

# CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

## ORIENTACIONES

La comisión de revista, interpretando fielmente los planes a desarrollarse en el período 22-23 por nuestra Comisión Directiva, cree necesario, dar a conocer cual ha de ser la norma a seguirse desde ésta dirección. Pondrá ésta comisión todo su entusiasmo, tratando de llevar al máximo su buen sentido, para dar a nuestros compañeros y lectores el mayor número de datos de interés científico.

Creemos que es un deber nuestro, tratar de divulgar por intermedio de ésta revista, los trabajos y publicaciones más importantes que no, estén al alcance de todos.

Además cuando sea necesario defender o criticar actitudes estudiantiles, o profesionales, lo haremos con amplitud de espíritu. Esta es una tribuna libre en la que todos nuestros asociados están obligados a cooperar aportando ideas y trabajos, sobre todo esto último, pues para tener derecho a criticar una obra, es necesario por lo menos haber hecho algo.

Trataremos de mitigar los errores que por la inexperiencia nata de la poca vida del centro, se haya podido caer. Guiados por estos propósitos advertimos que a partir del próximo número de esta publicación se corregirá su nombre. El verdadero nombre de nuestra revista es *Chemia* y no *Kemeia* como se lo ha traducido, erróneamente.

Transcribimos el siguiente párrafo que aclara definitivamente el punto: « La parola chemia dice il Boerthaave nei Prolegomeni del suo *Nuovo metodo di chimica* (1732) in Greco si scriverebbe Χημια e in latino *chemia* meno frequentemente *chymia* ». Pág. 24. *Storia della chimica*, Sir E. THORPE. Versione dall'Inglés STEN, Torino 1911.

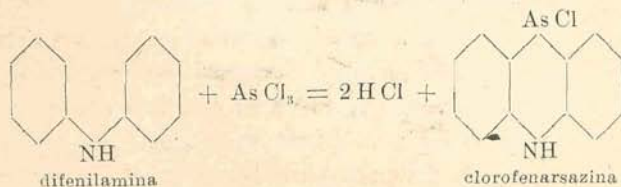
LA REDACCIÓN.

COLABORACIONES

Del Dr. Enrique V. Zappi

COMPUESTOS HETEROCICLICOS ARSENICALES

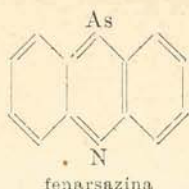
Los derivados arsenicales análogos a la piperidina y a la pirrolidina eran los únicos compuestos heterocíclicos arsenicales conocidos (1) hasta que se observó que la reacción entre la difenilamina y el tricloruro de arsénico conduce fácilmente a un derivado del tipo de la fenazina (2), la fenarsazina



Esta clorofenarsazina posee las mismas propiedades irritantes de la clorodifenilarsina de la cual sólo se diferencia por el puente NH <

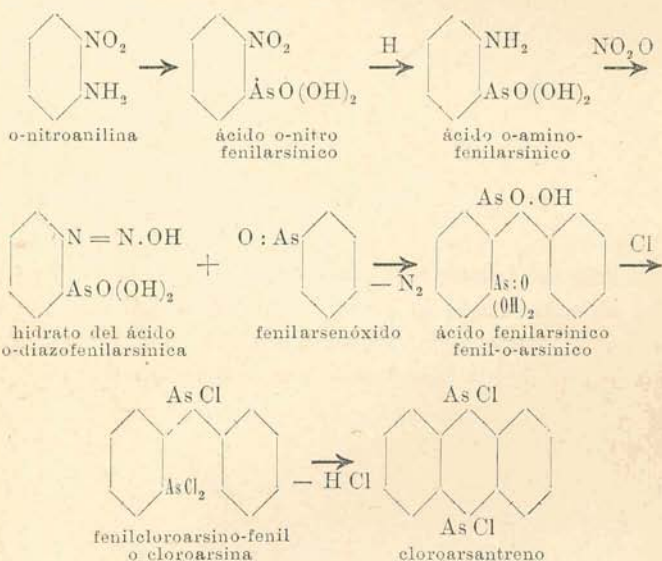
Calentada en el vacío pierde HCl y se transforma en la base libre la fenarsazina, a la cual se atribuye una estructura quinónica para explicar la coloración amarillo-naranja que posee:

