la oxidación de éste, diferentes según la concentración del ácido y la naturaleza del alcohol obtenido. El ácido hipocloroso en frío reacciona con los carburos etilénicos, rompiendo el doble enlace con formación inmediata de alcoholes clorados por fijación de los radicales cloro y oxhidrilo. El ácido sulfúrico concentrado actúa por adición en los carburos etilénicos, dando éteres del ácido sulfúrico. Con el etileno resulta el sulfato ácido de etilo ó ácido sulfovínico. Estos derivados son muy importantes, porque bajo la influencia del agua se producen alcoholes, regenerándose el ácido sulfúrico.

ETENO

Sinonimia. Etileno, gas oleificante.

Fórmula $CH_2 = CH_2$ Peso molecular = 28,032

Obtención.—El eteno fórmase en la destilación seca de la madera ó del carbón de piedra, se le obtiene por la acción deshidratante del ácido sulfúrico sobre el etanol (alcohol etílico ú ordinario). La reacción se verifica en dos fases: por la

primera resulta el ácido sulfoetílico, que es descompuesto en la segunda á la temperatura de 160°.

(1.ª fase): $\underset{\text{Etanol}}{CH_3\text{-}CH_2.OH} + SO_4H_2 = \underset{\text{Acido sulfoetilico}}{SO_4H.CH_2\text{-}CH_3} + H_2O.$

(2.ª fase): $SO_4H.CH_2\text{-}CH_3 = SO_4H_2 + CH_2 = CH_2$

En la práctica se introduce en un matraz de gran capacidad, con termómetro, una mezcla previamente hecha de un volumen de alcohol con tres de ácido sulfúrico concentrado [1] y un poco de arena ó parafina, destinada á evitar la producción de mucha espuma cuando la masa se calienta. El eteno desprendido se lava en frascos con ácido sulfúrico concentrado y sosa disuelta.

Propiedades.—Es un gas incoloro, de olor etéreo, licuable á — 110° y que se solidifica á — 170°. Su densidad es á 0° es 0,97. Poco soluble en el agua y en la bencina, lo es más en el alcohol y en el éter. Es combustible; su llama es bastante luminosa. En contacto de suficiente cantidad de oxígeno ó de aire detona con gran violencia por la acción del calor ó de las chispas eléctricas, formándose en la combustión completa anhidrido carbónico y agua [2]. El hidrógeno convierte el etileno en etano bajo la influencia del calor. El cloro da, según las condiciones de la experiencia, diversos productos.

CARBUROS ACETILÉNICOS

Los hidrocarburos acetilénicos que poseen un solo triple enlace tienen por fórmula general $R\text{-}C \equiv C\text{-}R'$ ó $C_n H_{2n-2}$. La triple concatenación atómica entre dos átomos de carbono consecutivos, es el grupo funcional de estos cuerpos. Si R y R' representan en la fórmula general hidrógeno, se obtiene el carburo de esta clase más sencillo $H\text{-}C \equiv C\text{-}H$ acetileno, si uno de los restos es hidrógeno y el otro no, el carburo acetilénico obtenido $R\text{-}C \equiv C\text{-}H$ tiene propiedades análogas al carburo fundamental, las cuales están representadas á su vez

1 En la preparación de esta mezcla debe añadirse el ácido sulfúrico sobre el alcohol, agitando constantemente y colocando la vasija que contiene este último cuerpo en un baño de agua fría.

1 La composición del eteno se ha determinado por el método eudiométrico. Como en el caso del metano, el etileno se coloca en un tubo á propósito con un exceso de oxígeno. Después de la combustión, el volumen de anhidrido carbónico formado se halla por medio de la potasa y el oxígeno sobrante por el pirogalato potásico. Con estos datos se deduce para composición volumétrica del eteno la siguiente: 100 vol. de $CH_2 = CH_2$ = 100 vol. de vapor de C y 200 vol. de H.

por la existencia en la fórmula de un hidrógeno terminal unido al carbono que sostiene el triple enlace; mas si los dos restos son distintos del hidrógeno, los carburos R-C ≡ C-R′ se diferencian bastante de los anteriores. El acetileno y los carburos de fórmula R-C ≡ C-H se llaman *verdaderos*, y los de fórmula R-C ≡ C-R′, *bisustituídos*.

La nomenclatura de los carburos acetilénicos es la citada anteriormente, teniendo presente lo ya indicado para los carburos etilénicos.

Obtención.—1.° Tratando los derivados bihalogenados de los carburos saturados que tengan el halógeno en el mismo carbono:

$$\underset{\text{Dicloro-1-propano}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHCl_2} + 2\,KOH = 2\,ClK +$$

$$+ 2\,H_2O + \underset{\substack{\text{Propino}\\ \text{Carburo acetilénico bisustituído}}}{CH_3\text{-}C \equiv CH}$$

$$\underset{\text{Dicloro-2-butano}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CCl_2\text{-}CH_3} + 2\,KOH = ClK +$$

$$+ 2\,H_2O + \underset{\substack{\text{Butino-2}\\ \text{Carburo acetilénico bisustituído}}}{CH_3\text{-}C \equiv C\text{-}CH_3}$$

2.° Por la destilación seca de las sales alcalinas de ácidos de función acetilénica con sosa:

$$\underset{\text{Butinoato sódico}}{CH_3\text{-}C \equiv C\text{-}CO.ONa} + NaOH = CO_3Na_2 +$$

$$+ CH_3\text{-}C \equiv CH$$

$$\underset{\text{Pentinoato sódico}}{CH_3\text{-}C \equiv C\text{-}CH_2\text{-}CO.ONa} + NaOH = CO_3Na_2 +$$

$$+ CH_3\text{-}C \equiv C\text{-}CH_3.$$

3.° Calentando los carburos acetilénicos verdaderos á 180° en tubos cerrados con disolución alcohólica de potasa, pasan á bisustituídos (Favorsky). Inversamente, calentando un carburo acetilénico bisustituído con sodio metálico á la temperatura de 130°, se obtiene el derivado sodado del carburo acetilénico verdadero correspondiente y algo de carburo

etilénico. El derivado sodado, tratado por agua, regenera el carburo acetilénico verdadero (Favorsky).

Propiedades.—No se encuentran libres en la naturaleza; hasta el término 4° son gaseosos, del 4° al 14, líquidos, y los demás sólidos. Son incoloros, de olor desagradable, poco solubles en agua y más en alcohol. El cloro y el bromo los convierten en derivados etilénicos y después en saturados, fijando todo el halógeno posible por adición. Mezclados con oxígeno en cantidad suficiente se queman totalmente, produciendo terribles explosiones. Los compuestos oxidantes destruyen la triple concatenación funcional, dando dos moléculas de ácido. El agua obra por la acción de la temperatura ó de la presión, convirtiendo los carburos acetilénicos en acetonas ó ketonas (Desgrez):

$$R\text{-}C \equiv C\text{-}R + H_2O = R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}R.$$

Reconocimiento.—Los carburos acetilénicos verdaderos y los bisustituídos tienen la propiedad común de dar con el cloruro mercúrico en disolución acuosa un precipitado blanco, fácilmente transformable en acetona. Los metales alcalinos, si el carburo es verdadero, actúan reemplazando al hidrógeno funcional, ó unido al carbono terminal que sostiene la función acetilénica. Los carburos acetilénicos bisustituídos no producen esta reacción, pero los derivados metálicos anteriores pueden dar carburos bisustituídos. Una y otra clase de carburos se diferencian por las disoluciones amoniacales de cloruro cuproso y de nitrato argéntico. Con el primer reactivo los carburos acetilénicos verdaderos dan precipitados amarillos en todos los casos, menos con el etino y el butino que los dan rojos, de los acetiluros correspondientes. El nitrato de plata amoniacal produce precipitados blancos.

ETINO

Sinonimia. Acetileno.

Fórmula $CH \equiv CH$ Peso molecular = 26,016

Fué el primer caso de síntesis total realizado por Berthelot, haciendo saltar chispas eléctricas entre dos carbones sumergidos en una atmósfera de hidrógeno.

Estado natural y producción.—Forma parte del gas del alumbrado y de los procedentes de la destilación pirogenada de los aceites.

Obtención.—Generalmente se prepara por la acción del agua sobre el carburo de calcio. Maquenne fué el que indicó el procedimiento basado en la acción del agua sobre el carburo de bario, de la cual resulta acetileno en gran cantidad:

$$C_2Ba + H_2O = BaO + CH \equiv CH$$

Finalmente, la acción de los metales plata, cobre ó zinc, finamente divididos sobre el yodoformo en presencia del agua hirviendo, produce también acetileno:

$$2\,CHI_3 + 3\,Ag_2 = 6\,IAg + CH \equiv CH.$$

Propiedades.—Es un gas incoloro, de olor repugnante, soluble en su volumen de agua á 0° y más en la acetona ordinaria; se liquida á 1° y presión de 48 atmósferas. Arde con llama brillante y fuliginosa y desarrolla una cantidad de calor mayor que la que corresponde á la combustión directa de sus elementos. Una mezcla de acetileno (4 vol.) y de oxígeno (10 vol.), detona violentamente al contacto de una cerilla encendida ó de una chispa eléctrica, acentuándose esta propiedad si se halla en estado líquido ó comprimido á gran presión. El hidrógeno naciente le trasforma en eteno. El nitrógeno produce ácido cianhídrico bajo la influencia de las chispas eléctricas. Los metales alcalinos reaccionan por la acción del calor, dando los acetiluros correspondientes.

El acetileno se usa para el alumbrado, pudiendo producirse en los mismos aparatos destinados á consumirlo.

CAPITULO XXXIII

Derivados halogenados de los carburos

Resultan estos cuerpos de la sustitución del hidrógeno de los carburos saturados por los elementos halógenos ó por adición de éstos en las cadenas etilénicas ó acetilénicas. Los derivados halogenados, en general, pueden ser mono ó polihalogenados, y según la categoría del carbono en que están colocados los átomos del halógeno, pueden ser primarios $R\text{-}CH_2X$, secundarios $R\text{-}CHX\text{-}R'$ y terciarios $R\text{-}CX(R'')\text{-}R'$. Su nomenclatura es la misma que la de los carburos saturados, añadiendo el nombre del halógeno con el número que le corresponda.

$$\overset{1}{C}H_3\text{-}\overset{2}{C}HCl\text{-}\overset{3}{C}H_3$$

Cloro-2-propano

Obtención.—Se preparan por la acción de los hidrácidos sobre los alcoholes:

$$R\text{-}CH_2.OH + XH = H_2O + R\text{-}CH_2X$$

Para evitar la acción enérgica del ácido clorhídrico, se reemplaza éste por un cloruro y otro ácido como el sulfúrico en las debidas condiciones.

Un método de necesaria aplicación para los derivados bromados y yodados, es el que consiste en hacer reaccionar los derivados halogenados del fósforo con los alcoholes correspondientes al carburo halogenado que se desee preparar. Tratándose de bromuros y yoduros de radicales alcohólicos, se pone el halógeno en contacto del fósforo rojo y el alcohol:

$$4\,CH_3\text{-}CH.OH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + PhCl_5 = PhO_4H_3 +$$
Butanol-2

$$+ ClH + 4\,CH_3\text{-}CHCl\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$
Cloro-2-butano

$$3\,CH_3.OH + 3\,I + Ph = Ph(OH)_3 + 3\,CH_3I.$$
Metanol — Yodometano (Yoduro de metilo)

Propiedades.—Tienen olor etéreo. Los clorados y bromados son estables á la luz difusa, pero los yodados se descomponen por la acción de dicho agente, dejando yodo libre. Por la acción del calor desprenden los ácidos clorhídrico y bromhídrico, según sean cloruros ó bromuros alcohólicos, y yodo si son yoduros. Arden con llama verdosa. Hervidos con una disolución alcohólica alcalina dan carburo etilénico, y si la disolución es acuosa y diluída producen alcohol, lo mismo que si el álcali está reemplazado por el óxido de plata húmedo:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl + KOH \text{ alcohólica} = ClK +$$
$$+ R\text{-}CH = CH_2 + H_2O$$
$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl + KOH \text{ acuosa} = ClK +$$
$$+ R\text{-}CH_2\text{-}CH_2.OH$$
$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl + AgOH = ClAg +$$
$$+ R\text{-}CH_2\text{-}CH_2.OH.$$

El hecho de producirse la primera reacción anterior en las circunstancias indicadas, ha sido lo bastante para que no fuesen considerados los derivados halogenados como éteres.

Clorometano.—CH_3Cl.—*Cloruro de metilo.*—Preparación.—Se forma por la acción del cloro sobre el metano, bajo la influencia de la luz solar. También se obtiene haciendo pasar una corriente de ácido clorhídrico seco por una mezcla de alcohol metílico y cloruro zíncico fundido y caliente á la temperatura de ebullición. Industrialmente se ha obtenido por la acción del calor sobre los residuos de la fabricación del alcohol procedente de la remolacha.

Propiedades.—Es un gas de olor agradable que se liquida á —22°, soluble en el agua y en el alcohol. El calor le des-

compone con desprendimiento de clorhídrico y carburos no saturados. Arde con llama fuliginosa de color verdoso. A 100° reacciona con las disoluciones acuosas de potasa, dando cloruro potásico y alcohol metílico:

$$CH_3Cl + KOH = ClK + \underset{\text{Metanol}}{CH_3.OH}$$

Esta reacción tiene gran importancia, pues permite realizar la síntesis del alcohol metílico (metanol) ó espíritu de madera.

El cloruro de metilo se usa para producir bajas temperaturas y como agente de síntesis. Con este cuerpo se sustituye en las moléculas orgánicas el hidrógeno por radicales metilos y se preparan anilinas. En medicina se usa como anestésico local.

Yodometano.—CH_3I.—*Yoduro de metilo.*—Se prepara tratando el alcohol metílico por el yodo y el fósforo rojo. Industrialmente se obtiene tratando el alcohol metílico por ácido clorhídrico y la disolución por yoduro potásico.

Es un líquido de olor agradable, hierve á 44°, de densidad 2, 15, insoluble en el agua y soluble en el alcohol. El cloro le descompone, poniendo el yodo en libertad. Tiene gran aplicación en los laboratorios para realizar la síntesis de muchos cuerpos.

El *cloroetano*, (CH_3-CH_2Cl), *cloruro de etilo*, se prepara por la acción del ácido clorhídrico sobre el alcohol ordinario, y mejor haciendo caer gota á gota ácido sulfúrico sobre una mezcla de alcohol y cloruro sódico. Es un líquido que hierve á 12,5°, de olor etéreo, poco soluble en agua y soluble en alcohol. Arde con llama verdosa y se emplea en terapéutica como anestésico local.

Yodoetano.—CH_3-CH_2I.—*Yoduro de etilo.*—Se obtiene por la acción del yodo y el fósforo sobre el alcohol concentrado.

El yoduro de etilo es líquido, de olor etéreo, densidad 1,97, hierve á 72°, muy poco soluble en agua y miscible en gran proporción con el alcohol y éter. En los laboratorios se emplea como agente de síntesis.

Los *derivados bihalogenados de los carburos saturados* pueden existir en dos formas isoméricas, según la distribución del elemento halógeno en la molécula orgánica. Las fórmulas generales son R-CHX-CHX-R′ y R-CHX_2, en donde el halógeno puede á su vez estar en carbono terciario y prima-

rio ó el total en secundario. Los primeros se preparan con arreglo á lo indicado para los derivados monohalogenados, pero partiendo de especies que posean dos funciones alcohólicas, una en cada uno de los carbonos donde se ha de fijar el elemento halógeno, y los segundos por la acción de los derivados halogenados del fósforo sobre los aldehidos ó acetonas respectivas.

Los *derivados trihalogenados de los carburos saturados* se pueden agrupar en tres series, cuyas fórmulas son:

$$R\text{--}CX_3,\ R\text{-}CHX\text{-}CX_2R'\ y\ RCHX\text{-}CHX\text{-}CHX\text{-}R',$$

pudiendo obtenerse las especies de estos dos últimos grupos, según lo indicado para los derivados bi y monohalogenados. Los de fórmula general $R\text{-}CX_3$ son los únicos diferentes y poco numerosos.

TRICLOROMETANO

Sinonimia. Cloroformo, formeno, metano triclorado.

Fórmula $CHCl_3$ Peso molecular = 119,358

Fué descubierto por Soubeyran y Liebig en 1831. Dumas fijó su composición.

Obtención.—Se prepara por la acción del hipoclorito cálcico con exceso de cal sobre el alcohol ordinario ó acetona. Su formación, entre otras teorías, está explicada, suponiendo que el hipoclorito cálcico actúa en primer término como oxidante, convirtiendo el alcohol en aldehido, y después como clorurante, transformando este último en cloral (aunque no directamente), el que con los álcalis da cloroformo y formiato cálcico.

En la práctica se toman 10 partes en peso de cloruro de cal, 3 de cal hidratada, 2 de alcohol y 60 ó 65 de agua, empezando por diluir en ésta los dos primeros productos; después se coloca la masa en un aparato destilatorio donde se añade el alcohol, y se calienta lo más rápidamente posible entre los 60 y 80°, formándose abundante espuma, con lo cual el cloroformo destila, aún retirando el fuego, que ya no se aplica hasta el final de la operación. El líquido destilado no es cloroformo puro, pues va acompañado de impurezas.

Para purificarlo se trata por una disolución de carbonato sódico: después se lava con agua, luego con ácido sulfúrico y agua, y por fin se destila y rectifica lentamente en presencia de una pequeña cantidad de carbonato sódico.

Propiedades.—Es un líquido movible, de olor penetrante y sabor dulce. Se solidifica á —70°, hierve á 60,8° y tiene por peso específico 1,496 á 12°. Es poco soluble en el agua, mucho en el alcohol y éter; constituye un disolvente de gran aplicación, por disolver gran número de substancias orgánicas y minerales. Por la acción del aire y de la luz se descompone poco á poco. Arde con dificultad, con llama verdosa en el borde. Por el calor se descompone en carbono, cloro y ácido clorhídrico. La respiración de sus vapores produce la anestesia general.

Reconocimiento.—Los envenenamientos por el cloroformo pueden ocurrir por inhalación ó por ingestión en las vías digestivas. Su investigación en tales casos se practica fundándose en la descomposición de dicho cuerpo á la temperatura del rojo, con desprendimiento de ácido clorhídrico, fácilmente caracterizable por el nitrato argéntico. Con naftol y una pequeña porción de hidrato potásico se produce en presencia del cloroformo, por la acción del calor, coloración azul. El alcohol favorece el fenómeno. Reduce el nitrato de plata amoniacal y el líquido Fehling.

Triyodometano.—CHI_3.—*Yodoformo.*—Se prepara añadiendo poco á poco yodo en una disolución de carbonato sódico hidratado ó de potasa hecha con agua (10 partes) y alcohol ordinario (1 parte). La reacción puede expresarse de este modo:

$$CH_3\text{-}CH_2.OH + 4I_2 + 6KOH = 5IK + \\ + 5H_2O + H\text{-}CO.OK + CHI_3.$$

El yodoformo es una substancia sólida, de olor penetrante; cristaliza en pequeñas pajitas amarillas, de peso específico igual á 2 y fusibles á 119°. Es casi insoluble en el agua y mucho en el alcohol y éter. Reduce el licor de Fehling. Se usa mucho en cirugía como antiséptico.

APLICACIONES AL ESTUDIO DE LOS CARBUROS DE HIDRÓGENO

Gas del alumbrado.—El verdadero descubrimiento del gas del alumbrado, reconocido como materia luminosa, se atribuye á Felipe Lebón.

La hulla, desde el punto de vista químico, puede ser considerada como una mezcla de carburos de hidrógeno, ricos en carbono y muy condensados. Este riquísimo combustible, cuando se calienta en vasos cerrados, da productos gaseosos, líquidos más ó menos volátiles y sólidos. Los primeros constituyen en su mayor parte el gas del alumbrado, los segundos la brea y aguas amoniacales y los terceros el cok, carbón de retortas, etc. Con 100 kilogramos de hulla ordinaria se obtienen por término medio 25 metros cúbicos de gas, 75 kilogramos de cok, 6 kilogramos de alquitrán y 6 kilogramos de agua amoniacal.

La descomposición de la hulla es débil á 450°, más rápida al rojo, siendo la temperatura más á propósito para que se verifique completamente la de 1.100°.

La destilación de la hulla se hace en retortas de barro refractario, semicilíndricas y bastante largas, las cuales se colocan por grupos en hornos calentados al efecto. Estos hornos son agrupados dos á dos por su parte posterior para evitar pérdidas de energía.

La influencia de la presión en las retortas es grandísima. No puede ser inferior á la atmosférica, porque las fugas que presentan las retortas originan la entrada de aire que quema una parte del gas producido. Hoy día se emplean extractores de gas que mantienen la presión próxima á la atmósferica; con el uso de estos aparatos aumenta el rendimiento gaseoso y el alquitrán, así como disminuye proporcionalmente el carbón de retortas.

Al salir de los extractores, y á veces antes, recorre el gas los aparatos de purificación física, llamados condensadores ó refrigerantes; después el gas penetra en torres rellenas de cok y revestidas de plomo, sobre las cuales se hace caer una lluvia de agua ligeramente acidulada con ácido sulfúrico, á fin de retener el amoníaco. Por la condensación anterior se purifica bastante el gas, pero va acompañado, sin embargo, de materias gaseosas que le comunican malas propiedades [1]. A

1 Estas substancias son el ácido sulfhidrico, el sulfuro de carbono y el gas carbónico. Este disminuye el poder iluminante y los dos primeros producen anhidrido sulfuroso por la combustión.

fin de separarlas en lo posible, se les hace pasar por la mezcla empleada por R. Laming, compuesta de serrín de madera, sulfato ferroso y cal, la que se coloca, después de peroxidada por la influencia del aire, en cajas sobre cañizos para facilitar su contacto con el gas. La cal absorbe el gas carbónico, y el óxido férrico, formado por oxidación, fija el sulfhídrico y el sulfuro de carbono, transformándose en sulfuro de hierro.

Purificado el gas, como ya se ha dicho, se recoge en gasómetros de campana de grandes dimensiones, según el gasto, y de allí, por medio de cañerías de hierro y plomo, se distribuye por los puntos en que ha de ser aprovechado ó consumido.

Petróleos.—*Estado natural.*—El petróleo es conocido desde tiempos muy remotos, pero el desarrollo de su industria y aplicaciones más importantes datan de épocas cercanas. Abunda mucho en la naturaleza; en bastante número de localidades viene á salir á flor de tierra, conociéndose actualmente depósitos de pétróleo en un crecido número de puntos.

Composición.—Varía considerablemente, según la mina de que procede. Los petróleos americanos se hallan formados principalmente por los carburos de la serie $C_n H_{2n+2}$, pertenecientes en su mayor parte á los términos de mayor magnitud molecular. Los gases que se desprenden del suelo inmediato á las minas se hallan constituídos por el metano, etano y propano. Los petróleos de Rusia contienen carburos etilénicos y cíclicos, son de color variable y algo fluorescentes. Varios son los productos que se extraen del petróleo, y entre ellos están la gasolina, nafta, bencina de petróleo, vaselina, parafina, etc.

Extracción.—El petróleo se extrae casi exclusivamente perforando el terreno con sondas que llegan á gran profundidad, y la refinación del producto extraído se hace en calderas á propósito, pertenecientes á distintos sistemas.

Aplicaciones.—El petróleo refinado se usa para el alumbrado. Los productos más ligeros (gasolina, nafta, ligroína) se emplean también con el mismo objeto. Asimismo se utiliza el petróleo para calentar las calderas de vapor, etc.

Betunes.—Con este nombre se designan las mezclas que se presentan formadas de materias combustibles, muy ricas en carbono é hidrógeno, pobres en oxígeno y que contienen

algo, aunque muy poco nitrógeno. Los betunes pueden considerarse como petróleos alterados por el azufre ó por el oxígeno del aire.

Según Boussingault, están constituídos por dos especies, el *pertoleno* líquido y el *asfalteno* sólido.

Las dos variedades principales se llaman *asfalto* ó *betún de Judea* y *betún blando* ó *brea mineral.* El primero es una materia resinosa, negra, sólida que funde cerca de los 100° y es poco soluble en el alcohol. El betún de la Trinidad sirve para formar el mástic asfáltico, el cual, mezclado con arena, da el producto usado para recubrir aceras, tejados, etc. El betún blando, de olor á brea y fácilmente licuable presenta numerosos usos, entre ellos la preparación de lacas que hacen impermeables las telas que se usan en las embarcaciones.

CAPÍTULO XXXIV

Funciones oxigenadas.—Función alcohólica

Definición, constitución, isomerías y división de los alcoholes.—Los alcoholes son compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno que poseen la propiedad de unirse á los ácidos, dando éteres con separación de agua, siendo la reacción reversible:

$$\text{Alcohol} + \text{ácido} \rightleftarrows \text{éter} + \text{agua.}$$

Pueden considerarse derivados por la sustitución del hidrógeno de los carburos por el radical oxhídrílico O H. Según esto, habrá monoalcoholes y polialcoholes. Si el carburo es saturado serán *saturados*, y en el caso contrario *no saturados*, pudiendo proceder de la sustitución del hidrógeno de un carburo *etilénico* ó de un *acetilénico*, y resultar alcoholes de función *etilénica* y *acetilénica*, respectivamente.

Las propiedades que un determinado grupo funcional imprime en la molécula orgánica, varían con el sitio en que se halle colocado, obteniéndose alcoholes *primarios*, *secundarios* y *terciarios*, sustituyendo por métodos químicos el hidrógeno de los carbonos primarios, secundarios y terciarios de los carburos por los radicales hidroxílicos. Las fórmulas generales son las siguientes:

$$C_n H_{2n+1}.OH \quad ; \quad C_n H_{2n-1}.OH \quad ; \quad C_n H_{2n-3}.OH$$

$$CH_2.OH\text{-}CH_2.OH \quad ; \quad CH_2.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH_2.OH$$

Glicol ó etanodiol — Glicerina ó propanotriol

$$CH_3\text{-}CH_2.OH \quad ; \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.OH \quad ; \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C.OH$$

Etanol ó alcohol etílico — Propanol-2 — Metil-2-propanol-2

Nomenclatura y estado natural de los alcoholes. —Con arreglo á la nomenclatura acordada en el Congreso de Ginebra, el nombre del carburo de donde procede el alcohol se termina en *ol*, indicando en los casos de isomería con un número el lugar ocupado por el oxhidrilo:

$$\overset{1}{C}H_3\text{-}\overset{2}{C}H.OH\text{-}\overset{3}{C}H_3.$$

Propanol-2

El alcohol metílico se encuentra en ciertas plantas; el etílico resulta en una porción de transformaciones que sufren algunas substancias azucaradas colocadas en diversas condiciones, creyéndose por algunos que se halla también en las aguas de las tormentas, y en general, tanto éste como sus homólogos superiores y los demás, resultan en muchos productos de fermentación y en la saponificación de los éteres.

Obtención de los monoalcoholes en general.—[1] *Modos de formación de los alcoholes primarios.*—1.° Tratando los aldehidos por el hidrógeno naciente:

$$\underset{\text{Etanal}}{CH_3\text{-}CHO} + H_2 = \underset{\text{Etanol}}{CH_3\text{-}CH_2.OH}.$$

2.° Sometiendo los cloruros de radicales ácidos á la acción del hidrógeno naciente:

$$CH_3\text{-}COCl + 2H_2 = ClH + CH_3\text{-}CH_2.OH.$$

Modos de formación de los alcoholes secundarios.—1.° Por hidrogenación de las acetonas:

$$\underset{\text{Propanona}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3} + H_2 = \underset{\text{Propanol-2}}{CH_3\text{-}CH.OH\text{-}CH_3}.$$

3.° Tratando las aminas por el ácido nitroso:

$$\underset{\text{Propilamina-2}}{C_3H_7.NH_2} + NO_2H = H_2O +$$

$$+ N_2 + C_3H_7.OH$$

Preparación de alcoholes terciarios.—El método más usado es el que consiste en hacer reaccionar un compuesto organo-

1 Un método muy general es el que consiste en hacer reaccionar los derivados halogenados de los carburos con el acetato de plata ó con el óxido húmedo de este mismo metal.

metálico del zinc con los cloruros de radicales ácidos. La reacción tiene lugar en las tres fases siguientes:

$$1.^{a}\quad 2\,CH_3\text{-}C\begin{cases}\!\!=\!\!O\\ Cl\end{cases} + Zn\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases} = Cl_2Zn\ +$$

Cloruro de acetilo (Etanoilo) — Zinc-metilo

$$+\ 2\,CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3.$$

Propanona

$$2.^{a}\quad CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + Zn\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases} =$$

$$= CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}} - O\text{-}Zn\text{-}CH_3.$$

$$3.^{a}\quad CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}} - O\text{-}Zn\text{-}CH_3 + HOH = CH_4\ +$$

$$+\ ZnO + CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}.OH$$

Metil-2-propanol-2

Propiedades generales y particulares de los alcoholes.—Los primeros términos son líquidos, excepto algún alcohol terciario con cadena lateral. El punto de ebullición varía con la forma de la cadena y con la categoría del alcohol, siendo lo general que el primario tenga un punto de ebullición más alto que el secundario, y éste más que el terciario. El punto de ebullición de los alcoholes desciende para un cierto número de átomos de carbono con el número de las cadenas laterales y con la longitud de las mismas.

Su propiedad fundamental es convertirse en éteres por la acción de los ácidos con separación de una molécula de agua:

$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3\text{-}CH_2.OH} +$$

$$+ \underset{\text{Etanoico (ácido acético)}}{CH_3\text{-}C\begin{cases}=O\\ OH\end{cases}} = \underset{\text{Etanoato de etilo (éter)}}{CH_3\text{-}C\begin{cases}=O\\ O\text{-}CH_2\text{-}CH_3\end{cases}} + H_2O.$$

Los derivados halogenados del fósforo actúan dando derivados halogenados correspondientes á los carburos saturados de donde proceden los alcoholes:

$$PhCl_5 + 4\,R\text{-}CH_2.OH = PhO\begin{cases}OH\\ OH\\ OH\end{cases} +$$

$$+ ClH + 4\,R\text{-}CH_2Cl.$$ [1]

Los agentes de deshidratación separan una molécula de agua procedente del oxhidrilo y de un átomo de hidrógeno del carbono de menos categoría más próximo, originando carburos etilénicos:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2.OH = H_2O + R\text{-}CH = CH_2.$$

También pueden resultar *éteres óxidos*. Conviene advertir que, el cloruro cálcico, en vez de deshidratar, cristaliza con los alcoholes, dando combinaciones bastante inestables.

Los anhidridos de ácidos orgánicos y los cloruros de sus radicales eterifican también la función alcohólica.

Entre otros medios empleados para distinguir la categoría de un alcohol está el que tiene por objeto medir *velocidades de eterificación* y los *límites* de la misma. El primer dato viene dado por la cantidad de alcohol eterificado por un ácido en una hora, operando con cantidades equimoleculares de ácido y alcohol y á la temperatura de 155°. Prolongando la operación se llega al límite en un tiempo variable con la temperatura.

El alcohol primario da por oxidación aldehído y ácido; el secundario acetona y dos ó más ácidos, y el terciario un ace-

1 Empleando el tricloruro de fósforo se forma ácido fosforoso, con lo cual queda probada la existencia del oxhidrilo en los alcoholes, como se prueba su existencia en el agua H-OH.

tona y un ácido primero, y después, los productos en que se desdobla la primera.

Metanol.—CH_3OH.—*Alcohol metílico*.—Preparación.—Sintéticamente se obtiene calentando el cloruro de metilo á la temperatura de 160° en tubos cerrados con agua y carbonato potásico ó potasa cáustica:

$$CH_3Cl + KOH = ClK + CH_3.OH.$$

Industrialmente se prepara por la destilación seca de la madera, la cual produce substancias gaseosas, líquidas y sólidas, de carácter ácido las unas y básico ó neutro las otras: entre los productos neutros se halla el alcohol metílico acompañado de carburos, acetona, etc. También se encuentra y extrae de las *vinazas* de remolacha.

Propiedades.—Es un líquido incoloro, movible, de olor agradable, que tiene una densidad á 0° igual á 0,84 y hierve á 60°. Se mezcla en todas proporciones con el agua, alcohol y éter. Disuelve las grasas y resinas. El calor le descompone, y al rojo se producen, como productos de descomposición, hidrógeno, formeno, eteno, etc. Arde con llama pálida dando agua y anhidrido carbónico. El oxígeno naciente lo transforma en ácido fórmico. Los metales alcalinos le descomponen con formación de los alcoholatos correspondientes.

En la industria se emplea para la fabricación de barnices y de aldehido fórmico.

ETANOL

Sinonimia. Alcohol etílico, espíritu de vino.

Fórmula CH_3-CH_2. OH

Historia y preparación.—Es conocido desde tiempos muy antiguos, habiendo sido estudiado por muchos químicos. La función alcohólica fué definida por Dumas y Boullay; su síntesis la realizó Berthelot. Esta puede verificarse por dos procedimientos; por la acción del ácido sulfúrico sobre el etileno y descomposición por el agua, á la temperatura de ebullición, del ácido sulfovínico formado, ó tratando el etano clorado, bromado ó yodado por el acetato argéntico ó el óxido de plata húmedo. Se prepara haciendo fermentar los líquidos azucarados. Las materias que más se usan son el maíz,

las melazas, residuos de la fabricación de la sacarosa, el arroz, la uva, etc.

Propiedades.—Es un líquido incoloro, de olor agradable y sabor ardiente; densidad 0,785 á 15°. A la presión ordinaria hierve á 78,5°, solidificándose á —130,5°; arde con llama pálida poco luminosa y absorbe la humedad atmosférica. Después del agua es el disolvente general más empleado, y se mezcla con ésta en todas proporciones. El hidrógeno naciente lo transforma en etano; el cloro le ataca vivamente; la acción prolongada de éste origina cloral; el bromo produce con el etanol varios compuestos; los metales alcalinos reaccionan con el alcohol ordinario, dando los alcoholatos correspondientes.

$$2\,CH_3\text{-}CH_2.OH + Na_2 = 2\,CH_3\text{-}CH_2.ONa + H_2.$$

Pueden aplicarse al etanol las propiedades generales ya estudiadas y las especiales de los alcoholes primarios.

Si se introduce en la economía en grandes cantidades, ocasiona graves trastornos que suelen propagarse por herencia. Inyectado en las venas, mata rápidamente.

Puede reconocerse porque, tratado con la mezcla crómica, se convierte en etanal de olor característico. Calentado en presencia del nitrato mercúrico lo reduce á mercurioso, cuya sal es fácilmente descompuesta por el ácido clorhídrico ó por el amoníaco.

Aplicaciones.—Se emplea en la fabricación de bebidas alcohólicas como disolvente, para calefacción, fuerza motriz, etc., y en los laboratorios para producir calor en lámparas á propósito. En medicina se usa en multitud de preparaciones.

Polialcoholes.—Los cuerpos de función alcohólica repetida recibieron en un principio nombres variables con el número de oxhidrilos que poseían en su molécula y siempre sin sujeción á regla alguna. A los dioles se les llamó *glicoles*, *glicerinas* á los trioles, *manitas* á los exoles, etc. Los métodos de preparación de los polialcoholes, así como muchas de sus propiedades, pueden referirse á lo indicado para los cuerpos de función sencilla.

Como especie de alguna importancia está la *glicerina ordinaria*, cuya fórmula es $CH_2.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH_2.OH$ (propanotriol). Se encuentra repartida en la naturaleza formando

éteres. Se obtiene aprovechando los residuos de la fabricación de bujías esteáricas. Es un cuerpo líquido de sabor dulce, delicuescente, hierve á 290° y es más denso que el agua. Los oxidantes transforman la glicerina en *glicerosa*, mezcla de cuerpos importante en la síntesis de los azúcares.

CAPÍTULO XXXV

Función aldehidica

Definición, constitución y nomenclatura de los aldehidos.—Es la segunda función oxigenada que vamos á estudiar. La fórmula general de los aldehidos es $R\text{-}C\begin{cases}=O\\-H,\end{cases}$ siendo R un resto carbonado monovalente cualquiera, y el grupo funcional está representado por el último átomo de carbono $-C\begin{cases}=O\\-H.\end{cases}$

La nomenclatura antigua consistía en designarles con la palabra genérica *aldehido* y la específica del ácido correspondiente; hoy, según lo acordado en el Congreso de Ginebra, corresponde á los aldehidos la terminación *al*. Así á los aldehidos, llamados antes *fórmico*, *acético*, *propiónico* y *butírico*, se les nombra con las palabras *metanal*, *etanal*, *propanal* y *butanal*, respectivamente.

Preparación.—Por la deshidrogenación de los alcoholes primarios, empleando como oxidantes la mezcla crómica ó el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico.

$$R\text{-}CH_2.OH + O = H_2O + \underset{\text{Aldehido}}{R\text{-}CHO}$$

Por el método de Piria se obtienen también los aldehidos. Consiste en someter á la destilación seca en retortas de vidrio verde una mezcla de la sal alcalino-térrea, cuyo ácido posea el mismo número de átomos de carbono que el aldehido que se trata de preparar, y formiato de la misma base. Entre los productos de la destilación está el aldehido. La reacción es:

$$\left.\begin{matrix} R\text{-}CO.O \\ R\text{-}CO.O \end{matrix}\right\rangle Ca + \left.\begin{matrix} H\text{-}CO.O \\ H\text{-}CO.O \end{matrix}\right\rangle Ca = 2\,CO_3Ca +$$

$$+ \; 2\,R\text{-}C.HO.$$

Otros procedimientos para obtener aldehidos, son el que consiste en tratar los derivados bihalogenados que tengan el elemento halogénico en el mismo carbono terminal, con óxido de plomo en presencia del agua, y el que en idénticas condiciones parte de los derivados monohalogenados de función etilénica, y cuyo elemento halogénico esté fijo en el átomo de carbono terminal que á la vez sostenga la función etilénica.

Propiedades generales.—El primer término de la serie es gaseoso, y líquidos y sólidos los demás. Son volátiles, de olor agradable, y poseen un punto de ebullición muy inferior al de los alcoholes correspondientes. Son más solubles en el agua que éstos, y la solubilidad disminuye conforme aumenta el número de átomos de carbono.

Con los agentes químicos verifican fenómenos de verdadera importancia. Sabemos que el hidrógeno naciente convierte los aldehidos en alcoholes, estando el líquido previamente acidificado por el ácido acético ú sulfúrico diluído. El oxígeno oxida los aldehidos, obteniéndose por adición ácidos monobásicos. El aire simplemente verifica esta transformación:

$$R\text{-}CHO + O = R\text{-}CO.OH.$$

Esto explica el que los aldehidos sean cuerpos extremadamente reductores, lo que se prueba bien con sólo tratarlos por nitrato de plata amoniacal ó por tartrato cúprico-potásico con exceso de potasa (reactivo Fehling). Dichas sales quedan reducidas: la primera, á plata libre de color negro, y la segunda á óxido cuproso rojo [1]. El cloro y el bromo, reemplazando al hidrógeno funcional, convierten los aldehidos en cloruros de radicales ácidos.

El amoníaco se une directamente á los aldehidos para formar aminas alcoholes en el mismo carbono. Son estas combinaciones amoniacales blancas, cristalinas, solubles en el agua

1 Para el plateado de espejos curvos se ha utilizado la primera reacción, empleando líquidos diluídos.

en general é insolubles en el éter. Se les ha llamado *aldehidatos de amoníaco*, y fácilmente regeneran el aldehido de donde proceden.

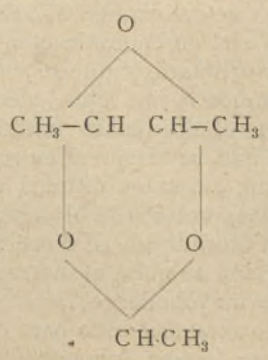
Los cloruros de fósforo, reaccionando sobre los aldehidos dan, como se dijo, derivados bihalogenados en el mismo carbono. Los bisulfitos alcalinos (sulfitos ácidos) producen, en contacto de los aldehidos, productos de adición (aldehidos bisulfíticos) cristalizables y desdoblables fácilmente en presencia del ácido sulfúrico ó del carbonato sódico, lo cual permite purificar los aldehidos, separándolos de las substancias que les acompañan.

Los aldehidos presentan la notable propiedad de condensarse de tres maneras distintas, dando lugar á tres fenómenos también diferentes. Cuando los aldehidos se encuentran en presencia de pequeñas dosis de ácido clorhídrico, agua de cal ó de barita, la unión de las moléculas del aldehido se verifica por los átomos de carbono, resultando cuerpos que poseen á la vez la función alcohólica y la aldehídica (azúcares). El fenómeno se llama *aldolización:*

$$CH_3\text{-}CHO + CH_3\text{-}CHO = CH_3\text{-}CH.OH\text{-}CH_2\text{-}CHO.$$

(Aldol, aldehido-alcohol)

Cuando los aldehidos conservan impurezas (trazas de ácido clorhídrico ó de cloruro de zinc) se polimerizan, uniéndose generalmente sus moléculas por el oxígeno, por lo que la soldadura no es muy sólida, pues fácilmente vuelven á desdoblarse. La fórmula del trímero procedente del aldehído ordinario es:



La última forma de condensación de los aldehidos se veri-

fica por deshidratación en presencia de pequeñas porciones de cloruro de zinc. Tratándose del aldehido ordinario, se supone que primeramente se obtiene el aldol y más tarde agua y un aldehido de función etilénica (aldehido crotónico). Este fenómeno se denomina *crotonización.*

Metanal.—H-C H O.—*Aldehido fórmico, aldehido metílico, formol.*—Se obtiene por la oxidación del alcohol metílico; pero, así formado, se combina fácilmente con el alcohol que se halla en exceso, para dar *metilal.* Por destilación del formiato de calcio puede también obtenerse en cierta cantidad.

Es un líquido que hierve á —21°, de olor penetrante, que produce irritación en los ojos y en las mucosas y es poco estable cuando está puro. Es el antiséptico más potente que se conoce. Algunos microorganismos que viven en el cloruro mercúrico no pueden existir en el metanal. Una disolución de aldehido fórmico que contenga $\frac{1}{50.000}$ de este cuerpo se puede considerar esterilizada.

Etanal.—CH_3-C H O.—*Aldehido ordinario, aldehido etílico, aldehido acético.*—Preparación.—Se obtiene por la oxidación del alcohol mediante el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico, ó por el dicromato potásico, el ácido sulfúrico y el agua. Puesto el dicromato en un matraz unido á un refrigerante de reflujo, se añade la mezcla de ácido sulfúrico concentrado (160 grs.), agua (400 c. c.) y alcohol (120 grs.). Esta mezcla se echa fría poco á poco por el tubo de seguridad en el matraz que luego se calienta en baño maría; el refrigerante Liebig inclinado está en comunicación con unas probetas que contienen éter ordinario y que se enfrían rodeándolas de hielo. Cuando la mezcla de agua, alcohol y ácido se pone en contacto con el dicromato potásico, comienza la reacción. Los vapores que se desprenden son una mezcla de aldehido, agua y alcohol; estos dos últimos cuerpos se condensan en el refrigerante, volviendo al matraz, y el aldehido pasa á las probetas con éter, donde se disuelve.

Terminada la reacción se quita el matraz y el refrigerante, enlazando, mediante un tubo largo, la primera probeta con un aparato productor de amoníaco seco para que pase este gas por el éter enfriado y se formen los cristales de *aldehidato amónico.* Estos se desecan entre papeles de filtro y después se calientan en un matraz con ácido sulfúrico diluído, con lo

cual desprenden aldehido puro que, por medio del agua helada, puede condensarse.