- (1) GRÜTTNER y WIERNIK, *Berichte Deuts. Chem. Ges.* 1915, XLVIII, 1473.  
 GRÜTTNER y KRAUSE, *Loc. cit.*, 1916, XLIX, 437.  
 ZAPPI, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1916, (4), XIX, 151; 290. — *Anales Soc. Quím. Argentina*, 1916, VI, 134; 224.  
 ZAPPI y LANDABURI, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1918 (4) XXIII, 324.  
 MORGAN, *Organic compounds of Arsenic and Antimony*, Lóndon, 1918.  
 (2) WIELAND y RHEISHEIMER, *Liebig's Annalen*, 1921, CCCXXIII, I.



La fenarsazina es caracterizada por su reactividad exagerada hacia ciertas sustancias, como ser alcohol, fenol, ácido acético, formando con ellas compuestos de adición y la facilidad con que estas reacciones tienen lugar es atribuida a la poca estabilidad que tiene la doble ligadura quinónica del As.

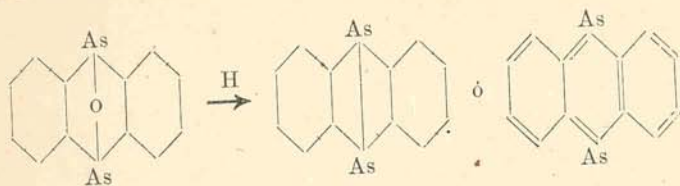
El derivado arseniado análogo a la fenazina, el arsantreno, ha sido preparado (3) por la siguiente serie de reacciones a partir de la o-nitroanilina.



Esta sustancia, como es frecuente en los derivados halogenados de las arsinas, tiene sus dos átomos de Cl fácilmente hidrolizables y la acción de una solución acuosa de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Na}_2$

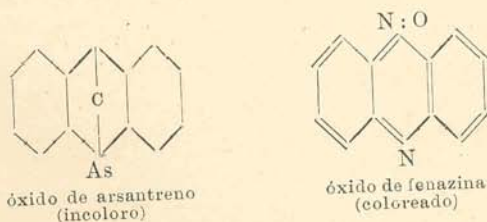
(3) KALB, *Lielig's Annalen*, 1921, CCCXXIII, 99.

produce, no el dihidroxi derivado, sino el óxido de arsantreno, que por reducción origina el arsantreno:

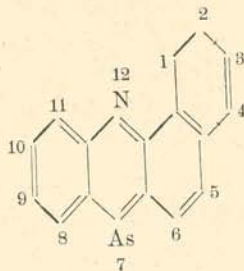


substancia de color anaranjado mientras que el análogo nitro-genado, la fenazina es solo débilmente coloreada de amarillo.

El hecho de que el óxido de arsantreno sea inodoro mientras que el óxido de fenazina es de color amarillo rojizo es atribuído a que el primero tiene un puente de O mientras el segundo posee una estructura quinónica como cromóforo:



Finalmente el compuesto heterocíclico más complicado que se ha obtenido hasta el presente (4) por acción del tricloruro de arsénico sobre la fenil  $\alpha$ -naftilamina, es la benzofenoarsazina cuya probable fórmula de constitución se representa así:



E. V. Z.

(4) LEXIS y HAMILTON, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1921, XLIII, 2218.

De los doctores Antonio Ceriotti

y Alfredo Sanguinetti

## EXTRACTOS DE MALTA

Su composición y análisis. Variedades comerciales

Extractum malti. - Extracto de malta. -  
Extrait de malt. - Estratto di malto. - Es-  
tratto d'orzo tallito. - Extract of malt. - Malt  
extract. - Malz extract.