PROPIEDADES.—El aldehido ordinario es un líquido incoloro, de olor especial, de peso específico 0,805 á 0°, funde á —120,6° y hierve á 21°. Es muy soluble en el agua, alcohol y éter. En contacto del aire se oxida fácilmente, dando ácido acético. Los álcalis en disolución acuosa y en caliente producen en presencia del aldehido coloración parda. Se polimeriza con facilidad en contacto del ácido sulfúrico ó del cloruro de zinc, convirtiéndose en *paraldehido* ó en *metaldehido*, según á la temperatura que se opere. Calentado suavemente el aldehido en contacto del nitrato argéntico amoniacal, se forma un espejo de plata metálica en las paredes del tubo de ensayo donde se practica la reacción.

Tricloroetanal.—CCl_3-CHO.—*Aldehido triclorado, cloral.*—PREPARACIÓN.—Se prepara este cuerpo haciendo pasar en frío una corriente de cloro seco sobre el alcohol absoluto (la industria lo emplea de 95 á 98°). A medida que la absorción del cloro se realiza, se eleva poco á poco la temperatura hasta la ebullición de la mezcla. El alcohol se coloca en recipientes de cristal, unidos á una serie de aparatos de reflujo. Cuando la operación ha terminado, se destila el producto resultante con ácido sulfúrico concentrado; el cloral anhidro destilado se rectifica con carbonato cálcico.

PROPIEDADES.—Es un líquido que hierve á 97,7° y tiene por densidad 1,54 á 7°. Es muy soluble en el agua que, empleada en cantidad determinada, produce el hidrato de cloral con desprendimiento de calor. Este puede cristalizar en cristales monoclínicos, fusibles á 57°. Si se les destila con ácido sulfúrico, regeneran el cloral anhidro. El hidrato diferénciase del cloral en que no devuelve el color á la fuschina, tratada por el gas sulfuroso [1]. El hidrato de cloral se emplea en medicina como hipnótico y anticonvulsivo.

El cloral, por su función aldehídica, posee las reacciones de los aldehidos.

Entre los *aldehidos de función etilénica* está el *propenal* ($CH_2 = CH$-CHO), *acroleína ó aldehido alílico*, que se prepara deshidratando la glicerina por medio del bisulfato potásico. Es líquido, de olor irritante, corrosivo, destruye las mucosas; se disuelve en el agua y en los disolventes neutros.

1 Si se añade una pequeña cantidad de aldehido á una disolución acuosa de fuschina decolorada previamente con gas sulfuroso ó un bisulfito, aparece coloración rojo-violácea. Sabida la diferente constitución del hidrato de cloral y del aldehidro triclorado se comprende que esta reacción puede ser diferencial.

Hierve á 52° y se resinifica con facilidad. Por la función etilénica que posee puede dar reacciones de adición.

ACETONAS Ó KETONAS

Los cuerpos incluídos en la función cetónica proceden de la primera fase de la oxidación de los alcoholes secundarios. La fórmula general de las ketonas es R-C O-R′, en la que R y R′ deben ser por lo menos radicales metilos, y el grupo funcional cetónico el C O.

El Congreso de Ginebra acordó simplificar las reglas antiguas de nomenclatura, dando la terminación *ona* al carburo correspondiente é indicando el lugar del grupo funcional.

$$\underset{\text{Propanona}}{C\,H_3\text{-}C\,O\text{-}C\,H_3} \quad ; \quad \underset{\text{Butanona-2}}{\overset{1}{C}\,H_3\text{-}\overset{2}{C}\,O\text{-}\overset{3}{C}\,H_2\text{-}\overset{4}{C}\,H_3}$$

Las acetonas se dividen en *simétricas* y *no simétricas*. Las primeras tienen unidos al carbonilo restos distintos del metilo, y si son iguales entre sí se llaman *propiamente simétricas*. Son no simétricas si dichos restos son iguales al metilo los dos ó uno de ellos. Esta división es trascendental al presentar las ketonas de uno y otro grupo caracteres propios.

Preparación.—1.° Por el método de Boutleroff, empleado para preparar alcoholes terciarios.

2.° Por oxidación de los alcoholes secundarios.

3.° Tratando los cloruros de radicales ácidos por el cloruro férrico anhidro, mediante la acción del calor.

4.° Por la destilación seca de las sales cálcicas ó báricas de ácidos orgánicos monobásicos y distintos del ácido fórmico:

$$\underset{\text{Etanoato cálcico}}{(C\,H_3\text{-}C\,O.\,O)_2\,Ca} = C\,O_3\,Ca + \underset{\text{Propanona}}{C\,H_3\text{-}C\,O\text{-}C\,H_3}.$$

Propiedades.—Las acetonas son líquidas hasta el término 10, solubles en agua y en los demás disolventes. El punto de ebullición es inferior al del alcohol correspondiente y superior al del aldehido del mismo número de átomos de carbono. Presentan algunas propiedades semejantes á las de los aldehidos. El hidrógeno naciente las transforma en alcoholes secundarios y pinaconas. Los elementos halógenos producen derivados de sustitución, fijándose en los carbonos in-

mediatos al grupo C O. Los derivados halogenados del fósforo determinan derivados bihalogenados en el mismo carbono (secundarios). El oxígeno procedente de los agentes de oxidación transforma las acetonas en dos ácidos, según Popoff y en cuatro según Wagner, siendo la acetona disimétrica, según que el resto C O se una al grupo carbonado más pobre en carbono ó indistintamente á los dos. El bisulfito sódico reacciona con las acetonas *no simétricas* solamente, no haciéndolo con aquellas que tienen el grupo cetónico entre restos distintos del metilo. La disolución de fuschina, tratada por el gas sulfuroso, no adquiere su color por la acción de estos cuerpos.

Propanona.— $C H_3$-CO-$C H_3$.— *Acetona ordinaria.*— *Preparación.*—Se produce en la destilación seca de gran número de substancias orgánicas y en especial de la madera, entre cuyos productos se halla en gran proporción, acompañada de alcohol metílico, y de donde la industria la extrae.

En los laboratorios se obtiene por la descomposición pirogenada del acetato cálcico, bárico ó plúmbico:

$$(C H_3\text{-}C O. O)_2 Ca = C O_3 Ca + C H_3\text{-}C O\text{-}C H_3.$$

Propiedades.—Es un líquido de olor agradable, soluble en el agua y más ligero que ésta; hierve á 56,3°. El hidrógeno da alcohol secundario. Con el agua, alcohol y éter se une en todas proporciones. Arde con llama luminosa y es disolvente de las grasas y resinas. Los yoduros alcalinos en presencia de hipocloritos dan sucesivamente con la acetona un derivado mono, di y triyodado, que se transforma después por la influencia de los álcalis en acetato y yodoformo. La disolución de acetona, tratada por otra reciente de nitroprusiato sódico y exceso de sosa cáustica, produce coloración rojiza, que se vuelve amarilla al poco tiempo ó violeta rojiza, acidulando con ácido acético.

ALDEHIDOS Y ACETONAS DE FUNCIÓN ALCOHÓLICA

En este grupo se han comprendido los azúcares, caracterizados en antiguos tiempos porque tenían sabor dulce. Los verdaderos azúcares son cuerpos que presentan en sus respectivas moléculas uno ó varios grupos alcohólicos y una función aldehídica ó ketónica, ó bien funciones derivadas inmediata-

mente de éstas con eliminación de agua. Para el estudio de los azúcares vamos á mencionar especies de los grupos siguientes:

1.° Cuerpos que poseen una ó varias funciones alcohólicas y una por lo menos aldehídica ó ketónica, llamados *azúcares sencillos* ó *monosacáridos* (glucosas).

2.° Cuerpos que tienen funciones alcohólicas y las resultantes de la acción de los grupos aldehídicos ó cetónicos con el oxhidrilo alcohólico. Son verdaderos acetales y se han llamado *azúcares compuestos*, *polisacáridos* ó *glucósidos* (sacarosas).

GLUCOSA

Sinonimia. Dextrosa, azúcar de uva.

Fórmula $CH_2.OH-(CH.OH)_4-CHO$

Estado natural.—Se halla en muchas plantas y en gran cantidad en el zumo de las uvas, en todos los frutos azucarados, en la miel y en la orina de los diabéticos.

Preparación.—Se obtiene de ordinario por hidratación de las féculas (de trigo, patata, etc.), las cuales se someten á la acción de los hidratantes que las convierten en glucosa, pasando antes por una especie de estado isomérico llamado dextrina.

En la industria se prepara tomando 65 kgs. de ácido sulfúrico diluído en 10 m. c. de agua y una papilla formada por 3.500 kgs. de fécula y agua. Se calienta la masa y se hacen los ensayos referentes á la existencia del almidón. Cuando haya desaparecido esta materia, se neutraliza con creta el ácido sulfúrico. La mayor parte del yeso se precipita por la concentración necesaria para llegar al jarabe de glucosa. Si se concentra hasta los 32° Beaumé, puede obtenerse la glucosa granulada y operando en el vacío la cristalizada.

Propiedades.—Es un cuerpo sólido, cristalino, con una molécula de agua, menos soluble en este líquido que la sacarosa y soluble en el alcohol, en el cual cristaliza anhidra. Sus disoluciones son dextrogiras, por lo que se le llama también dextrosa. A 100° pierde el agua de cristalización; funde á 146° y calentada á más de 100° se forma un anhidrido llamado *glucosana*. El hidrógeno naciente la transforma en

sorbita; los oxidantes débiles en ácido glucónico; la potasa la convierte en dos ácidos mal conocidos, el *glúcico* y *melásico*. Sus sales alcalinas poseen color amarillo en frío y rojo en caliente. Presenta la glucosa propiedades reductoras muy enérgicas. Se combina con las bases formando glucosatos.

Puede reconocerse con gran número de reactivos; de ellos citaremos los siguientes: no se ennegrece tratada por el ácido sulfúrico concentrado y en frío; en caliente toma coloración amarillenta. Las disoluciones de potasa ó sosa cáustica adquieren color amarillo por la acción del calor, que puede llegar á pardo. Reduce el líquido Fehling [1].

Fructosa.—$CH_2.OH-(CH.OH)_3-CO-CH_2.OH$.—*Levulosa, azúcar de frutos.—Estado natural.*—Es producto constante en todos los frutos azucarados; también existe en la miel. Se forma por la acción de los ácidos diluídos ó de los fermentos sobre la sacarosa. Por hidratación se convierte esta última en una molécula de glucosa y otra de fructosa, llamándose á esta mezcla *azúcar invertido.*

Preparación.—Se obtiene del azúcar invertido, miel ó de la hidratación de la inulina. En el primer caso se hace una lechada de cal y se mezcla con el azúcar invertido enfriando á la temperatura de —1° á —3°, con lo cual se deposita una masa de glucosato y fructosato de cal que se recoge y prensa. El último compuesto se lava y trata por ácido oxálico; se filtra el líquido, y por concentración en el vacío cristaliza la fructosa.

Propiedades.—Es sólida, soluble en el agua, muy delicuescente y de sabor dulce. Fermenta antes que la glucosa. En presencia del bromo y el carbonato potásico da ácido oxálico y glicólico con depósito de bromoformo. Es levogira.

SACAROSA

Sinonimia. Azúcar de caña ó de remolacha.

Fórmula $C_{12}H_{22}O_{11}$

Estado natural.—Existe en gran cantidad en la caña de azúcar, en la remolacha, etc., y en muchos frutos. Es el azúcar común. La preparación partiendo de la caña y de la

1 Tartrato sódico cúprico ó potásico cúprico con exceso de sosa ó potasa.

remolacha constituye una industria muy importante, de la que nos ocuparemos más adelante.

Propiedades.—Se presenta en prismas clinorómbicos hemihédricos (fig. 87). Tiene de densidad 1,606. Es soluble en el agua é insoluble en el alcohol absoluto y en el éter. Funde á 160° y por enfriamiento se convierte en una masa vítrea. Si se mantiene la temperatura á 160° se forma glucosa y *levulosana*. El llamado caramelo de los químicos es una masa amarga que se obtiene á más de 170°; á un calor todavía mayor resulta el carbón de azúcar. La sacarosa es dextrogira. No reduce el líquido Fehling ni fermenta directamente. El ácido sulfúrico concentrado la destruye carbonizándola. Con el ácido nítrico forma gran número de productos. Tratada por una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico, se produce la nitrosacarosa, compuesto explosivo. Se combina con los álcalis y da sacaratos. La investigación de este cuerpo se practica por desdoblamiento en las dos glucosas anteriores.

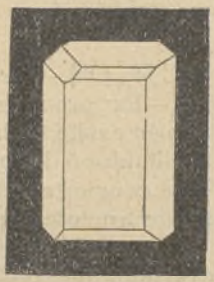


Fig. 87

Lactosa.—$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.—*Azúcar de leche.*—Existe en la leche de algunos animales y en la orina de ciertos organismos enfermos. Para obtenerla se deja la leche en reposo durante algún tiempo, con el fin de separar la manteca que se forma en la superficie. Después se trata por el ácido acético en caliente y se filtra. Neutralizado el líquido por la creta aparecen, previa filtración y concentración, cristales con una molécula de agua. Es menos dulce que la sacarosa y poco soluble en el agua, siendo insoluble en el alcohol y éter. Funde á 203,5° y á 130° pierde su agua de cristalización. Es dextrogira. No fermenta directamente con las levaduras; reduce el licor de Fehling y el nitrato argéntico amoniacal.

Hidratos de carbono ó polisacáridos distintos de los azúcares.—Inulina $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$.—Se encuentra en forma de pequeños granos en los tubérculos de la dalia y en otras plantas. Es la inulina blanca, soluble en el agua hirviendo; el calor la descompone hacia los 190°. La disolución amoniacal de óxido de cobre la disuelve. Es levogira.

Dextrinas.—Es muy difícil establecer con exactitud la fórmula de estos compuestos. Se designa con este nombre á

los productos isoméricos obtenidos partiendo del almidón bajo la influencia del calor, de los ácidos ó de un fermento.

Son sólidas, de color ligeramente amarillento, solubles en el agua é insolubles en el alcohol. Los ácidos diluídos las transforman en glucosa y sus disoluciones acuosas son dextrogiras. Con el yodo dan coloración rojo-violácea. Se hace uso de ellas para reemplazar á la goma arábiga que es mucho más cara.

Gomas.—Con este nombre se designan algunas substancias naturales, de las que la mejor conocida es la *goma arábiga.* Son las gomas hidratos de carbono sólidos, solubles en el agua. Por algunas propiedades físicas parécense á las resinas. Son insolubles en el alcohol; precipitan por el acetato de plomo y son levogiras.

Glicógeno $(C_6 H_{10} O_5)_n$.—Procede del organismo animal y se halla en el hígado. Se extrae de los hígados frescos. Es muy soluble en el agua caliente é insoluble en el alcohol y el éter. Es dextrogiro. El yodo le colora de rojo violáceo.

Almidón $(C_6 H_{10} O_5)_n$.—Constituye la materia amilácea de varias plantas, y recibe el nombre de *fécula* si procede de tubérculos como la patata. En este sentido se admite el almidón como una mezcla de cuerpos amiláceos, azúcar, amidas, materias grasas, etc., por lo cual no puede tener fórmula química. No obstante, la composición elemental de la substancia amilácea corresponde á la fórmula general antes citada.

Se le obtiene de la patata, trigo, maíz, etc.

Es un polvo blanco, lustroso, incristalizable, insoluble en agua fría y en alcohol, y que calentado en contacto del primer líquido se hincha considerablemente, dando una masa fluída viscosa, que es el *engrudo de almidón.* Bajo la influencia de los agentes de hidratación se produce dextrina, maltosa y finalmente glucosa, si la temperatura es suficiente. El ácido nítrico concentrado le transforma en ácido oxálico. El yodo produce con el engrudo de almidón un cuerpo de color azul intenso, que lo pierde por el calor y lo recupera cuando se enfría. No reduce el reactivo Fehling.

El almidón tiene muchas aplicaciones: empléase, entre otras, para el encolado y el apresto en la industria linera y algodonera, para preparar la dextrina, el azúcar y el jarabe de fécula, etc.

Celulosa $(C_6 H_{10} O_5)_n$.—Esta substancia forma las paredes de las células vegetales. El hilo, algodón y papel son celulosa casi pura. Tratado el algodón á un suave calor con disoluciones acuosas diluídas de potasa cáustica, sometiéndolo

después de lavado á la acción de los ácidos fluorhídrico ó clorhídrico diluídos para eliminar los compuestos minerales, y practicando, finalmente, la loción del producto con agua, alcohol y éter, se obtiene la celulosa pura.

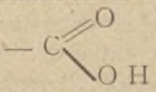
Es una substancia blanca que resiste bastante la acción de los ácidos y álcalis diluídos, amorfo é insoluble en todos los disolventes ordinarios. Sus disolventes son el cloruro de zinc, más ácido clorhídrico, y el reactivo de Schweitzer[1]. El ácido sulfúrico concentrado la disuelve; añadiendo agua á esta disolución y por la acción del calor se convierte primero en dextrina y luego en glucosa. Tratado con ácido nítrico concentrado ó con la mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico, se producen varios éteres que se consideran formados por la sustitución de uno, dos, tres, etc., átomos de hidrógeno por otros tantos grupos NO_2 (nitrilo). A las diversas celulosas nitradas se les asigna los nombres de *piroxilina*, *algodón para colodión* ó *algodón pólvora*. Si se aproxima este último cuerpo á una llama arde con gran rapidez, y por la influencia de los fulminantes ó del choque estalla con gran explosión. Con la nitroglicerina constituye una dinamita de base activa y forma parte de la pólvora sin humo.

Una mezcla íntima de algodón pólvora y alcanfor se conoce con el nombre de *celuloide*, cuerpo que puede moldearse y adquirir toda clase de formas. El algodón pólvora se usa como primera materia para la fabricación de la seda artificial.

1 Hidrato cúprico disuelto en amoníaco.

CAPÍTULO XXXVI

Función ácida

Definición, división y nomenclatura.—El grupo funcional de los ácidos es el *carboxilo*  $-\mathrm{C}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup\mathrm{O}\\ \diagdown\mathrm{O\,H}\end{matrix}$ [1]. Permiten éstos en el origen de las sales sustituir el hidrógeno oxhidrílico por metal, y todo el oxhidrilo por los halógenos para formar cloruros, bromuros y yoduros de radicales ácidos. Las isomerías de los ácidos se corresponden con las de los alcoholes primarios y aldehidos, para una misma cadena carbonada.

Los ácidos pueden ser monobásicos, bibásicos, etc., según tengan uno, dos, etc., carboxilos en sus respectivas moléculas, y también de función mixta.

La nomenclatura moderna usa para estos cuerpos la palabra específica del carburo de donde procede el ácido terminado en *oico*, con lo cual se expresa la naturaleza y constitución de la cadena y además la función ácida.

ACIDOS MONOBÁSICOS

Preparación.—1.° Por oxidación de los alcoholes primarios ó de los aldehidos, empleando como oxidante la mezcla crómica:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2.OH + O_2 = CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO.OH + H_2O$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHO + O = CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO.OH.$$

2.° Por la acción del anhidrido carbónico á gran presión sobre los derivados sodados ó potasiados de los carburos saturados:

---

[1] La palabra *ácido* viene de *acetum*, nombre latino del vinagre, en razón á la semejanza del sabor de este producto con el de los ácidos.

$$CH_3\text{-}CH_2K + CO_2 = CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO.OK.$$

3.° De los ácidos llamados *malónicos* [1], sometidos á la acción del calor, se desprende gas carbónico, quedando un ácido de un átomo de carbono menos.

4.° Por hidratación de los nitrilos y de las amidas:

$$C_nH_{2n+1}\text{-}C \equiv N + 2H_2O = C_nH_{2n+1}\text{-}CO.ONH_4$$

$$CH_3\text{-}CO.NH_2 + KOH = NH_3 + CH_3\text{-}CO.OK.$$

5.° Por la saponificación de los éteres sales.

Finalmente, como los ácidos orgánicos existen en la naturaleza, muchos se extraen de las substancias que los presentan, sin necesidad de tener que obtenerlos por los métodos antes expuestos. He aquí las operaciones que pueden ser aplicadas en muchos casos para la extracción de un ácido orgánico:

El ácido puede ser:

A. Volátil. Sepárase por sublimación.

B. Fijo. a) *Soluble en el agua.* a') Conviértese el ácido en sal de calcio ó de bario, y se descompone el cuerpo resultante por el ácido sulfúrico, que deja el ácido orgánico libre. b') Conviértese en sal de plomo y se precipita este metal por el ácido sulfhídrico. b) *Insoluble en el agua.* a') Conviértese el ácido en sal de calcio y se precipita por el ácido clorhídrico, que forma cloruro cálcico soluble. b') Conviértese en sal alcalina y se precipita por el ácido sulfúrico ó por el clorhídrico.

Propiedades.—Los términos primero y segundo de la serie, estando anhidros, son sólidos á 0°; hasta el término octavo son líquidos y los demás sólidos. La tendencia que presentan los ácidos á permanecer en este último estado, cristalino á veces, indica que son cuerpos bastante estables. Funden con facilidad y tienen un punto de ebullición 40 ó 50° más alto que los alcoholes correspondientes. Tienen olor especial, generalmente fuerte, que pierden poco á poco á medida que la cadena presenta mayor número de átomos de carbono. Con el agua forman hidratos; los primeros términos se disuelven en ella y los demás en los disolventes neutros. Son, en general, buenos conductores del calor y de la electricidad.

[1] Acidos polibásicos no normales en casi todos los casos que tienen un carbóxido en la cadena larga y otro en una lateral, separado del anterior por un átomo de carbono.

Los ácidos enrojecen la tintura azul de tornasol, y con los álcalis y carbonatos dan sales. Su propiedad característica es la de formar éteres sales ó éteres con los alcoholes. Los ácidos monobásicos se hidrogenan muy lentamente por la acción directa del hidrógeno; el ácido yodhídrico en las condiciones ya conocidas, los transforma mucho mejor en carburos saturados. El cloro y el bromo sustituyen en caliente al hidrógeno del carbono próximo al carboxilo, verificándose con mayor facilidad la reacción por la presencia de los rayos solares ó del azufre; el yodo actúa peor. Los clorurantes, como el pentacloruro de fósforo, reemplazan al hidroxilo funcional, produciéndose cloruros de radicales ácidos:

$$\underset{\text{Acido acético}}{CH_3\text{-}CO.OH} + PhCl_5 = ClH + PhOCl_3 + \underset{\text{Cloruro de acetilo}}{CH_3\text{-}CO.Cl.}$$

Interviniendo el oxicloruro de fósforo reaccionan tres moléculas de ácido:

$$3\,CH_3\text{-}CO.OH + PhOCl_3 = PhO_4H_3 + 3\,CH_3\text{-}CO.Cl.$$

Los cuerpos oxidantes tardan á ejercer su acción sobre los ácidos, pero una vez que empieza, sus moléculas quedan destruídas. Algunos metales son atacados por los ácidos; las sales formadas se descomponen por la acción del fuego, dando diferentes productos (véanse las obtenciones del formeno, aldehidos, acetonas, etc.).

Metanoico.—H-C O. O H.—*Acido fórmico.*—Se halla en las hormigas rojas, en las ortigas, en la sangre y en el sudor humano.

Preparación.—La formación por síntesis la hizo Berthelot por la combinación del óxido de carbono con la sosa cáustica calentando á 100° durante muchas horas. Ordinariamente se le prepara por descomposición del ácido oxálico en presencia de la glicerina hasta que cese el desprendimiento de anhidrido carbónico; luego se añade agua al líquido y se destila:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} = CO_2 + H\text{-}CO.OH.$$

Etanodioico
(ácido oxálico)

El ácido destilado se satura con carbonato de plomo y el formiato ó metanoato resultante, una vez seco, se descompone por una corriente de gas sulfhídrico

$$\left.\begin{matrix} H\text{-}CO.O \\ H\text{-}CO.O \end{matrix}\right\rangle Pb + SH_2 = 2\,H\text{-}CO.OH + SPb.$$

Propiedades.—Es un líquido incoloro, de olor irritante, densidad 1,22, hierve á 100°, funde á 8,6° y cristaliza á 3°. Es un agente reductor enérgico. Reduce las sales de plata y mercurio. El ácido sulfúrico concentrado y en caliente destruye su molécula con desprendimiento de óxido de carbono.

Formiatos.—Son sales derivadas del ácido fórmico. Los formiatos alcalinos en disolución concentrada precipitan con el nitrato argéntico. El nitrato mercurioso produce precipitado blanco que se hace gris á causa del mercurio que queda libre. Calentados con cloruro mercúrico, precipítase cloruro mercurioso. Con el cloruro férrico se obtiene coloración roja.

ETANOICO

Sinonimia. Acido acético.

Fórmula $CH_3\text{-}CO.OH$

Es conocido desde los tiempos más antiguos, siendo Berzelius el que estableció su composición.

Obtención.—Puede obtenerse merced á un gran número de circunstancias, entre ellas cuando se hace actuar el ácido sulfúrico sobre el acetato sódico; por oxidación del alcohol ordinario; por oxidación del acetileno en presencia del agua y también al estado de sal potásica por la acción del anhidrido carbónico sobre un derivado alcalino del formeno:

$$CO_2 + CH_3K = CH_3\text{-}CO.OK.$$

En la actualidad se produce industrialmente por la fermentación ácida del alcohol ordinario ó por destilación de la madera.

Propiedades.—El ácido acético anhidro es un líquido incoloro, de olor fuerte; densidad 1,052, hierve á 118° y por enfriamiento da una masa cristalina que funde á 16°,6. Es soluble en el agua, alcohol y éter en todas proporciones. Su vapor arde con llama azulada, dando al rojo sombra, como productos más abundantes, metano y acetona. Se transforma en ácido oxálico por la acción del permanganato potásico en disolución alcalina. Los cloruros de fósforo le atacan convirtiéndole en cloruro de acetilo.

El ácido acético es un producto industrial muy importante. Sus sales tienen aplicación en medicina.

Acetatos.—Son las sales que se derivan del ácido acético. Son, por lo general, solubles en el agua y el alcohol. Calentados los alcalino-térreos producen acetona, y los alcalinos en presencia de un exceso de álcali dan metano. Las sales del ácido acético se preparan por disolución en él de los óxidos metálicos ó carbonatos correspondientes y también por doble descomposición.

Pueden distinguirse por las reacciones siguientes: con el nitrato de plata dan acetato de plata cristalino, soluble en el agua caliente. El nitrato mercurioso produce un precipitado en escamas cristalinas de acetato mercurioso, poco soluble en agua fría. Con el cloruro mercúrico y en caliente no se obtiene precipitado de protocloruro. Calentados con ácido sulfúrico y alcohol dan un cuerpo de olor agradable (éter acético).

Acido oleico.—C_{17} H_{33}-C O. O H.—Es un ácido de función etilénica. Forma parte de las grasas y constituye casi por completo, en forma de oleína, el aceite de oliva. Se obtiene en grandes cantidades como producto secundario de la fabricación del ácido esteárico, del cual puede separarse haciendo actuar la prensa hidráulica sobre la mezcla de ácidos que lo contenga. Para obtenerlo puro se somete el ácido del comercio á baja temperatura durante algún tiempo; parte de los ácidos esteárico y margárico que contiene se depositan, y el oléico, transformado en oleato de potasio, se descompone por el cloruro de bario. El oleato de bario se purifica por cristalizaciones sucesivas en el alcohol y se descompone por un ácido.

Solidificado funde á 14°, siendo su densidad 0,808 á 19°.

Los hidrogenantes le convierten en ácido esteárico. El ácido sulfúrico lo disuelve. Absorbe rápidamente el oxígeno. Con la potasa se transforma en una mezcla de palmitato y acetato de potasio. Se emplea para fabricar jabón.

Acido láctico.—CH_3-CH.OH-CO.OH.—*Propanoloico-2. Ácido oxipropiónico.*—Es un ácido de función alcohólica. Existe en las formas de inactivo ó racémico, dextrogiro y levogiro. El ácido activo se presenta en el sudor. La especie racémica fué descubierta por Scheele en la leche agria. También se encuentra como producto de la fermentación del azúcar ordinario, glucosa, lactosa, etc.

Sintéticamente se obtiene oxidando el propanodiol ó calentando el cloro ó bromo-2-propanoico con los álcalis.

El ácido láctico ordinario se forma en mayores cantidades por la fermentación láctica que provoca en el azúcar de leche, glucosa, etc., ciertos fermentos vivos abundantes en el queso podrido. Mas como el ácido láctico concentrado los destruye, hay necesidad de agregar á la disolución de azúcar, creta, á fin de neutralizar el ácido libre que se va obteniendo. La descomposición de la glucosa por la acción del fermento se verifica del modo siguiente:

$$CH_2.OH\text{-}(CH.OH)^{\frac{3}{4}}\text{-}CHO = 2\,CH_3\text{-}CH.OH\text{-}CO.OH.$$

Al cabo de algún tiempo se diluye en agua la masa espesa obtenida, se hierve y deja cristalizar. Después se tratan los cristales con agua y ácido sulfúrico, se concentra el líquido y se separa el sulfato cálcico ó yeso formado. Para obtenerlo puro hay que destilar el acuoso á baja presión (1 m. m.).

Es un líquido siruposo que, cristalizado, funde á 18° y hierve bajo la presión de 12 m. m. á 120°. Calentado con ácido sulfúrico se obtiene óxido de carbono y etanal ó éste y ácido fórmico. Forma con las bases las sales llamadas *lactatos*, entre las que, como más importante, está el de zinc cristalizable en prismas con tres moléculas de agua.

ÁCIDOS POLIBÁSICOS

Aplicable á estas especies todo lo dicho al hablar de la función ácida en general, nos ocuparemos en este lugar, tan sólo, de aquellas especies que dentro del grupo tengan verdadero interés, bien posean la función que estudiamos ó acompañe á ésta otra de las anteriores.

ETANODIOICO

Sinonimia. Acido oxálico

Fórmula C O. O H-C O. O H

El ácido oxálico fué sintetizado por Berthelot. Es uno de los cuerpos más repartidos de la naturaleza; existe en el reino mineral (oxalatos cálcico y ferroso), en el vegetal (remolacha, acederas, etc.) y en el animal formando ciertos cálculos en la orina del hombre y de los carnívoros.

Obtención.—La síntesis se practica haciendo caer gota á gota una disolución de permanganato potásico, adicionada de potasa cáustica, en un frasco que contenga acetileno.

Se prepara por la oxidación de varios cuerpos orgánicos, como los azúcares, almidón, celulosa, etc. En el laboratorio se oxida el azúcar de caña con ácido nítrico y en la industria se parte del serrín de madera; mezclada esta última substancia con legías concentradas de potasa ó de sosa, se calienta la masa casi hasta sequedad en cilindros ó placas de palastro. Por oxidación, la celulosa se convierte en ácido oxálico y oxalato alcalino, el cual, separado por loción, después de privarle del exceso de álcali se transforma en sal de calcio y después en el ácido libre, mediante la influencia del ácido sulfúrico.

Propiedades.—Es un cuerpo sólido, cristalizable en prismas, con dos moléculas de agua, de las cuales pierde una á la temperatura de 100° y la otra á unos 150°. Es soluble en agua y alcohol. Las materias oxidantes, como el permanganato potásico en presencia del ácido sulfúrico diluído, le convierten en agua, anhidrido carbónico, sulfato manganoso y sulfato potásico. Calentado con cloruro áurico deja libre oro metálico, y con ácido sulfúrico produce óxido de carbono y gas carbónico.

Oxalatos.—Todos se descomponen al rojo. El cloruro bárico da con las disoluciones neutras un precipitado blanco, soluble en el ácido acético. Insoluble en este ácido es el compuesto blanco que forman los oxalatos con las sales solubles de calcio. Si se calienta una pequeña cantidad de ácido oxálico con β naftol y ácido sulfúrico toma coloración amarilla,

y si el producto se trata por agua y alcaliniza con amoníaco, presenta fluorescencia azulada.

Butanodioico.—C O. O H-C H_2-C H_2-C O. O H.—*Acido succínico.* Se encuentra en el ámbar pudiendo obtenerse de esta substancia por destilación. Cristaliza en prismas poco solubles en agua; funde á 182° y á 235° pierde una molécula de agua.

Entre los diácidos de función etilénica están como interesantes los isómeros de orden estereoquímico, *ácidos fumárico* y *maléico*, transformables el uno en el otro por el calor.

El *ácido oxisuccínico*, llamado también *málico* ó *butanoldioico* posee en su cadena cuatro átomos de carbono que sostienen, tres de ellos, una función alcohólica y dos ácidas, respectivamente. Se encuentra en las manzanas, cerezas y otros frutos.

Butanodioldioico.—*Acido dextrotartárico ú ordinario.* —Fué descubierto por Scheele. La fórmula plana de este ácido y sus isómeros es C O. O H (C H. O H)$_2$-C O. O H. Existe en muchos frutos ácidos, y principalmente en la uva al estado de bitartrato potásico y tartrato cálcico. Industrialmente se obtiene del crémor tártaro comercial y de las *heces de vino*, para lo cual se disuelve en agua hirviendo el tartrato ácido de potasio, luego se añade lechada de cal hasta neutralización para que se convierta en tartrato cálcico y tartrato neutro de potasio; este último, tratado por cloruro cálcico, da mayor cantidad de tartrato cálcico. El precipitado se recoge y descompone por el ácido sulfúrico. Separado el líquido por filtración se concentra, y por enfriamiento cristaliza el ácido.

Se presenta en forma de cristales prismáticos, solubles en agua, poco en el alcohol y casi nada en el éter. La disolución acuosa es dextrogira. Funde á 170°; los cuerpos oxidantes lo descomponen. El ácido tartárico origina muchas alteraciones en lo referente á la acción de ciertos reactivos sobre las sales metálicas. Tiene aplicación en medicina.

Acido levotartárico.—Se obtiene partiendo del racémico por cristalización de la sal sodo-amónica y descomponiendo ésta por el ácido sulfúrico. Los caracteres químicos de este ácido son casi los mismos que poseen los demás.

Acido paratartárico ó racémico.—Se halla en las aguas madres de la cristalización de algunos bitartratos y del ácido tartárico. Para prepararlo sintéticamente se puede partir del ácido succínico dibromado con óxido de plata húmedo. Puede también obtenerse disolviendo en agua pesos iguales de

las especies dextro y levogira ó calentando una de ellas en tubo cerrado con poca agua á 130° durante algún tiempo.

Cristaliza en prismas con una molécula de agua que pierde á 100°. Es menos soluble en este líquido que el ácido tartárico ordinario y precipita, tratado con sulfato cálcico, un racemato insoluble en el amoníaco.

Acido tartárico inactivo ó mesotartárico, ácido simétrico.—Se produce cuando el ácido tartárico ordinario se calienta á 170° durante muchas horas, adicionado de poca agua, ó se hierve con exceso de sosa cáustica. Cristaliza en prismas con una molécula de agua. Funde á 143°, y aumentando la temperatura se transforma en ácido racémico. Es inactivo. El mesotartrato ácido de potasio se disuelve con más facilidad en el agua fría que las sales de los demás ácidos tartáricos.

Tartratos.—Son las sales del ácido tartárico ordinario. Se preparan por neutralización del ácido ó de las sales ácidas con carbonato potásico y también por precipitación. Los más importantes son: el *tartrato ácido de potasio* ó *cremor tártaro*, el *tartrato neutro de potasio*, el *tartrato sodo-potásico*, llamado sal de Seignette, el *tartrato antimónico-potásico* ó emético y el *tartrato bórico-potásico*, utilizados todos ellos en medicina.

Los alcalinos son solubles en el agua; los demás se disuelven en los ácidos, siendo poco solubles en ella. El ácido tartárico ó los tartratos acidulados con el acético producen, con el acetato potásico, precipitado de tartrato ácido de potasio cristalino. Con el cloruro cálcico se obtiene un precipitado blanco cristalino. El acetato de plomo da un precipitado también blanco. El nitrato argéntico precipita de las sales neutras tartrato de plata. El ácido tartárico en caliente se carboniza al contacto del ácido sulfúrico concentrado. Los tartratos calentados al rojo se descomponen.

Pentanoldioico-metiloico $OH\text{-}C\begin{cases} CH_2\text{-}CO.OH \\ CH_2\text{-}CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$.—

Acido cítrico.—Es un ácido tribásico. Encuéntrase en los jugos del limón, naranja, etc., acompañado del tartárico y málico. La preparación se verifica partiendo del zumo de los limones, el cual se hierve para coagular las materias albuminoideas y poder separarlas; luego se neutraliza con cal ó carbonato cálcico y se calienta hasta la ebullición con objeto de precipitar el citrato cálcico, insoluble en estas condiciones de temperatura y soluble en el agua fría. El citrato obtenido se

descompone por el ácido sulfúrico. Cristaliza en prismas rómbicos, de sabor agradable, solubles en el agua y alcohol y poco en el éter. A 130° se deshidrata y á 153° funde el ácido anhidro. En presencia de un exceso de ácido sulfúrico se desprende óxido de carbono y anhidrido carbónico. El *citrato férrico* tiene aplicación en medicina.

Citratos.—Los citratos alcalinos son solubles en el agua; los demás poco ó insolubles. Los de otros metales forman con los alcalinos combinaciones complejas ó sales dobles, solubles en el agua. El ácido cítrico y sus sales neutras precipitan con el cloruro ó acetato de bario, citrato de bario. El cloruro ó acetato de calcio produce precipitado cristalino. El agua de cal no determina precipitado al principio, pero si se hierve lo da en forma de copos que por enfriamiento vuelve á redisolverse. El nitrato argéntico precipita citrato de plata soluble en el ácido nítrico y en el amoníaco.

CAPÍTULO XXXVII

Funciones oxigenadas derivadas

ÉTERES ÓXIDOS

En general, los éteres son cuerpos resultantes de la unión de dos radicales alcohólicos ó de uno alcohólico y otro ácido, ó lo que es igual, de la combinación de dos funciones alcohólicas ó de una de éstas con otra ácida, con eliminación de agua. Los primeros éteres reciben el nombre de anhidroles y también éteres mixtos, si en su molécula

$$\begin{matrix} R\text{-}CH_2 \\ R'\text{-}CH_2 \end{matrix} > O, \text{ R y R}'$$

no son radicales iguales. Su generación es, por consiguiente, enteramente análoga á la de los óxidos de los metales monovalentes, partiendo de sus hidróxidos. La nomenclatura se forma interponiendo el prefijo ó partícula *oxi* (abreviación de óxido) entre los nombres de los restos unidos al oxígeno. Así $CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$, metano-oxi-metano; $CH_3\text{-}O\text{-}C_3H_7$ propano-oxi-metano.

Preparación.—1.º Por la acción del calor sobre las mezclas convenientemente elegidas de los derivados sodados ó potasiados de los alcoholes disueltos en alcohol y los derivados halogenados de los carburos:

$$\underset{\text{Etanol sodado}}{CH_3\text{-}CH_2.ONa} + \underset{\text{Metano yodado}}{ICH_3} = INa +$$

$$+ \underset{\substack{\text{Etano-oxi-metano} \\ \text{(Óxido de etilo y de metilo)}}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_3}.$$

2.º Tratando el ácido sulfúrico por los alcoholes. La reacción tiene lugar en dos fases: por la primera se obtiene el

ácido etil sulfúrico ó ácido sulfovínico, y por la segunda el éter óxido:

$$CH_3\text{-}CH_2.OH + SO_4H_2 = SO_4H\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$$

$$SO_4H\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}CH_2.OH = SO_4H_2 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3.$$

Etano-oxi-etano

Propiedades.—El primer término es gaseoso y líquidos ó sólidos los demás; su olor es agradable muy marcado. En general, son poco solubles en agua y más en el alcohol. Los hidrogenantes llegan á producir los carburos saturados correspondientes á los radicales unidos por el oxígeno. El cloro y el bromo actúan bajo la influencia de la luz solar, reemplazando el hidrógeno de todos los carbonos.

Etano-oxi-etano.—$CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3$.—*Oxido de etilo, éter de las farmacias.*—Preparación.—Se prepara el óxido de etilo por la acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol ordinario. El aparato empleado en esta operación (figura 88)

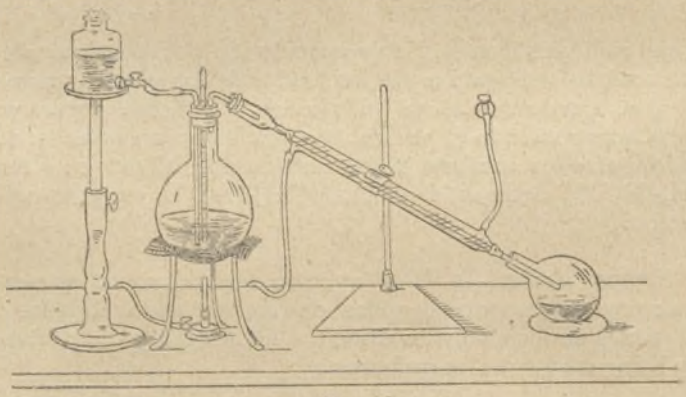


Fig. 88

consta de un matraz, donde se coloca una mezcla previamente hecha de 5 partes de alcohol de 90° y 9 partes de ácido sulfúrico, unido á un refrigerante de Liebig ó mecanismo condensador semejante, con todas las seguridades que exige la práctica en este caso. En la industria (pues se prepara poco el óxido de etilo en los laboratorios) el matraz se pone en

un baño de arena y en combinación con un frasco conteniendo alcohol, á fin de poder verter este líquido sobre la mezcla reaccionante, de modo que, habiendo exceso de alcohol, el fenómeno de la eterificación prosiga y se obtengan grandes cantidades de éter. Para conservar el nivel líquido sensiblemente constante, puede utilizarse como indicador la arena del baño. La temperatura de la operación es de 140° y la marca un termómetro sujeto al tapón del matraz.

Propiedades.—El éter ordinario es un líquido muy movible, de olor característico, agradable y sabor ardiente. Su densidad es 0,72; muy volátil este cuerpo hierve á 35,6° y se solidifica á — 113°; evaporado rápidamente en corriente de aire, produce suficiente descenso de temperatura para congelar el agua que se halla sobre una vasija de vidrio. Es considerado como un disolvente bastante general, pues disuelve al bromo, yodo, amoníaco, cloruro férrico, platínico y áurico entre las substancias minerales, y gran número de especies orgánicas, como ciertos alcaloides, grasas, resinas, etc. Es muy inflamable y con el aire produce mezclas explosivas. El éter ordinario tiene usos muy importantes. En los laboratorios empléase como disolvente y reactivo. En medicina se usa por sus efectos fisiológicos.

Oxidos de etileno.—La sustracción de agua entre dos funciones alcohólicas de la misma molécula de una especie orgánica, conduce á unos compuestos de cadena cerrada, llamados óxidos de etileno, los cuales son líquidos, neutros á los papeles reactivos, volátiles é isómeros de los aldehidos. El punto de ebullición es inferior al de éstos. Por la acción del tiempo se hidratan en frío en presencia del agua, dando glicoles; con la ayuda del calor este fenómeno se verifica mejor.

ÉTERES SALES

Estos compuestos difieren de los éteres óxidos en que su molécula contiene radical alcohólico y radical ácido. En este sentido pueden los éteres sales (llamados también esteres ó éteres compuestos) ser considerados como cuerpos derivados de los ácidos, por sustitución del hidrógeno carboxílico ó básico por un radical alcohólico, y por tanto diferentes de las sales en las que aquél está reemplazado por un metal. Su constitución, pues, justifica el nombre del grupo funcional.

Obtención.—1.° Por la acción de los cloruros de radicales ácidos ó de los anhidridos sobre los alcoholes.

$$R\text{-}COCl + C_nH_{2n+1}.OH = ClH +$$
$$+ R\text{-}CO.O\text{-}C_nH_{2n+1}.$$

2.° El método más usado para obtener los éteres sales ó esteres consiste en tratar los ácidos por los alcoholes, ambos cuerpos convenientemente elegidos, según el éter que se desee preparar. La reacción es reversible:

$$R\text{-}CH_2.OH + R'\text{-}CO.OH \rightleftarrows R'\text{-}CO.O\text{-}CH_2\text{-}R + H_2O.$$

La eterificación casi completa del ácido ó alcohol llega á conseguirse por adición de exceso de uno ú otro cuerpo, procurando quitar el agua formada ú operando con cuerpos ávidos de ella como suele hacerse con frecuencia.

Propiedades.—Son generalmente líquidos, más ligeros que el agua y de olor agradable; son también más volátiles que el ácido y el alcohol de que están formados. El agua en gran cantidad les saponifica, favoreciendo este fenómeno, inverso al de la formación de los éteres sales, la acción del calor. Los ácidos é hidratos diluídos hacen lo propio con más facilidad.

Eteres de ácidos minerales.—El *nitrato de metilo* $NO_3\text{-}CH_3$ se prepara por la acción directa del ácido nítrico sobre el alcohol metílico. Es bastante inestable, detona por el choque con gran violencia y arde.

El *sulfato neutro de etilo* $SO_4(C_2H_5)_2$ es un líquido incoloro, hierve á 208° sin descomposición cuando está puro y tiene un olor que recuerda el de la menta.

El *sulfato ácido de etilo* ó *ácido sulfovínico* $SO_4(C_2H_5)H$ se forma por la combinación del ácido sulfúrico con el alcohol ordinario. Las propiedades físicas no son bien conocidas por lo difícil que es obtenerlo puro, es decir, exento de ácido sulfúrico. Es un líquido viscoso, descomponible por el agua en ácido sulfúrico y alcohol.

La *trinitroglicerina* ó *éter trinítrico de la glicerina* es un líquido oleoso, de sabor ardiente, venenoso y con propiedades explosivas muy enérgicas. En el agua no se disuelve, poco en el alcohol y bastante en el éter. Echada sobre carbones en combustión arde sin peligro, pero calentada bruscamente, por el choque ó por la acción de los fulminantes, explota con violencia. Con el algodón pólvora, nitro y otras

materias, forma diversas substancias dotadas de gran fuerza explosiva.

Éteres de ácidos orgánicos.—El acetato de etilo ó éter acético (CH_3-CO. O-CH_2-CH_3), es el más importante. Existe en el vino y en el vinagre. Se prepara calentando en una retorta acetato sódico fundido y pulverizado, con una mezcla hecha previamente de ácido sulfúrico concentrado y alcohol etílico de 95 p. $^0/_0$ de riqueza ó también haciendo reaccionar el ácido acético con el alcohol ordinario en presencia del ácido sulfúrico. Es un líquido incoloro, movible, de olor refrescante, agradable; hierve á 74°, es algo soluble en el agua y miscible con el alcohol en todas proporciones. El cloro reacciona con el éter acético violentamente y los álcalis le saponifican con facilidad.

APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LAS FUNCIONES OXIGENADAS

Industria del alcohol ordinario.—El fundamento de la obtención industrial del alcohol es la transformación que experimenta la glucosa en anhidrido carbónico y etanol, bajo la influencia y el desarrollo de ciertos microorganismos vivos. Para su fabricación se emplean substancias ricas en fécula, como las patatas y algunos granos. Por la acción de los encymas ó fermentos amorfos, la fécula de dichas materias pasa á maltosa, la que absorbiendo agua se convierte en glucosa.

Partiendo de las patatas, se las reduce á pulpa y ésta se trata por vapor de agua comprimido, que la convierte en una masa pastosa, á la cual se añade cebada germinada; con esto y un suave calor, la transformación de la fécula en maltosa no se hace esperar.

La disolución de este azúcar se mezcla luego con levadura de cerveza, procurando que la verdadera fermentación se realice á unos 33°. El alcohol resultante se separa por destilación fraccionada, dirigiendo los vapores procedentes del recipiente en donde se pone á hervir, á través de un aparato de columna, formado por un cilindro con platillos superpuestos en su interior, atravesados por cortos tubos. Los vapores de agua y alcohol desprendidos de la caldera llegan al aparato rectificador, condensándose en la columna y volviendo á caer á la caldera, mientras que el etanol, bastante concentrado, pasa al deflegmador ó rectificador, donde se condensa el agua,

pero no los vapores de alcohol, los cuales van á un refrigerante para ser liquidados.

El alcohol obtenido en la primera destilación contiene generalmente productos que le comunican olor y sabor desagradables; para transformarle en alcohol de buen gusto es preciso rectificarlo por nueva destilación, separando por medio de aparatos á propósito, los productos denominados *de cabeza* y *de cola*, en los que predominan especies más y menos volátiles, respectivamente, que el alcohol ordinario.

Vinos.—Son líquidos hidroalcohólicos que resultan de la fermentación del mosto ó zumo de la uva fresca. Su fabricación comprende varias operaciones, á saber: *vendimia*, *despalillado*, *expresión*, *fermentación*, *trasiego*, *encolado* y *segundo trasiego*. El mosto ó líquido azucarado ácido resultante de la expresión de la uva se extrae, ó bien pisando dicho fruto en locales á propósito, ó bien por medio de máquinas compresoras; después se coloca en cubas de madera ó piedra, de capacidad variada, según las localidades.

Los elementos esenciales del mosto son: agua, azúcar invertido, substancias nitrogenadas, materias gomosas, materias colorantes, ácidos tartárico y málico, tanino, nitrógeno, anhidrido carbónico, sílice, etc., cuyos principios se presentan en cantidad variable según las condiciones climatológicas que rodean el cultivo, la variedad de la vid y otras causas.

Estando el mosto en contacto del aire y á una temperatura entre 15 y 25° se verifican los fenómenos que caracterizan la fermentación de dicho líquido hidroalcohólico.

Aunque son muchas las clases de vinos que hoy se obtienen, pueden reducirse los principales á los siguientes: *vinos tintos*, *vinos blancos*, *vinos secos*, *vinos dulces ó generosos* y *vinos espumosos*. Los tintos se preparan con uva negra, los blancos con uva de este color, los dulces se producen artificialmente, añadiendo antes de fermentar algo de mosto cocido ó al mosto cuando está fermentando cierta cantidad de alcohol ó ácido sulfuroso. Entre los vinos espumosos citaremos como principales los vinos Champagne, los cuales, después de clarificados, se embotellan con un poco de jarabe; la fermentación de éste produce anhidrido carbónico, que queda disuelto á gran presión.

Cerveza y sidra.—Con el nombre de *cervezas* se designan los líquidos hidroalcohólicos resultantes de la sacarificación de las materias amiláceas de la cebada ú otros cereales y de

la parcial transformación del azúcar en alcohol, después de agregarles los principios amargos y aromáticos del *lúpulo* [1].

Su fabricación se hace mediante un cierto número de operaciones, á saber: *preparación del malte*, *braceado* ó *sacarificación*, *cocción del lúpulo*, *fermentación y clarificación*.

Las variedades de cerveza son muchas, diferenciándose por los medios de fabricación, así como por las proporciones de agua, cebada y lúpulo empleados, y por la sustitución de aquel cereal por otras substancias amiláceas ó azucaradas. Las cervezas *fuertes* y *flojas* contienen de 3 á 8 p. $^0/_0$ de alcohol las primeras y de 1 á 4 p. $^0/_0$ las últimas.

La *sidra* se produce haciendo fermentar el jugo ó zumo de la manzana ó de la pera. La riqueza alcohólica de las sidras varía de 6 á 9 p. $^0/_0$.

Vinagre.—Esencialmente consiste en una mezcla de ácido acético y agua, que puede formarse por oxidación del alcohol etílico, bajo la influencia del oxígeno del aire en presencia de fermentos acéticos, como el *Bacterium aceti*, el *Kützingianum* y el *Pasteurianum*.

Su fabricación, con arreglo al *procedimiento de Orleans*, consiste en verter vino en un tonel; á los pocas días (7 ú 8) se añade nueva cantidad, haciendo lo mismo en las semanas sucesivas hasta que el tonel quede lleno en sus dos terceras partes. Preparado el vino para la acetificación y transcurridos unos 15 días después de la última adición, se halla completamente transformado en vinagre, el cual se va sacando por mitad del contenido en el tonel, á la vez que se agrega igual cantidad de vino para que el vinagre vuelva á formarse. Esto puede verificarse sin interrupción.

Existen también los métodos de *fabricación rápida* ó *procedimiento alemán* y *luxemburgés*.

Fabricación del azúcar de remolacha y caña.—Las primeras materias empleadas para la fabricación de la sacarosa, son la caña de azúcar y la remolacha. Esta última es una planta bianual, cuyo cultivo en España se ha extendido mucho. La *remolacha azucarera* contiene, por término medio, de 10 á 12 p. $^0/_0$ de sacarosa. La fabricación partiendo de ella comprende las operaciones siguientes: el *lavado de la remolacha*, la *extracción de su jugo*, la *purificación de éste*, la *filtración*, la *evaporación*, la *cocción del jarabe* y la *separación del azúcar*.

1 Planta trepadora de la familia de las urticáceas.

Antes de emplear las remolachas se someten á un lavado por medio de aparatos especiales; después se cortan en partes de poco grueso que, juntas, forman la *pulpa fresca*, cuya operación se verifica en el aparato llamado *corta-raíces*. Los fragmentos delgados se trasladan á la *batería de difusión*, donde por la acción del agua caliente queda separado el azúcar.

El jugo de remolacha extraído contiene, además de la sacarosa, otras substancias solubles de muy variada composición, las que hay necesidad de eliminar porque invierten el azúcar ó impiden la cristalización de éste, para lo que se somete dicho jugo á una filtración en los aparatos llamados *despulpadores* y después á la acción de diversos agentes, entre ellos la cal y el anhidrido carbónico, ó el anhidrido sulfuroso y la barita. Cuando los dos primeros constituyen los agentes purificadores del jugo, se designa la operación con el nombre de *carbonatación* y comprende tres partes, la *defecación por la cal*, la *primera carbonatación por el gas carbónico* y la *segunda carbonatación*. Al jugo purificado ha de quitársele la mayor parte de su agua para que pueda dejar libre por cristalización el azúcar que contiene. Un aparato de triple efecto efectúa la evaporación de los jugos filtrados á baja presión. El jarabe que sale del aparato evaporativo es tratado generalmente en calderas especiales por el gas sulfuroso, pasando de éstas á unos filtros mecánicos, desde donde va á la caldera de cocción. Cuando el jarabe ha obtenido el punto conveniente, procédese á separar el azúcar mediante *turbinación*. Las turbinas que esto realizan son aparatos animados de rápido movimiento rotatorio, y en los que se aprovecha la fuerza centrífuga para dicho aislamiento.

Como producto secundario de la fabricación del azúcar, partiendo de la remolacha, quedan las *mieles* ó *melazas*, que por contener gran cantidad de sacarosa pueden someterse á nuevos tratamientos, y finalmente ser utilizadas en la fabricación de alcohol industrial. El azúcar obtenido hay necesidad de refinarlo, sometiéndolo á nuevos tratamientos por disolución y evaporación.

En el tratamiento de la caña de azúcar se practican las operaciones principales siguientes: *compresión* de la caña para obtener el jugo llamado *guarapo*; *defecación* de dicho jugo; *filtración* del mismo y *decoloración*; *cocimiento* del jarabe y *turbinación* de la masa cristalina que por evaporación se obtiene.

Harinas.—Se denomina *harina* al producto que resulta

de moler diferentes clases de cereales, separada que sea la parte cortical de ellos, cuyo residuo se llama *salvado*. Para la transformación del grano en harina se empieza por dejarle libre de polvo, arena, etc., merced á unos aparatos llamados *ventiladores* y á cribas á propósito, que retienen los cuerpos de mayor tamaño que el grano del cereal. La operación que sigue es la *molienda*; consiste en aplastar el grano sin pulverizar la parte cortical, y va acompañada como acto complementario del *cernido*, que separa más ó menos completamente los diferentes productos obtenidos en la molienda.

La mayor aplicación de la harina es la fabricación del pan, empleándose también para obtener con ella diferentes pastas alimenticias, el almidón y el gluten. En tintorería tiene bastante uso.

Papel, *jabones* y *bujías*.—El *papel* es un fino afieltrado de fibras vegetales, que se obtiene sometiéndolas á una serie de operaciones sucesivas. Purificada la masa fibrosa por métodos mecánicos y químicos, se pone en suspensión en el agua; se diluye por capas delgadas, se cuela una parte del agua y por compresión y desecación se elimina el resto de este líquido, obteniéndose una capa formada por las fibrillas vegetales, apretadas las unas contra las otras.

El *jabón* es el producto de la acción de los álcalis cáusticos sobre las materias grasas, existiendo en su composición fundamental el estearato, el palmitato y el oleato de potasio ó de sodio.

Las primeras materias empleadas para su fabricación son las substancias grasas y las disoluciones de álcalis cáusticos ó lejías. Saponificadas las grasas con sosa cáustica, prodúcese la descomposición de aquéllas en glicerina y palmitato de sodio, es decir, en jabón. Hecha la operación con el hidrato de potasio, forma los jabones *blandos* y con el hidrato de sodio los *duros*.

La fabricación de *bujías esteáricas* data del primer tercio del siglo pasado.

La mecha es parte importante de la bujía, y necesario es que esté previamente impregnada con alguna substancia que posea propiedades capaces de favorecer la combustión.

Las bujías esteáricas se preparan en moldes de estaño y plomo, que consisten en unos tubos estrechos y ligeramente cónicos, muy pulimentados en su interior, con el fin de obtenerlas perfectamente pulidas. En la operación se emplean varios moldes, todos ellos fijos á un depósito ó caja de palas-

tro, metida dentro de otra, la cual se calienta por vapor de agua á 100°. Actualmente se emplean máquinas para el moldeo. Las bujías recién salidas de los moldes se blanquean, cercenan, pulen y marcan, pudiendo hacer las tres últimas operaciones un mismo aparato.

CAPÍTULO XXXVIII

Funciones nitrogenadas

El nitrógeno, actuando en los compuestos orgánicos como elemento trivalente ó pentavalente, origina derivados nitrados, nitroxados y éteres nítricos ó compuestos de nitrógeno orgánico, según entre en ellos unido al oxígeno directamente ó combinado con el hidrógeno, formando alguno de los radicales ya conocidos. Las manifestaciones nítrica y orgánica del nitrógeno tienen representación en la naturaleza, y de ellas echan mano los seres vivos para desarrollarse.

AMINAS

Entre las combinaciones orgánicas del nitrógeno existen algunas caracterizadas por presentar propiedades básicas y cuya estructura puede referirse á la del amoníaco. En este sentido se definen las aminas como producto de la sustitución del hidrógeno del amoníaco por un resto carburado cualquiera. Pero considerando la polivalencia del nitrógeno, es decir, tomando el amoníaco y el cloruro amónico como tipos para deducir las aminas por sustitución, podrán resultar *aminas* y *amoniums* ó *amonios*, respectivamente. El paso de los últimos á las aminas y el de éstas á los amoniums es fácil, como sucede en química mineral con el amoníaco y el cloruro amónico.

La sustitución indicada hecha indistintamente en carbonos primarios, secundarios y terciarios con los radicales NH_2, NH y N, da la clave para la división de las mismas.

Preparación.—Se preparan sometiendo á la acción de la potasa en exceso los éteres isociánicos (Wurtz):

$$O = C = N\text{-}CH_3 + 2\,KOH = CO_3K_2 +$$

Isocianato de metilo

$$+ CH_3.NH_2.$$

Metil amina

Actuando el calor sobre los derivados monohalogenados de los carburos saturados con disolución alcohólica de amoníaco, resultan aminas (Hoffman). La reacción se verifica en tubos cerrados y es bastante compleja. Estudiando sus resultados se encuentran, además de la amina primaria, otras de categoría secundaria, terciaria y el amonio cuaternario en forma de sales.

Otro procedimiento de preparación de aminas es el de Berthelot: consiste en hacer reaccionar bajo la influencia del calor los alcoholes con las sales amoniacales:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_nH_{2n+1}.OH + ClNH_4 = \\ = C_nH_{2n+1}.NH_2, ClH + H_2O. \end{array} \right.$$

Finalmente, el procedimiento moderno de Hoffman es más práctico que el otro ya citado. Consiste en someter las amidas á la acción del bromo y la potasa; primero se obtienen derivados bromados de las amidas que luego se desdoblan en gas carbónico, bromuro potásico y las aminas homólogas inferiores á las amidas de que se parte.

Propiedades.—Los primeros términos de la serie son gaseosos, la mayor parte de los demás, líquidos, de olor fuertemente amoniacal, desagradable, solubles en el agua, tanto menos cuanto mayor es la magnitud molecular. Presentan reacción alcalina y tienen grandes semejanzas con el amoníaco. Como este cuerpo forman sales, pero solubles en alcohol; se unen á los cloruros de oro y platino, dando origen á sales dobles.

Metilamina.—$CH_3.NH_2$.—El procedimiento que permite la preparación en grandes cantidades de esta especie orgánica, consiste en descomponer la acetamida por el bromo y la potasa. Es un gas incoloro, condensable á algunos grados bajo cero en un líquido de poca densidad. Es inflamable y arde con llama lívida; su olor es fuertemente amoniacal, su sabor cáustico y la reacción alcalina. Es el más soluble en el agua de todos los gases; un volumen de dicho líquido

absorbe á 13° 1.100 volúmenes. Precipita los óxidos metálicos de sus disoluciones, como lo hace el amoníaco; disuelve el hidrato cúprico hasta formar un líquido de hermoso color azul, análogo al agua celeste.

Como especies de función mixta ó múltiple comprendidas en este grupo de cuerpos orgánicos, pueden citarse la *glicocola* ($CH_2.NH_2$-C O. O H) y el *ácido hipúrico*

$$(C_6H_5\text{-}CO\text{-}NH_2\text{-}CH_2\text{-}CO.OH),$$

compuesto este último que se halla en la orina de los herbívoros.

Nitrilos.—Son los nitrilos cuerpos que tienen en su molécula el grupo funcional — C ≡ N; se originan en la deshidratación de las sales amoniacales de ácidos orgánicos.

Metanonitrilo.—H-C ≡ N.—*Acido cianhídrico.*.—El ácido cianhídrico fué descubierto por Scheele; Gay-Lussac estableció las propiedades más interesantes de este cuerpo y demostró sus analogías con el ácido clorhídrico, completando así las existentes entre el cianógeno y el cloro.

Obtención.—Se prepara este cuerpo descomponiendo el cianuro de mercurio por el ácido clorhídrico bajo la influencia de un suave calor. También resulta por medio del formiato amónico ó la formamida y por fermentación de la amigdalina.

A todos estos métodos es preferible el que consiste en calentar el ferrociauuro potásico con ácido sulfúrico diluído:

$$Fe(CN)_6K_4 + 5SO_4H_2 = 6HCN + SO_4Fe + 4SO_4KH.$$

Propiedades.—Es un líquido incoloro, de olor á almendras amargas, que se solidifica á —14°, hierve á 26° y tiene de densidad 0·70. Posee propiedades tóxicas muy activas. Funciona como un ácido débil capaz de separarse de sus combinaciones hasta por el ácido carbónico. El cloro seco transforma el ácido cianhídrico en cloruro de cianógeno y ácido clorhídrico.

Cianuros.—Son las sales del ácido cianhídrico que pueden obtenerse por doble descomposición ó disolviendo en este ácido algunos óxidos metálicos. Como más importantes citaremos los siguientes:

CIANURO POTÁSICO.—K C N.—Se prepara por la acción

del calor sobre el ferrocianuro potásico desecado ó una mezcla de este compuesto y un carbonato alcalino.

Se presenta generalmente bajo la forma de una masa fundida blanca, delicuescente, soluble en el agua y algo en el alcohol. Funde al rojo y cristaliza en cubos. Su disolución acuosa es poco estable; los ácidos le descomponen con desprendimiento de ácido cianhídrico, provocando igual transformación el ácido carbónico del aire, á lo cual es debido el olor á almendras amargas que posee, aun en estado sólido. Disuelve el cloruro de plata y se utiliza para la extracción del oro, y en la preparación de baños electrolíticos para el plateado y dorado. Es muy tóxico.

El *cianuro mercúrico* $Hg(CN)_2$, que se prepara calentando el azul de Prusia con óxido mercúrico (obtenido por precipitación) y agua hasta que desaparezca el color azul de aquel compuesto, se emplea para obtener cianógeno.

Reconocimiento del ácido cianhídrico y sus sales.—Los cianuros alcalinos y alcalino térreos son solubles en agua, produciendo sus disoluciones el olor del ácido cianhídrico. Los ácidos los descomponen fácilmente.

El nitrato argéntico ocasiona en las disoluciones de ácido cianhídrico ó de un cianuro, otro de plata, muy soluble en el cianuro potásico.

Adicionando á un líquido que contenga poca cantidad de ácido cianhídrico ó cianuro alcalino, dosis bastante de sulfhidrato amónico amarillo para que el líquido tome este color, y calentando en una cápsula de porcelana hasta completa decoloración y volatilización, se obtiene sulfocianuro amónico que, acidulado con ácido clorhídrico, produce un hermoso color rojo sanguíneo con el percloruro de hierro; esta reacción es muy sensible.

Cianuros dobles.—Si se tratan ciertas sales metálicas por el cianuro potásico se observa la aparición de cianuros insolubles en agua pero que se disuelven con más ó menos facilidad en exceso de precipitante, formándose cianuros dobles, entre los cuales hemos tenido ocasión de citar algunos al hablar de la plata, níquel y otros metales. Estas verdaderas sales dobles ó combinaciones de segundo orden precipitan nuevamente el cianuro metálico y desprenden cianhídrico al contacto de los ácidos, procedente este último de la descomposición del cianuro potásico.

En otros casos el fenómeno se verifica de modo distinto y el precipitado no aparece, quedando libre en puesto del ácido cianhídrico otro ácido diferente que pertenece á nuevos radi-

cales electronegativos, en los cuales directamente no puede patentizarse la existencia del metal pesado que contienen. Como ejemplo de estas combinaciones de primer orden, citaremos el *ferrocianuro potásico* $Fe(CN)_6K_4$ ó prusiato amarillo, el *ferrocianuro férrico* ó azul de Prusia $[Fe(CN)_6]_3Fe_4$, $18\,H_2O$ y el *ferricianuro potásico* ó prusiato rojo $Fe_2(CN)_{12}K_6$.

Nitrilo oxálico.—$N \equiv C\text{-}C \equiv N$.—*Cianógeno.*—Fué descubierto por Gay-Lussac en 1814. Puede obtenerse descomponiendo el cianuro mercúrico ó el argéntico por la acción del calor.

$$(CN)_2Hg = N \equiv C\text{-}C \equiv N + Hg.$$

Se obtiene también el cianógeno calentando el oxalato amónico ó mejor la oxamida, en presencia del ácido fosfórico.

$$\begin{matrix} CO.ONH_4 \\ | \\ CO.ONH_4 \end{matrix} = 4\,H_2O + \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix}$$

Propiedades.—El cianógeno es un gas incoloro, de olor irritante y muy tóxico, de densidad 1,8, condensable en la forma líquida á — 20,7°, temperatura de su ebullición. Es soluble en el agua y más en el alcohol. Se solidifica á — 34°, siendo bastante estable á estas y otras más altas temperaturas. Arde con llama violada, produciéndose gas carbónico y nitrógeno. El potasio calentado se inflama en atmósfera de cianógeno lo mismo que en el cloro, transformándose en cianuro.

AMIDAS

Son cuerpos semejantes á las aminas desde el punto de vista de su clasificación; como éstas proceden de reemplazar uno, dos ó tres átomos de hidrógeno del tipo amoníaco por uno, dos ó tres restos monovalentes ácidos, es decir, oxigenados. Según esto, las amidas se dividen en primarias, secundarias y terciarias.

Obtención.—1.° Calentando á 230° en tubo cerrado la sal amoniacal del mismo número de átomos de carbono que la amida que se desea preparar:

$$R.\,CO.ONH_4 \rightleftarrows H_2O + R\text{-}CO.NH_2.$$

2.° Por la acción del amoníaco sobre los éteres sales:

$$R\text{-}CO.OCH_2\text{-}CH_3 + NH_3 = CH_3\text{-}CH_2.OH + R\text{-}CO.NH_2.$$

3.° Por la acción de los cloruros de radicales ácidos sobre el amoníaco.

$$R\text{-}COCl + 2NH_3 = ClNH_4 + R\text{-}CO.NH_2.$$

4.° Por hidratación de los nitrilos:

$$R\text{-}CN + H_2O = R\text{-}CO.NH_2.$$

Propiedades.—Las amidas son generalmente sólidas y volátiles sin descomposición, excepto el primer término y las amidas ricas en carbono. Son solubles en los líquidos neutros; en el agua se disuelven más en caliente que en frío. El bromo y la potasa convierten las amidas en aminas primarias. Los agentes deshidratantes (anhidrido fosfórico, cloruro de zinc fundido, etc.), actuando sobre ellas producen nitrilos. Inversamente los agentes de hidratación dan, según sean éstos, sales amoniacales ó sales alcalinas con desprendimiento de amoníaco.

Entre las monoamidas de este grupo pueden citarse la *metanamida ó amida-fórmica* ($H\text{-}CO.NH_2$), la *acetamida* ($CH_3\text{-}CO.NH_2$) ó *etanamida*, la cual se obtiene destilando el acetato amónico, y la *mono-amida carbónica ó ácido carbámico* cuyos éteres reciben el nombre de *uretanos*.

Diamida carbónica·—$O = C\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$.— *Urea.*—La urea fué descubierta por Rouelle, el joven, en 1773, y Wœhler realizó su síntesis. Es el principio constitutivo menos variable de la orina del hombre.

Obtención.—Se forma la urea por simple transformación isomérica, abandonando á sí mismo el cianato amónico.

Para extraerla de la orina se toma este líquido fresco y se evapora en baño maría hasta reducirle á la duodécima parte de su volumen primitivo, se deja enfriar y añade ácido ní-

trico frío privado de vapores nitrosos, hecho lo cual encuéntrase *nitrato de urea* formando una masa cristalina. Esta sal se escurre por medio de un embudo y se purifica disolviéndola en agua hirviente, añadiendo carbón animal y filtrando el líquido todavía templado; por enfriamiento, resultan cristales incoloros, los cuales se disuelven en agua tibia y descomponen por el carbonato de barita que pone la urea en libertad, formándose nitrato de barita. Evaporando el líquido hasta sequedad y tratando el residuo por alcohol, se disuelve en éste la urea dejando el nitrato de barita insoluble; por evaporación del alcohol, se deposita la urea cristalizada.

Propiedades.—La urea cristaliza en prismas orthorómbicos, de densidad 1,30. Es muy soluble en el agua, menos en el alcohol y casi insoluble en el éter. El cloro y bromo, los hipocloritos é hipobromitos alcalinos, el ácido nitroso y el nitrato mercurioso oxidan á la urea, transformándola en agua, ácido carbónico y nitrógeno. Obra como una base alcalina débil y forma con los ácidos compuestos definidos y cristalizables; sin embargo, no lo verifica con los ácidos acético, carbónico, láctico, hipúrico y úrico, que pueden encontrarse en contacto con ella en los líquidos del organismo sin combinarse. Se usa la urea, entre otras aplicaciones, para realizar la síntesis del *ácido úrico*, cuerpo que existe normalmente en la orina del hombre y que puede servir de referencia para tres especies orgánicas que hoy forman el llamado *grupo xántico*, y que son: la *cafeína*, la *teobromina* y la *xantina*.

Compuestos organometaloídicos y organometálicos.—Conocidas ya las analogías que desde el punto de vista mineral presentan los elementos de la familia del nitrógeno, y estudiadas las combinaciones de carácter orgánico que origina el amoníaco, se concibe teóricamente, por extensión, la posibilidad de obtener con los hidrógenos fosforado, arsenical y antimoniado, *fosfinas*, *arsinas* y *estibinas*, primarias, secundarias y terciarias; esta previsión no se realiza siempre.

Igualmente resulta cierto que los metales pueden, con arreglo á su cuantivalencia, unirse á los restos carbonados para formar una serie de derivados organometálicos, citados más de una vez, y de alguna importancia científica. Estos últimos compuestos se preparan haciendo reaccionar los yoduros alcohólicos con el par zinc-cobre seco.

SERIE CÍCLICA

CAPÍTULO XXXIX

Generalidades.—Núcleos carbonados

Las especies comprendidas en esta serie tienen una constitución y propiedades muy diferentes, á las que presentan los compuestos grasos ó acíclicos. En el terreno representativo, el papel de la cadena cerrada alude á tales diferencias, mas poseyendo ésta dobles enlaces (núcleo), pues de lo contrario no imprime carácter profundo especial al cuerpo que representa.

La diferencia que separa la química de los compuestos grasos ó acíclica, de la que comprende los compuestos cíclicos ó de cadena cerrada, no es absoluta, radica en una mayor ó menor estabilidad de las moléculas, clasificadas en ambas series; estabilidad que nace de la estructura misma del edificio orgánico y de la energía con que se hallan unidas sus moléculas elementales. Como se ha podido observar, en la serie grasa las menores acciones químicas se reflejan imprimiendo á los compuestos orgánicos cambios profundos que repercuten en su constitución íntima; en la serie aromática dichas modificaciones suelen ser superficiales; generalmente se llevan á cabo sobre los restos grasos que á los núcleos centrales acompañan, sin que se modifiquen esos mismos núcleos que constituyen el centro de atracción de los grupos moleculares antes que éstos.

Todos los compuestos con núcleo son bastante estables á los agentes físicos; en general cristalizan fácilmente, mientras que los acíclicos son, por lo corriente, menos estables, abun-

dan en estado líquido y adoptan con menos facilidad la forma cristalina. Por el calor dan las especies cíclicas ó compuestos sencillos análogos á los de la química mineral ó cuerpos cíclicos, en tanto que las pertenecientes á la serie grasa producen siempre derivados con núcleo.

Los hidrocarburos cíclicos funcionan generalmente como si las moléculas estuviesen saturadas, puesto que, sometidos á la acción del cloro, originan con facilidad especies sustituídas; y decimos generalmente, á fin de dar expresión más lógica al concepto, toda vez que puede llegarse á los productos de adición por procedimientos más enérgicos. Los hidrogenantes poderosos rompen los dobles enlaces de los núcleos á temperaturas superiores á 180°, dando carburos acíclicos saturados en mezcla con compuestos del grupo polimetilénico, lo cual induce á considerar á estos últimos carburos como eslabones transitorios entre las dos séries. El ataque con el ácido nítrico se verifica aun en frío y produce derivados nitrados en los que el grupo NO_2 puede transformarse en NH_2 bajo la acción del hidrógeno naciente, con lo cual dichos derivados nitrados quedan convertidos en aminas.

El ácido sulfúrico forma también derivados por sustitución. Preparando por este medio un derivado halogenado del benceno, el benceno monoclorado, y tratando de arrancarle el átomo de cloro adicionado para colocar en su lugar un oxhidrilo (como puede hacerse con los compuestos correspondientes de la serie acíclica), la sustitución no tiene lugar aun cuando se haga actuar sobre el derivado clorado la potasa fundida; hay que recurrir al derivado sulfonado del benceno y someterle á la acción del álcali fundido, para que aquél suelte su eslabón sulfónico á cambio del oxhidrilo. Y después de tan trabajoso fenómeno se llega á la preparación del fenol, de propiedades muy distintas á las que poseen los alcoholes de la serie grasa, tan sencillamente obtenidos por la saponificación en determinadas condiciones de los ácidos sulfovínicos respectivos. Finalmente, el paso de la serie acíclica á la cíclica es sencillo, mientras que el cambio contrario es más difícil.

Los carburos cíclicos se dividen en bencénicos, naftalénicos y antracénicos.

BENCENO

Sinonimia. Bencina, benzol.

Fórmula $C_6 H_6$

Obtención.—Se debe su descubrimiento á Faraday (1825), que la separó de los productos de la destilación de los aceites; más tarde se ha demostrado su presencia en el alquitrán de hulla. Industrialmente se obtiene separándola de los productos de la destilación seca de la hulla, cuyos productos se conocen con los nombres de aceites *ligeros*, *medios* y *sólidos*. A los primeros se les trata primeramente por ácido sulfúrico concentrado para eliminar los compuestos de carácter básico (anilina, piridina, etc.), y con álcalis para hacer lo propio con los de carácter ácido, como los fenoles. El producto se lava con agua y rectifica á 80°, purificando lo que resulta á temperatura inferior á 0° para que el benceno cristalice [1].

El benceno químicamente puro se prepara mediante la descomposición del ácido benzoico por la cal:

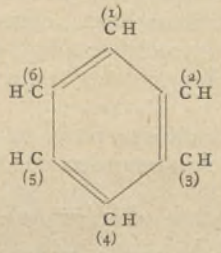
$$C_6 H_5\text{-}CO.OH + CaO = CO_3 Ca + C_6 H_6.$$

El líquido que se obtiene se lava con agua, se deseca sobre cloruro cálcico y por fin se destila.

Propiedades.—Es un líquido movible, incoloro, poco soluble en el agua y soluble en el alcohol y éter. Disuelve muchas substancias como el yodo, azufre, fósforo, grasas, resinas, alcaloides, etc. Su densidad es 0,88, funde á 5,5° y hierve á 80,4°. Es muy inflamable. Origina productos de sustitución por poseer el carácter de los hidrocarburos saturados ó parafinas. El cloro y bromo le atacan dando productos sustituídos ó de adición, y con el yodo no sufre modificación sino á elevada temperatura y en presencia del ácido yódico. El ácido nítrico diluído no actúa sobre el carburo, pero concentrado y fumante y sobre todo en presencia del sulfúrico le transforma en un compuesto nitrado, el nitrobenceno, el cual sirve para reconocer la bencina. Calentado con tricloruro de fósforo da *cloruro de fosfenilo*. Se utiliza la bencina como disolvente en la producción de fuerza motriz y para preparar ciertos compuestos.

1 Es corriente preparar en la industria mezclas de bencina y tolueno con destino á la fabricación de ciertas materias colorantes, sin más que regular la temperatura en la destilación de los aceites ligeros.

Constitución de la bencina.—El análisis elemental y el peso molecular determinan para fórmula empírica del benceno la ya citada, $C_6 H_6$, que fácil es comprender no es exclusiva de este cuerpo, por lo cual cabe preguntar acerca de cómo se unen los carbonos de las tres moléculas de acetileno, cuando por síntesis dan bencina [1]. Esta no puede estar representada por una cadena larga. Teniendo en cuenta las particularidades asignadas á los compuestos cíclicos y las propiedades de la bencina, sintetizadas unas y otras en la demostración experimental de la equivalencia é igualdad desde el punto de vista químico de los seis átomos de carbono é hidrógeno, causa á su vez de la existencia de un sólo derivado monosustituído del benceno, en cada caso distinto, la fórmula de constitución de la bencina, hoy admitida, es:



Para los derivados bisustituídos de la bencina, su fórmula exagonal hace prever la existencia de tres isómeros posibles que corresponden á las posiciones 1.2 y 1.6 (*ortho*), 1.3 y 1.5 (*meta*) y 1.4 (*para*). Para los derivados trisustituídos hay tres isómeros posibles: el *contiguo* 1.2.3 ó 1.6.5, el *simétrico* 1.3.5 y el *asimétrico* 1.3.4 ó 1.5.4.

Los *hidrocarburos bencénicos* se encuentran en la brea ó alquitrán de hulla, de donde pueden extraerse por destilación fraccionada. También se preparan calentando los derivados monohalogenados de los carburos saturados con los de la misma especie, que pertenecen á la serie cíclica en contacto del sodio:

$$C_6 H_5 Br + C H_3 I + Na_2 = Br Na + \\ + I Na + C_6 H_5\text{-}C H_3.$$

Igualmente se obtienen por la acción de los derivados ha-

1 La síntesis del benceno la realizó Berthelot por la acción del calor sobre el acetileno á la temperatura del rojo sombra: $3\, C H \equiv C H = C_6 H_6$.

logenados de los carburos saturados sobre el benceno, en presencia del cloruro de aluminio anhidro:

$$C_6H_6 + C_nH_{2n+1}Cl + Cl_3Al = Cl_3Al + ClH + C_6H_5\text{-}C_nH_{2n+1}.$$

Estas dos últimas reacciones son de aplicación general.

Son los hidrocarburos bencénicos líquidos volátiles, insolubles en agua, solubles en alcohol y éter: son disolventes generales algunos de ellos y en tal sentido se consideran.

El cloro y el bromo actúan de modo distinto, según las circunstancias; á la luz solar directa dan productos de adición; á la difusa, sobre todo si están en contacto de un poco de yodo, tricloruro de antimonio, etc., especies sustituídas. Los agentes reductores determinan con los derivados del benceno la formación de hidrocarburos, pudiendo llegar hasta el exano normal si la reducción es suficientemente enérgica.

Como carácter interesante de estos cuerpos puede citarse la facilidad con que producen compuestos nitrados y sulfonados. La oxidación de los homólogos del benceno tiene lugar con rapidez en las cadenas laterales.

Tolueno.—$C_6H_5\text{-}CH_3$.—*Metilbenceno, fenilmetano*.—Fué descubierto por Pelletier en 1838. Se encuentra en los productos de la destilación de las resinas y del bálsamo de Tolú.

Se obtiene por la destilación del ácido paratoluico con cal:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ CO.OH\end{matrix}\right. + CaO = CO_3\overline{Ca} + C_6H_5\text{-}CH_3.$$

Sintéticamente puede prepararse tratando el derivado monoyodado de la bencina y el yoduro de metilo con sodio.

Es un líquido incoloro, de olor parecido al benceno; su densidad es 0,869 á 16° y hierve á 110°. Cristaliza á temperaturas inferiores á 0°; es insoluble en agua. Actuando sobre él los agentes de oxidación, producen ácido benzoico. Se emplea como disolvente y en la preparación de varios cuerpos.

Xilenos[1]—$C_6H_4(CH_3)_2$.—*Dimetilbencenos*.—Se encuentran en las grasas que proceden de la destilación de la brea, sien-

1 Como derivados bisustituídos del benceno tienen existencia real los tres isómeros ortho, meta y para.

do sus puntos de ebullición muy próximos. Sintéticamente proceden de la siguiente reacción:

$$\underset{\text{Tolueno monobromado}}{C_6H_4\text{-}BrCH_3} + CH_3I + 2Na = BrNa +$$

$$+ INa + C_6H_4(CH_3)_2.$$

Por la oxidación sufren los xilenos cambios análogos á los del tolueno al transformarse en ácido benzoico. Compárense á este fin las siguientes reacciones:

$$2\,C_6H_5\text{-}CH_3 + 3\,O_2 = 2\,C_6H_5\text{-}CO.OH + 2\,H_2O$$

$$2\,C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 3\,O_2 = 2\,C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

$$2\,C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CH_3 \end{matrix} + 3\,O_2 = 2\,C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} + 2\,H_2O$$

Los ácidos monobásicos de fórmula $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CH_3 \end{matrix}$ se llaman ortho, meta y paratoluicos. Partiendo, pues, de los tres toluenos monobromados se obtienen, tres xilenos, tres ácidos toluicos y tres ácidos ftálicos sucesivamente.

Trimetilbenceno 1.3.5-$C_6H_3 \equiv (CH_3)_3$.—Se prepara calentando la acetona ordinaria con ácido sulfúrico. Es un líquido incoloro que hierve á 162°. Por oxidación produce tres ácidos diferentes. El ácido nítrico llega á dos ácidos, el *mesitilénico* y el *uvítico*, y el ácido crómico al tercero, *ácido trimésico*.

NAFTALENO

Sinonimia. Naftalina, nafteno.

Fórmula $C_{10}H_8$

Fué descubierto por Garden en 1820. Se forma actuando el calor sobre ciertos carburos. Se encuentra en el alquitrán de hulla y se deposita cristalizado en las cañerías conductoras del gas del alumbrado.

Obtención.—La síntesis de la naftalina puede realizarse partiendo del fenildibromobutano calentado con cal:

$$\underset{\text{Fenildibromobutano}}{C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br} + CaO = H_2O +$$

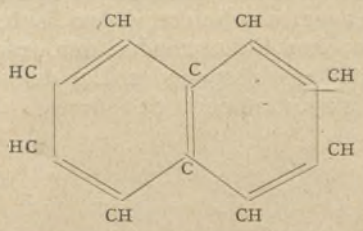
$$+ Br_2Ca + \underset{\text{Naftalina}}{C_{10}H_8} + H_2.$$

El naftaleno abunda entre los cuerpos formados en la descomposición pirogenada de varias materias orgánicas. Industrialmente se extrae del alquitrán de hulla, recogiendo los productos condensados entre 170 y 230°; la parte sólida se prensa para separar la masa líquida, y se trata con potasa y ácido sulfúrico; lavado el producto se destila ó sublima repitiendo los tratamientos indicados con la naftalina resultante, si se quiere conseguir su purificación.

Propiedades.—Cristaliza en láminas romboidales, funde á 79° y hierve á 218°. Es insoluble en el agua y soluble en el alcohol, bencina y tolueno. Se volatiliza fácilmente, comenzando á sublimarse á una temperatura próxima á la de su ebullición. Es difícilmente descomponible por el calor y por el hidrógeno libre, el cual en estado naciente forma diversos hidruros. Con los ácidos nítrico y sulfúrico origina derivados nitrados y sulfonados.

Se utiliza como desinfectante y para obtener gran número de colores artificiales.

La fórmula de constitución de la naftalina, hoy admitida, es



de la cual nacen varios derivados monosustituídos, bi, etc., según los lugares que ocupen los radicales.

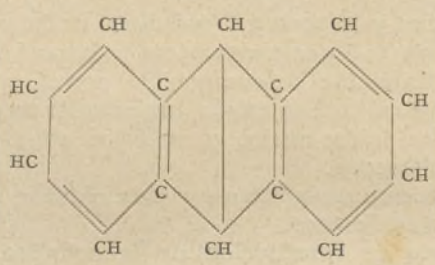
Antraceno.—$C_{14}H_{10}$.—Este compuesto fué descubierto por Dumas y Laurent en 1832. Se produce por la acción del calor sobre el tolueno:

$$2\ C_6H_5\text{-}CH_3 = C_{14}H_{10} + 3\ H_2.$$

La brea de hulla contiene aproximadamente el 1 p. $^0/_0$ de antraceno. Los productos espesos que destilan al final en la rectificación de la brea y que antiguamente se empleaban en Inglaterra para el engrasado con el nombre de *grasa verde*, contienen un 20 p. $^0/_0$ de antraceno. Destilando esta grasa se obtiene primero naftalina muy impura; después unos aceites para engrasar, y por último, á unos 300°, el antraceno bruto.

Es sólido, fluorescente, cristalizable, fusible á 213° y sublimable. Es insoluble en el agua, poco en el alcohol y bastante en el éter, cloroformo, bencina y tolueno. Los agentes de oxidación, como el ácido nítrico ó el crómico, le convierten en *antraquinona*, que una nueva oxidación transforma en *alizarina*, para cuya fabricación se utiliza el citado carburo.

La fórmula de constitución del antraceno deducida de sus propiedades y formación, es



en la cual se advierte la diferencia de propiedades que pueden resultar con los agentes químicos, dependientes unas del carácter de los carbonos hidrogenados del exágono central, y otras de los restantes hidrogenados. Los derivados del antraceno presentan mayor número de isómeros de posición que los naftalénicos.

CAPÍTULO XL

Funciones propias del núcleo

FENOLES

La función fenólica es en la serie aromática la que se corresponde con la alcohólica de la serie grasa y que, como ésta, alcanza extraordinaria importancia. La sustitución, pues, del hidrógeno del núcleo bencénico por el oxhidrilo, da origen á los fenoles.

La preparación se practica por medio de los derivados sulfónicos y la sosa cáustica ó merced á las aminas fenólicas y el ácido nitroso, en caliente y en presencia del ácido sulfúrico.

Los fenoles son generalmente sólidos, de olor desagradable; poco solubles en agua, se disuelven bien en la mayor parte de los disolventes orgánicos.

Los metales alcalinos ó sus hidratos en disolución reaccionan con los fenoles, dando fenatos con desprendimiento de hidrógeno. Como los alcoholes, reaccionan con los ácidos, cloruros de ácidos y anhidridos, dando éteres.

Los fenoles originan con los cuerpos halógenos derivados por sustitución. Al contacto del ácido nítrico producen derivados nitrados, y por oxidación, productos coloreados, lo cual les distingue y caracteriza. Una disolución diluída de cloruro férrico toma con los fenoles coloraciones que viran del matiz rojo al violado.

Fenol.—$C_6 H_5 . O H$.—*Acido fénico*.—Forma parte del alquitrán de hulla, y se encuentra en la orina del hombre al estado de éter sulfúrico ácido.

Preparación.—Sintéticamente se obtiene fundiendo con potasa el ácido benceno-sulfónico y también oxidando la bencina por el oxígeno en corriente bajo la influencia del cloruro de aluminio ó á expensas del que puede cederle el agua oxigenada:

$$C_6H_6 + H_2O_2 = C_6H_5.OH + H_2O.$$

Industrialmente se prepara partiendo de los aceites de alquitrán que destilan entre 170 y 200°. Para ello se les trata por una legía alcalina, con lo cual aparecen dos capas de líquido separables por su diferente densidad. A la inferior se añade ácido sulfúrico para retener el precipitado que aparece en los primeros momentos y para que por neutralización se deposite el ácido fénico. Este se purifica y rectifica por destilación con un poco de óxido de plomo; enfriada la masa se obtienen cristales de fenol incoloros y bastante puros.

Propiedades.—Es sólido á la temperatura ordinaria, cristaliza en agujas rómbicas, funde á 41° y hierve á 180°. Su olor es característico, se disuelve en 15 partes de agua y con el alcohol y éter se mezcla en todas proporciones.

Calentando el vapor de fenol al rojo, se descompone dando diversos carburos. Con un exceso de bromo prodúcese en frío el tribromofenol. El fenol se combina con el ácido sulfúrico para dar un compuesto sulfónico en posición ortho. Una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico con el fenol, produce un derivado trinitrado llamado *ácido pícrico.*

El fenol, con el cloruro férrico en disolución neutra, determina coloraciones diversas que varían desde el matiz verde hasta el negro ó rojo. El ácido sulfúrico cargado de ácido nitroso da con el ácido fénico una coloración parda en caliente, azul en frío y por dilución con agua, rojiza. Con ácido ftálico y ácido sulfúrico toma la masa caliente de fenol color rosáceo; disuelta en agua y adicionada de un hidrato alcalino el tinte es rojo.

El fenol se emplea como antiséptico y para preparar el ácido pícrico y los picratos.

Fenoles trinitrados. — $(NO_2)_3\,C_6H_2\,.\,OH$. — Se obtienen por la acción del ácido nítrico sobre los fenoles binitrados. El más importante de estos compuestos es el fenol trinitrado que se conoce con el nombre de *ácido pícrico.*

Acido pícrico.—Fué descubierto por Hausmann en 1788. Para obtenerlo se ataca el fenol ó el ácido fenolsulfónico con nítrico concentrado. La operación se practica tomando 60 gramos de fenol, á los que se añaden 60 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, calentando suavemente hasta que la disolución sea completa. Al líquido frío se añaden 150 c. c. de ácido nítrico concentrado, con lo cual se produce el derivado trinitrado. Cuando la reacción, que es violenta, ha cesado, se

calienta por breve tiempo al baño de maría. Por enfriamiento cristaliza el ácido pícrico después de haber tratado la masa por agua caliente. Más puro resulta transformándole en sal de sodio, la cual, purificada por cristalización, se descompone por el ácido sulfúrico.

Los cristales de este cuerpo presentan color amarillo, es de sabor amargo, funde á 122,5°, siendo poco soluble en el agua fría y más en el alcohol. Al calentarlo se sublima en parte y si la temperatura se eleva puede llegar á detonar violentamente. Enrojece el papel de tornasol, presentando propiedades ácidas enérgicas debidas á la presencia del grupo $N O_2$ en la molécula de fenol.

En los laboratorios se usa como reactivo, teniendo también aplicación en terapéutica y para el teñido de fibras animales. Los *picratos* entran en la composición de varios explosivos.

Cresoles.—$C H_3$-$C_6 H_4$. O H.—Son los fenoles correspondientes al metilbenceno que, como derivados bisustituídos del núcleo bencénico, constituyen las tres formas isoméricas ortho, meta y para. Se encuentran juntos con el fenol ordinario en el alquitrán de hulla y en los productos creosotados de la madera. Se usan juntos como antisépticos con los nombres de *lisol*, *solveol*, *creolina*, etc.

Se preparan al estado de pureza por la acción del ácido nitroso sobre las toluidinas correspondientes, ó fundiendo con sosa los derivados sulfónicos respectivos.

Naftoles.—Son los derivados oxhidrílicos de la naftalina. Los dos isómeros α y β, previstos por la teoría, son conocidos.

El naftol α ($C_{10} H_7$. O H, α), existe en el alquitrán de hulla y se obtiene fundiendo el ácido *α-naftaleno sulfónico* con hidrato sódico ó partiendo de la *α-naftilamina*. Es poco soluble en agua y soluble en alcohol y éter; cristaliza en agujas fusibles á 96°. El ácido nítrico le ataca con formación de dinitronaftol.

El *naftol* β ($C_{10} H_7$. O H, β), se halla en el alquitrán de hulla. Se obtiene como su isómero. Cristaliza en láminas fusibles á 122°, poco solubles en agua, solubles en alcohol y éter. Los dos naftoles se utilizan en la industria y en terapéutica.

Fenoles polivalentes.—Si dos ó más átomos de hidrógeno del grupo bencénico se sustituyen por otros tantos oxhidrilos, fórmanse los fenoles polivalentes. Son semejantes á los monovalentes. Sus métodos de preparación son parecidos, siendo buen número de ellos reductores enérgicos.

Pirocatequina.—$C_6 H_4 (O H)_2$ 1.2.—Se obtiene fundiendo con un álcali el fenolsulfonato potásico. Es cristalina, soluble en agua, alcohol y éter, funde á 104° y posee propiedades reductoras que se manifiestan en contacto del líquido Fehling caliente. Con el cloruro férrico da color verde que pasa al violeta por el carbonato sódico.

Resorcina.—$C_6 H_4 (O H)_2$ 1.3.—Industrialmente se obtiene fundiendo el metabencenodisulfonato sódico con sosa cáustica. Es cristalina, incolora, soluble en agua, alcohol y éter; funde á 118° y hierve á 276°. Al contacto del aire adquieren sus disoluciones color pardo. Reduce el líquido Fehling y el nitrato argéntico amoniacal. Se emplea como antiséptico.

Hidroquinona.—$C_6 H_4 (O H)_2$ 1.4.—Se obtiene aprovechando como primera materia la anilina, que produce por oxidación *quinona*, la cual se transforma, mediante el anhidrido sulfuroso, en hidroquinona que cristaliza en agujas prismáticas, incoloras. Funde á 169° y es muy soluble en agua, alcohol y éter. Por la acción de los agentes oxidantes conviértese en quinona. Sus propiedades reductoras hacen se la utilice en fotografía como revelador.

Orcina.—$CH_3 . C_6 H_3 (O H)_2$.—Se obtiene por destilación seca del ácido orsélico en presencia de la cal. Cristaliza en prismas clinorómbicos con una molécula de agua, fusibles á 58°; hierve á 289°, descomponiéndose ligeramente.

Pirogalol.—$C_6 H_3 (O H)_3$ 1.2.3.—*Acido pirogálico.*—Fué obtenido por Scheele (1786) calentando el ácido gálico:

$$C O . O H . C_6 H_2 (O H)_3 . = C_6 H_3 (O H)_3 + C O_2 .$$

La descomposición de dicho ácido se practica sometiéndolo á la temperatura de 210° en autoclave y en presencia del agua. Es sólido, cristalizable en agujas fusibles á 133° y muy soluble en agua, alcohol y éter. Su disolución alcalina absorbe con rapidez el oxígeno del aire, volviéndose parda, utilizándose por esta propiedad para dosificar el oxígeno atmosférico. Se emplea como revelador en fotografía y en medicina como antiséptico.

AMINAS FENÓLICAS

Se designan con el nombre de aminas fenólicas los cuerpos que resultan de la sustitución de un átomo de hidrógeno

del núcleo por un resto amidógeno NH_2. Las aminas de la serie grasa y las fenólicas presentan alguna analogía y también grandes diferencias. Estas últimas pueden tener dos formas distintas: una de ellas cuando el grupo NH_2 se halla colocado en una cadena lateral, y la otra cuando sustituye al hidrógeno del núcleo. Por ejemplo, partiendo del tolueno se llega á la *bencilamina* (C_6H_5-CH_2. NH_2) ó á las tres *toluidinas* (isómeros) $\left(C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_3 & 1.2 \\ & 1.3 \\ NH_2 & 1.4 \end{matrix}\right.\right)$, respectivamente. Las aminas aromáticas en cadena lateral, como la bencilamina, son análogas á las de la serie grasa.

Las aminas fenólicas se dividen en primarias, secundarias y terciarias.

Obtención.— Las aminas fenólicas no pueden prepararse como las de la serie grasa, tratando los derivados halogenados en el núcleo por el amoníaco. El método más utilizado en la práctica es el que se funda en la reducción de los compuestos nitrados, efecto de la cual el grupo NO_2 se convierte en NH_2:

$$\underset{\text{Nitrobenceno}}{C_6H_5.NO_2} + 3H_2 = 2H_2O + \underset{\text{Fenilamina}}{C_6H_5.NH_2}.$$

El reductor empleado puede ser el hidrógeno sulfurado en solución amoniacal, el zinc y ácido clorhídrico, el hierro y ácido acético y el cloruro estannoso en líquido clorhídrico.

Propiedades.—Las aminas primarias fenólicas son líquidos incoloros ó sólidos, muy poco solubles en agua, destilables sin descomposición al calentarlas directamente y bajo la influencia del vapor acuoso. Funcionan como álcalis poco enérgicos y se unen á los ácidos, dando sales cristalizables, como lo hace el amoníaco.

Los elementos halógenos cloro y bromo y los ácidos nítrico y sulfúrico atacan al núcleo de las aminas, produciendo los derivados correspondientes. El ácido nitroso en líquido ácido, obrando en frío, determina la formación de compuestos *diazoicos* que, calentados con agua, dejan libre el nitrógeno y dan un fenol correspondiente á la amina primaria.

Anilina. — C_6H_5. NH_2.—*Fenilamina, aminobenceno.*— Fué preparada primeramente por Unverdorben en 1826, como producto de la destilación seca del *índigo* (*añil*); después la encontró Runge en el alquitrán de hulla.

Obtención.—Industrialmente se prepara la anilina reduciendo el nitrobenceno por el hidrógeno naciente producido mediante el hierro y los ácidos clorhídrico ó acético. En los laboratorios el reductor suele ser el estaño y el ácido clorhídrico, y la operación se practica en un matraz que se calienta convenientemente en baño maría. El líquido que destila contiene la anilina en forma de capa oleosa, separable por medio de un embudo con llave.

Propiedades.—La anilina es un líquido incoloro, que adquiere color amarillo ó pardo expuesta al aire y á la luz; hierve á 183° y enfriada se solidifica á — 8°. Es casi insoluble en agua y fácilmente soluble en alcohol y éter.

Aunque sus propiedades básicas no son muy enérgicas, precipita, sin embargo, con las sales de zinc, férricas y de aluminio los hidróxidos correspondientes.

El reconocimiento de la anilina puede hacerse por medio de una disolución de hipoclorito cálcico que produce coloración violada; en presencia del sulfhidrato amónico, el color púrpura que se obtiene es muy sensible.

Derivados azoicos.—Siendo el nitrógeno elemento polivalente, se concibe que, á semejanza del carbono, podrán dos átomos de aquel cuerpo simple cederse dos cuantivalencias, resultando el grupo — N = N —. Si en dicho grupo se sustituye un átomo de hidrógeno por un resto fenilo y el otro por un oxhidrilo ó por un radical ácido simple ó compuesto, se obtienen compuestos *diazoicos* (C_6H_5-N = N-Cl, cloruro de diazobenceno). Mas si los dos restos sustituyentes del hidrógeno son carbonados, el compuesto que se origina es *azoico* (C_6H_5-N = N-C_6H_5, benceno-azo-benceno). Son importantes, por formar ciertas materias colorantes de gran interés en la industria.

Quinonas.—Llámanse así los productos que resultan de la oxidación de los difenoles. Son cuerpos generalmente sólidos, de olor que recuerda algo el del ozono, insolubles en agua, solubles en éter y volátiles con el vapor de agua. La quinona ordinaria, y sobre todo las quinonas cloradas (cloranilo), son empleadas como agentes de oxidación.

La *benzoquinona* ($C_6H_4O_2$), se prepara partiendo de la anilina con ácido sulfúrico y dicromato potásico. Tiene un olor que recuerda el del cloro; funde á 116°; es soluble en agua caliente, poco en la fría y fácilmente en alcohol, éter y éter del petróleo.

La *antraquinona* ($C_{14} H_8 O_2$) es importante por formarse en la síntesis de la *alizarina* partiendo del antraceno. Se obtiene mediante la oxidación de éste, practicada en disolución acética por medio de otra, también acética, de ácido crómico. Cristaliza en el sistema orthorómbico, en agujas sedosas, amarillas, insolubles en agua y fusibles á 277°. Es poco soluble en el alcohol y el éter; lo es en mayor proporción en el benceno caliente y el tolueno.

CAPÍTULO XLI

Funciones en las cadenas laterales y en el núcleo y las cadenas

Las principales especies comprendidas en este capítulo y de las que vamos á dar una idea son:

Alcohol bencílico.—C_6H_5-CH_2. OH.—Se prepara calentando en autoclave el cloruro de bencilo con hidróxido de plomo, carbonato sódico ó simplemente sosa:

$$C_6H_5\text{-}CH_2Cl + NaOH = C_6H_5\text{-}CH_2.OH + ClNa.$$

El alcohol bencílico posee olor aromático, hierve á 206° y tiene por densidad á 0° 1,062. Los cuerpos oxidantes lo convierten en aldehido y ácido benzoico.

Aldehido benzoico.—C_6H_5-CHO.—*Esencia de almendras amargas.*—Se conoce de muy antiguo: se forma en la descomposición de la amigdalina, bajo la influencia de un fermento soluble designado con el nombre de emulsina. Igualmente resulta en la oxidación del alcohol bencílico por medio del ácido nítrico y cuando el cloruro de bencilo se calienta con nitrato de plomo. El aldehido benzoico es un líquido más denso que el agua, soluble en frío en 30 partes de este líquido y miscible en todas proporciones con alcohol y éter; hierve á 179° y posee olor especial á almendras amargas.

Acidos aromáticos.—En general son análogos á los ácidos grasos y susceptibles como éstos de formar éteres, sales, cloruros, anhidridos, amidas, etc. El grupo funcional característico de la función ácida podrá hallarse unido con átomos de carbono pertenecientes al núcleo ó enlazado en las cadenas laterales; en el primer caso presentan algunas propiedades distintas á las de los ácidos grasos. Como derivados

con núcleo pueden dar compuestos nitrados, sulfonados, etc. Se dividen en monobásicos, bibásicos, tribásicos y hasta exabásicos, habiendo también ácidos de función mixta, ácidos fenoles, alcoholes y no saturados, á semejanza de lo que ocurre en la serie grasa.

Acido benzoico.—$C_6 H_5$-C O. O H.—Se encuentra en la resina de benjuí y los bálsamos del Perú y Tolú. El ácido benzoico puede extraerse de la resina de benjuí por sublimación, colocándola en una cápsula cubierta con papel de filtro con sus bordes ajustados á un cono de cartulina. La cápsula se calienta poco á poco en baño de arena; los vapores producidos pasan á través del papel de filtro, y el ácido benzoico se condensa en agujas y pajitas cristalinas en la superficie interna del cono de cartón.

Es un cuerpo sólido, cristalino, de color blanco, que funde á 121° y hierve á 250°. A la temperatura de 100° empieza la sublimación. Hervida su disolución acuosa, es arrastrado por el vapor de agua. El agua caliente lo disuelve, siendo poco soluble en la fría y fácilmente en alcohol y éter. Sus vapores poseen un olor irritante, que produce tos y estornudos. Calentado con cal da bencina y anhidrido carbónico. El hidrógeno naciente lo transforma en alcohol bencílico. Con los agentes oxidantes fórmase ácido fórmico y ftálico, principalmente.

Entre los ácidos aromáticos polibásicos son importantes los bibásicos más sencillos, los cuales se denominan *ftálicos* por proceder de la naftalina; la fórmula general es:

$$C_6 H_4 \begin{cases} C O. O H \\ C O. O H \end{cases}$$

Los tres isómeros previstos por la teoría son conocidos. Como los demás ácidos polibásicos pueden formar sales, éteres neutros, ácidos-amidas, etc. Si se destilan con exceso de cal dan bencina.

El *ácido orthoftálico* se produce en la oxidación de varias substancias (ácido salicílico, alizarina, naftaleno, etc.). Industrialmente se obtiene en grandes cantidades con destino á la fabricación del añil, por la acción del ácido nítrico sobre el tetracloruro de naftaleno.

Acido salicílico ú orthoxibenzoico.—El primer nombre procede de la *salicina*, glucósido que se halla en las hojas y liber de los sauces, el cual, por hidrolisis, se convierte en saligenina y glucosa:

$$\underset{\text{Salicina}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenina}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Glucosa}}{C_6H_{12}O_6}.$$

La saligenina, alcohol correspondiente al ácido salicílico, pasa por oxidación á este último:

$$\underset{\text{Saligenina}}{C_6H_4.OH, CH_2.OH} +$$

$$+ O_2 = \underset{\text{Acido salicilico}}{C_6H_4.OH, CO.OH} + H_2O.$$

En forma de ester metílico, salicilato de metilo, forma parte de la esencia de Wintergreen, que se extrae de las flores del *Gaultheria procumbens*, y de ella puede obtenerse por saponificación:

$$C_6H_4.OH, CO.O\text{-}CH_3 +$$

$$+ KOH = C_6H_4.OH, CO.OK + CH_3.OH.$$

Sin embargo, en la industria se usa el procedimiento sintético de Kolbe, fundado en la acción del anhidrido carbónico sobre el fenato sódico:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4.OH, CO.ONa.$$

Es un polvo cristalino, poco soluble en el agua, fusible á 159°. Calentándolo se sublima, pero si el calor obra bruscamente se descompone en fenol y anhidrido carbónico. El cloruro férrico da con las disoluciones acuosas alcohólicas del ácido una coloración violada. Esta reacción le distingue del fenol, que en líquido alcohólico no es coloreado en violeta por el cloruro férrico.

El ácido salicílico es un antiséptico de los más enérgicos, impide la putrefacción y fermentación, y por esto se aplica á la conservación de substancias alimenticias, pero no es inofensivo. Su sal sódica es un medicamento muy usado.

Los *salicilatos* dan un precipitado blanco del ácido con el ácido clorhídrico, coloración violeta muy sensible con el cloruro férrico y un cuerpo blanco con el nitrato argéntico.

Acido gálico.—$C_6H_2(OH)_3CO.OH$.—Existe en las agallas, zumaque, té de China y otros vegetales. Ordinariamente se prepara hirviendo el tanino con ácidos diluídos. Es sólido, poco soluble en el agua fría, bastante en la caliente y cristaliza en agujas finas. El calor lo descompone á 200° en piroga-

lol y anhidrido carbónico. Reduce las sales argénticas y áuricas.

El TANINO ($C_{14} H_{10} O_9$), llamado también ácido *galotánico*, viene á ser el anhidrido del ácido gálico, pues resulta de la deshidratación de éste mediante el oxicloruro de fósforo.

Se comprenden en general con el nombre de *taninos*, substancias que existen abundantes en el reino vegetal, fácilmente solubles en el agua, de sabor astringente y que dan precipitados de color verde ó azul obscuro con el cloruro férrico. El tanino mejor conocido es el que se encuentra en la nuez de agallas, de donde se le extrae agotando las agallas, divididas convenientemente, por una mezcla de éter y agua en un aparato á propósito.

CAPÍTULO XLII

Núcleos saturados de hidrógeno

Una cadena lineal de átomos de carbono puede, por pérdida de dos átomos de hidrógeno, cerrarse ella misma, dando origen á una cadena cerrada de tres, cuatro, cinco, etc., átomos de aquel elemento fundamental.

La nueva nomenclatura designa estos carburos cíclicos por el nombre del carburo saturado correspondiente, precedido del prefijo *ciclo*. Las cadenas cerradas así constituídas no presentan en general la estabilidad de los núcleos carbonados, y constituyen el período transitorio entre los compuestos grasos y los aromáticos. Los *ciclanos* se encuentran en los petróleos del Cáucaso; se diferencian de sus isómeros de función etilénica y de cadena abierta, por ser mayor la densidad de aquéllos. Los puntos de ebullición son próximos á los que poseen los carburos etilénicos correspondientes.

Los *ciclanoles* son alcoholes pertenecientes á los esqueletos cíclicos antes citados. Como especie de este grupo puede citarse el *mentol*, que es una substancia incolora, sólida, cristalizable y de olor característico. Funde á 42°, siendo poco soluble en el agua y más en los disolventes orgánicos.

Terpenos.—Se designan con el nombre de terpenos á los carburos de hidrógeno que responden á la fórmula $(C_5 H_8)_n$, donde n es igual á 1, 2, 3, 4, etc., los cuales proceden del reino vegetal, constituyendo gran número de aceites esenciales. Entre ellos está el *terebenteno* ($C_{10} H_{16}$) ó *esencia de trementina*. Conocido desde muy antiguo, ha sido objeto de un número considerable de trabajos. Forma la casi totalidad de las esencias de trementina, encontrándose también más ó menos abundante en casi todas las esencias vegetales. Para su obtención se destilan directamente ó en corriente de vapor acuoso los jugos resinosos llamados trementinas, los cuales se producen por incisiones practicadas en los troncos de las *coní-*

feras, quedando como residuo una substancia transparente y amarillenta, que es la *colofonia*.

La esencia de trementina es un líquido de olor especial; su peso específico es cuando está pura 0,86, hierve á 156° y es soluble en el alcohol y éter. Arde con llama fuliginosa, disuelve el azufre, fósforo, caucho y resinas. La trementina comercial hierve entre 158 y 161° y su densidad varía de 0,86 á 0,89. Por la acción del aire absorbe oxígeno, resinificándose á la vez con producción de ozono.

Alcanfores.—Se designan con este nombre las substancias saturadas que responden á la fórmula $C_{10} H_{16} O$ y que poseen una función cetónica. Por mucho tiempo se ha creído que el número de alcanfores era considerable; los conocidos diferenciábanse por su olor, punto de fusión y poder rotatorio. Son, pues, combinaciones relacionadas por su constitución con los terpenos, encontrándose en gran número de aceites esenciales; poseen en general función cetónica ó alcohólica, recibiendo estos últimos la denominación de *canfoles*. Algunos pueden obtenerse por oxidación de los terpenos. Son cristalizables y volátiles, aun á la temperatura ordinaria, y despiden olor especial.

El *alcanfor ordinario* ($C_{10} H_{16} O$) ó *alcanfor del Japón*, se extrae del *Laurus camphora*, hirviendo las raíces y ramas con agua, la cual arrastra el alcanfor, condensándose después en las partes frías del aparato. También puede obtenerse como resultado de la oxidación del canfeno por el ácido crómico.

Como *esencias artificiales* se obtienen y usan otros alcanfores, por este hecho importantes. El *geraniol* y *rhodinol* se hallan en la esencia de geranio, de rosa, etc., y el *linalol* en la de espliego ó lavanda, limón, bergamota, etc. Tienen por fórmula $C_{10} H_{18} O$. El *geranial* ó *citral* $C_{10} H_{16} O$ es un aldehido que corresponde al *geraniol* y sirve como primera materia en la obtención de la *ionona* (*esencia de violeta artificial*).

Al lado de los productos de polimerización de los terpenos, conviene colocar el *caucho* y la *gutapercha*. El primero es de color blanco é impuro, contiene albúmina, esencias, grasas y materias colorantes. La *gutapercha* impura está constituída por una mezcla de carburos y de cuerpos oxigenados.

Cadenas cerradas heterogéneas.—Los átomos de los elementos polivalentes, pueden cerrar una cadena lineal de átomos de carbono. Así, el oxígeno, azufre y nitrógeno, cerrando espacio al unir dos átomos de carbono pertenecientes á la misma cadena lineal, originan anillos heterogéneos.

Entre los núcleos que se producen al cerrarse las cadenas por el oxígeno, están el *furfurânico* y el *pirónico*.

El *furfurano* $\left.\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\right\rangle O$.—Se halla entre los productos de la destilación seca de la madera de pino. Es un líquido incoloro, insoluble en agua y que hierve á 32°. Con la isatina disuelta en ácido sulfúrico da coloración violeta. Su derivado más importante es el *furfurol*, líquido incoloro, de olor especial, que al contacto del aire pardea y hierve á 162°. Posee las propiedades de los aldehidos y su grupo funcional aldehídico, modificado por reducción ú oxidación, da *alcohol furfurólico* ó *ácido piromúcico*.

Los dos núcleos fundamentales que se originan al cerrarse las cadenas por el azufre, son el *thiofeno* y el *penthiofeno*; el primero va unido al benceno comercial, conteniendo éste, aproximadamente, 0'5 p. $^0/_0$ de aquél.

Entre las especies de cadena cerrada heterogénea, réstanos citar el *pirrol*, *indol*, *indigotina*, *piridina* y *quinoleina*.

Pirrol.— $\left.\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\right\rangle NH$.—Existe en el *aceite de Dippel* procedente de la destilación de los huesos, de donde se extrae. Es un líquido incoloro, de olor parecido al del cloroformo y sabor ardiente, que hierve á 131° y es poco soluble en el agua.

Indol.—C_8H_7N.—Resulta de la unión del núcleo pirrólico con uno carbonado; se produce en grandes cantidades en la fermentación de materias albuminoideas por la influencia de ciertos fermentos (Bacillus coli). Hierve á 245°. Es destilable con el vapor de agua y posee un olor que recuerda el de las materias fecales (naftilamina).

La *indigotina* es una substancia colorante que se halla al estado de glucósido *(indican)* en varias plantas, la *Indigofera tinctoria*, la *Isatis tinctoria*, etc., muy abundante aquella en la India. Dicho glucósido experimenta con facilidad la hidrolización en presencia de un enzyma ó con los ácidos diluídos, desdoblándose en la glucosa denominada *indiglucina* é *indoxilo*, el cual por oxidación pasa á indigotina. El añil comercial procede de la América del Sur, Egipto y otros países.

Es insoluble en el agua y poco soluble en el alcohol y éter. Por la acción del calor se volatiliza, sublimándose en cristales de color azul con reflejos cobrizos. Es soluble en la nitrobencina, anilina y ácido acético glacial, pudiendo crista-

lizar en el seno de estos disolventes. Los oxidantes la transforman en *isatina*. La disolución sulfúrica de indigotina se emplea como reactivo del ácido nítrico, en contacto del cual pierde su color azul.

La *piridina* ($C_5 H_5 . N$), se encuentra en el aceite de Dippel y en el alquitrán de hulla asociada á otros compuestos básicos homólogos. Es líquida, incolora, soluble en el agua, hierve á 114,8°, tiene olor característico y posee reacción alcalina bastante acentuada. Algunos cuerpos hidrogenantes la transforman en *piperidina*, pero el ácido yodhídrico concentrado llega más lejos, dando origen al pentano y amoniaco.

La *quinoleína* ($C_9 H_7 N$) es un líquido incoloro, de olor especial, que hierve á 239°, poco soluble en el agua y más en el alcohol y éter.

CAPÍTULO XLIII

Alcaloides

Existen en algunos vegetales pertenecientes á las familias de las papaveráceas, rubiáceas, solanáceas y otras, muchas substancias básicas, fijas ó volátiles, llamadas *alcaloides*, cuya constitución molecular no está determinada de un modo cierto en el mayor número de las especies.

Se hallan en las plantas al estado de sales de los ácidos cítrico, málico y otros. La extracción, siendo volátiles, se practica sometiendo á digestión el vegetal con agua acidulada y destilando en corriente de vapor acuoso la disolución salina. Tratándose de los fijos ó sólidos se verifica primero la separación con ácido clorhídrico diluído, precipitando después la base con los hidratos alcalinos ó la cal; finalmente, se trata por cloroformo, éter ó alcohol amílico para disolver el alcaloide.

Para el estudio de los alcaloides deben agruparse según la familia del vegetal que proceden ó por su constitución química, si es conocida. La mayor parte son sólidos y no volátiles, siendo su solubilidad en el agua poco considerable, á no ser que estén en combinación con los ácidos minerales, disolviéndose mejor en el alcohol. Tienen sabor amargo y agrio. Desvían, por lo general, el plano de polarización de la luz á la izquierda (levogiros). La mayoría son muy venenosos, pero se usan en medicina administrados por pequeñas dosis. Se combinan con los ácidos para dar sales cristalizables bien definidas; poseen carácter básico. Su síntesis no ha podido aún realizarse, fuera de contadas especies.

La mayor parte de los alcaloides son aminas terciarias, no poseyendo ninguno el carácter de amina primaria. El tanino y otros cuerpos dan compuestos poco solubles, por lo que en los casos de intoxicación por alcaloides se usa el tanino como contraveneno. Todos generalmente son precipitados de sus disoluciones salinas por la potasa ó amoníaco, así como por

otros cuerpos llamados por esto *reactivos generales de los alcaloides.*

Con el tanino producen un precipitado blanco. El cloruro mercúrico da un precipitado blanco amarillento. Con el ácido fosfomolíbdico prodúcese en unos casos precipitado blanco y en otros amarillo. M. Schulze ha indicado un reactivo que precipita la mayor parte de los alcaloides naturales; se obtiene dicho reactivo haciendo caer gota á gota percloruro de antimonio en una solución de ácido fosfórico. Algunas materias, como el ácido tartárico, el azúcar, la albúmina, impiden la precipitación por un cierto número de reactivos.

ALCALOIDES VOLÁTILES

Cicutina.—$C_8 H_{17} N$.—*Conina.*—Su síntesis fué realizada por Ladenburg, partiendo de la piridina. Se halla en la *cicuta* (*Conium maculatum*).

Es un líquido incoloro, oleaginoso, de olor desagradable y poco soluble en el agua. Hierve á 167°. En contacto del aire toma color pardo rojizo. Su poder rotatorio es dextrogiro é inactiva la obtenida sintéticamente. Mézclase en todas proporciones con el alcohol y éter. El agua de cloro determina un gran enturbiamiento blanco en la mezcla del alcaloide y agua.

Nicotina.—$C_{10} H_{14} N_2$.—Se encuentra en el tabaco, unida á los ácidos málico y cítrico. Es líquida, incolora, oleosa, de olor á tabaco y hierve á 247°. Es levogira, fácilmente soluble en el agua, alcohol y éter. Con el cloruro platínico produce un precipitado blanco amarillento. El cloruro de oro en exceso da un precipitado amarillo rojizo, difícilmente soluble en el ácido clorhídrico. Es muy venenosa y se considera como un derivado de la piridina.

ALCALOIDES FIJOS

Alcaloides del opio (papaveráceas).—El opio es un zumo espeso que se obtiene mediante incisiones practicadas en las cápsulas verdes de la adormidera (*Papaver somniferum*), siendo su composición bastante compleja. El opio es hipnagogo y analgésico. Tiene aplicación en medicina.

Morfina.—$C_{17} H_{19} N O_3$.—Fué extraída del opio por Sertürner (1806), siendo uno de los primeros alcaloides conoci-

dos. Se prepara tratando el extracto acuoso del opio por el amoníaco y el carbonato sódico y se purifica por disolución en alcohol hirviente. Es una masa cristalina que se descompone y funde á 230°, poco soluble en el agua, más en el alcohol y apenas en el éter, siendo sus mejores disolventes el alcohol amílico y el éter acético. Su poder rotativo es levogiro. Es calmante y narcótica.

Las sales de morfina con el cloruro férrico en exceso dan coloración azul ó verde que desaparece con los ácidos. Con el ácido yódico dejan yodo libre, colorando de azul el engrudo de almidón. La morfina ó sus combinaciones en contacto del ácido nítrico dan un líquido amarillo rojizo. El reactivo de Fröhde[1] produce con la morfina una coloración violeta que se torna azul, verde, amarilla y después rojiza.

Codeína.—$C_{17} H_{18}.C H_3.N O_3$.—Fué descubierto por Robiquet (1832). Se obtiene calentando la morfina con yoduro de metilo en disolución alcohólica. Cristaliza en prismas rómbicos, fusibles á 150°, sólubles en el agua, alcohol y éter. Es levogira. Se distingue de la morfina por su solubilidad en el éter, por no reducir el ácido yódico ni colorar la sal férrica. Es monoácida y muy venenosa. Se emplea en medicina.

Disuelta en exceso de ácido sulfúrico concentrado y en caliente se transforma en codeína amorfa. Por la acción prolongada del ácido sulfúrico adquiere color verde obscuro intenso.

Narcotina. — $C_{22} H_{23} N O_7$, — Fué aislada por Derosne en 1803. Se obtiene por la acción del ácido clorhídrico diluído sobre el residuo de tratar el opio por el agua. El clorhidrato así obtenido se descompone por el carbonato sódico; el precipitado se redisuelve con alcohol y la disolución cristaliza en prismas orthorómbicos que funden á 178°, poco solubles en el agua y más en el alcohol y éter. Actúa como base terciaria débil. Con el agua de cloro adquiere color verdoso, que por adición de amoníaco se torna amarillo rojizo. Con el cloruro férrico toma matiz rojo obscuro. El ácido tánico da un precipitado blanco en las disoluciones salinas.

Como procedentes también del opio podemos citar la *narceína* $C_{23} H_{29} N O_9$, la *papaverina* $C_{21} H_{21} N O_4$ y la *tebaína* $C_{19} H_{21} N O_3$, siendo esta última, según Claudio Bernard, el más enérgico de los alcaloides del opio, colocándola en primer término como convulsivante.

Alcaloides de las liináceas.—Cocaina.—$C_{17} H_{21} N O_4$.—Fué

1 Cinco miligramos de molibdato sódico disueltos recientemente en 1 c. c. de ácido sulfúrico.

descubierta por Niemann. Está contenida en las hojas de la coca de Levante (Erythroxylon coca) asociada á otros alcaloides, de los cuales el más conocido es la *cocaína* que posee la propiedad de producir anestesia local. Cristaliza en prismas, fusibles á 98°, solubles en el agua, alcohol y éter. Por hidrolisis se destruye dando *ecgonina*, ácido benzoico y alcohol metílico.

Alcaloides de las estricneas.—Estricnina.—$C_{21} H_{22} N_2 O_2$.—Fué descubierto por Pelletier y Caventon (1818). Se encuentra en la nuez vómica y en las habas de San Ignacio. Es dextrogira, muy poco soluble en el agua (disuelta en $^1/_{7000}$ partes de este líquido le comunica un sabor amargo, el cual se manifiesta de modo muy sensible), soluble en el alcohol amílico é insoluble en el éter. Forma cristales que funden á 284°. Funciona como base terciaria; es el más violento de los venenos convulsivos. Se usa en medicina.

Con el amoníaco y las disoluciones salinas de estricnina, se obtiene un precipitado soluble en exceso y que al poco tiempo cristaliza en agujas fácilmente recognoscibles. Con agua de cloro se produce precipitado blanco de estricnina triclorada. En el ácido nítrico concentrado se disuelven la estricnina y sus sales en un líquido incoloro que, calentado, pasa á amarillo. El tanino con las sales estrícnicas da un precipitado denso, blanco é insoluble en el ácido clorhídrico.

Brucina.—$C_{23} H_{26} N_2 O_4$.—Se halla en los mismos materiales que la estricnina. Cristaliza en prismas romboidales oblicuos, fusibles á 178° y es más soluble en el agua y alcohol que ésta é insoluble en el éter. Es levogira y muy tóxica.

Con el ácido nítrico se obtiene una coloración roja extremadamente sensible. El cloruro mercúrico da un precipitado blanco compuesto de granitos redondos y cristalinos.

La *curarina* es, como la estricnina y brucina, muy venenosa.

Alcaloides de las rubiáceas.—Quinina.—$C_{20} H_{24} N_2 O_2$.—En la corteza de diferentes árboles de los géneros Cinchonia y Remya, existen varios alcaloides, siendo entre ellos el más importante la quinina. Fué descubierta por Pelletier y Caventon en 1820. Es una substancia cristalizable en prismas con tres moléculas de agua, poco solubles en ella y bastante en el alcohol, éter y cloroformo. Anhidra funde á 177° é hidratada á 57°. Es una base enérgica, siendo terciarios sus dos átomos de nitrógeno. Las disoluciones diluídas de sus sales presentan fluorescencia azul, la cual sirve para su reconocimiento. Se admite que su estructura puede representarse por la fórmula siguiente:

$$C H_3 O. C_9 H_5 N\text{-}C_{10} H_{15} (O H) N.$$

La quinina es un antitérmico y un verdadero específico contra la malaria.

Las sales de quinina con agua de cloro y amoníaco en exceso dan coloración verde. El bicarbonato sódico origina un precipitado blanco en las disoluciones ácidas y neutras. El ácido nítrico concentrado la disuelve en un líquido incoloro, que por el calor se hace amarillo. El dicromato potásico produce un poso anaranjado, y con la potasa y el amoníaco dan las sales de quinina un precipitado blanco de quinina, soluble en el éter.

Cinconina.—$C_{20} H_{24} N_2 O$.—Se presenta en prismas transparentes, brillantes, ó en agujas finas, y también en polvo blanco y ligero si procede de precipitar las disoluciones concentradas. Es insípida al momento, manifestándose después con el sabor amargo de las quinas. Es casi insoluble en el agua fría, poco en el alcohol diluído, pero por el calor lo es mucho en el absoluto; el éter no la disuelve. Los ácidos la neutralizan completamente. El ácido sulfúrico concentrado la disuelve, dando un líquido incoloro que por el calor vira al moreno y después al negro. Con el tanino fórmase precipitado blanco.

Alcaloides de las solanáceas.—Atropina.—$C_{17} H_{23} N O_3$.—Se encuentra en todas las partes de la belladona. Forma pequeños prismas y agujas incoloras brillantes. Posee sabor muy amargo; funde á 90° y se volatiliza hacia los 140°. Es soluble en el agua, alcohol y éter. Se combina con los ácidos para dar sales. El alcaloide y sus sales son venenos narcóticos. El carbonato amónico y los bicarbonatos alcalinos no precipitan las sales de atropina. Haciendo pasar una corriente de cianógeno por una disolución alcohólica de atropina bastante concentrada, el líquido se colora de pardo rojo.

Glucósidos.—Reciben el nombre de glucósidos aquellas substancias de origen vegetal que por la acción de los ácidos, álcalis, fermentos solubles ó enzymas, desdóblanse en un azúcar y materias distintas como resultado de una acción hidrolítica. Entre los más importantes están la *salicina*

$$C_{13} H_{18} O_7 (C_6 H_{11} O_5\text{-}O\text{-}C_6 H_4\text{-}C H_2 . O H)$$

contenida en las cortezas del sauce, del cual se extrae mediante ebullición con agua; la *amigdalina* $C_{20} H_{27} N O_{11}$, $3 H_2 O$,

que se halla en las hojas del laurel, cerezo y otros vegetales; la *glicirricina* ($C_{44} H_{63} N O_{18}$), que existe combinada en las raíces del regaliz, y la *solanina* ($C_{42} H_{75} N O_{15}$) contenida en la hierba mora.

Albuminoides.—Se designan con este nombre varias substancias nitrogenadas de composición compleja, las cuales se hallan en los organismos vegetales y animales. Dichas substancias pueden dividirse en *albúminas*, *albuminoides* y *productos de asimilación* y *desasimilación*, siendo los elementos químicos que integran sus moléculas el oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, azufre y carbono. Se hallan en el protoplasma, en casi todo el organismo y en los líquidos que contribuyen á la nutrición.

Los albuminoides son sólidos, insípidos, semitransparentes, solubles en el agua y disoluciones salinas. Generalmente son levogiros y coloidales. Por la acción del calor, de los ácidos, sales, alcohol, etc., se coagulan, convirtiéndose en cuerpos insolubles.

Las reacciones características que los distinguen, son: el reactivo de Millon[1] produce en líquido hirviente una masa roja coagulada; el ácido nítrico concentrado los disuelve dando coloración rojiza, y en contacto de la potasa y unas gotas de disolución diluída de sulfato cúprico al 2 p. $^0/_0$ originan una coloración que vira del rojo al violado.

Se llaman *peptonas* los productos de transformación por la pepsina, fermento del jugo gástrico, de diferentes materias albuminoideas, como la caseína, fibrina, gluten, albúmina, etcétera. Son solubles en el agua.

Clasificación de los albuminoides.—Las *protaminas* son albuminoides embrionarios obtenidos de los espermatozoos de los peces. Poseen carácter básico, combinándose por ello con los ácidos.

Las *proteinas*, solubles en el agua pura ó en las disoluciones diluídas de las sales alcalinas, precipitan por el ácido acético.

Las *histonas* forman el tránsito de las protaminas á las albúminas.

Las *albúminas*, de las cuales son tipo la de la clara de huevo y la de la sangre, son solubles en el agua destilada y en las disoluciones diluídas de las sales alcalinas.

Las *globulinas* son insolubles en el agua pura y solubles

1 Disolución de nitrato mercúrico con vapores nitrosos.

en las disoluciones de los cloruros alcalinos. Precipitan por el ácido acético.

Las *fibrinas* son insolubles en el agua pura, y parcialmente y con lentitud, solubles en las disoluciones de los cloruros, nitratos y sulfatos alcalinos.

Los *proteídos* en su descomposición dan proteínas y otros cuerpos no albuminoideos. Según Kossel, son éstos los instrumentos más importantes de las funciones vitales.

Los *glucoproteídos*, de los cuales es tipo la *mucina* obtenida de las glándulas submaxilares, dan por hidrolisis proteína.

Los *núcleoalbuminoides* son los que poseen fósforo, formando parte del grupo prostético.

Los *cromoproteídos* se suponen formados por proteínas en unión con grupos prostéticos. De todos ellos el más conocido es la *hemoglobina* que se aisla de los glóbulos rojos de la sangre La *pinnaglobina* es el cromoproteído del molusco *Pigna squamosa*, en el cual, el hierro de la hemoglobina está sustituído por el manganeso. La *hemocianina* es el de la sangre de algunos cefalópodos y crustáceos.

FIN

ÍNDICE GENERAL DE MATERIAS

PARTE PRIMERA

Nociones de Química general

Páginas

PARTE SEGUNDA

Química inorgánica.—Metaloides

Páginas

Páginas

Páginas

PARTE TERCERA

Química inorgánica.—Metales

Páginas

Páginas

Páginas

Páginas

Páginas

PARTE CUARTA

Química orgánica

Páginas

Páginas