Es notorio que en el comercio de la metrópoli circulan en profusión numerosas marcas de bebidas. impropriadamente denominadas *Extractos de malta*, con prospectos y etiquetas donde se ensalzan sus propiedades tónicas y hasta se transcriben en órganos de propaganda certificados de médicos que afirman su aplicabilidad a la alimentación de enfermos débiles, convalecientes y madres que se hallan en el período de la crianza.

Con el propósito de conocer la composición y condiciones farmacodinámicas de los mencionados productos, cuyos métodos de fabricación sabíamos no eran los recomendados para elaborar el extracto de malta genuino, sometimos a un detenido examen las marcas de mayor expendio, elaboradas en el país y de procedencia extranjera, obteniendo los datos y coeficientes analíticos de que se hará mención oportunamente.

Realizando simultáneos estudios bibliográficos sobre la cuestión nos encontramos que Muttelet (1) refiriéndose a las conclusiones de investigaciones practicadas en la Estación Agronómica de Connecticut en productos alimenticios y farmacéuticos, hacía notar que sobre treinta y tres muestras de extractos de malta examinadas en aquel Instituto, solamente dos respondían a las condiciones establecidas en la farmacopea estadounidense, que reserva dicha nomenclatura al producto que « contiene bajo su forma activa todos los principios de la malta o cebada germinada ».

Por razones que<sup>2</sup> preveíamos al iniciar nuestro trabajo, los resultados obtenidos por nosotros no son diferentes de los de

Connecticut según se desprende de los análisis que hemos efectuado, sobre muestras de extractos de malta, cuyo renombre y crédito comercial quisierámos hubiese correspondido a su naturaleza y composición intrínseca.

#### DEFINICIÓN Y COMPOSICIÓN DEL EXTRACTO DE MALTA GENUINO.

Tratándose de un producto al que se le atribuyen propiedades energéticas y nutritivas al mismo tiempo que cualidades tónicas y terapéuticas, consideramos oportuno buscar su definición y características en farmacopeas oficiales de distintos países,

Ni en la Farmacopea Argentina (edición de 1908), como tampoco en la Francesa (edición de 1920), Española (edición de 1915), Italiana (edición de 1920). Suiza (edición de 1907), existen datos de ninguna naturaleza sobre el extracto de malta, pero si hallamos referencias sobre su fabricación y ensayo técnico en la de los Estados Unidos de América (8ª revisión decenal), que ya hemos mencionado, y cuyas prescripciones concuerdan en general con las opiniones vertidas por los autores que se han ocupado de la materia.

Según *The Extra Pharmacopeia of Martindale and Westcott* (16ª edición, año 1915, vol. I, 1903), el extracto de malta es una preparación semilíquida, de color pardo, de densidad aproximada a 1400, de sabor dulce agradable y constituida principalmente por maltosa (alrededor de 50 %), dextrina, dextrosa, diastasa, proteídos, fosfatos y principios aromáticos.

El producto aludido, según la misma farmacopea, se obtiene mezclando malta con agua tibia (55° C o sea 131° F), prensando, filtrando y evaporando en el vacío la solución a temperatura inferior a 55° C, debiendo solubilizar dos veces su propio peso de almidón de arrow-root en treinta minutos a 40° C.

El método de fabricación precedentemente indicado, no difiere del que se aconseja en *Squire's Companion to the British Pharmacopeia* (18ª edit. 1908, 268).

Guareschi (2) considera al extracto de malta como « una solución acuosa que contiene todas las partes solubles de la malta (cebada germinada) reducida por evaporación a consistencia de extracto ».

Por otra parte hemos mencionado ya la definición precisa de la farmacopea de Estados Unidos, confirmada por Baker (3) al manifestar que el valor medicinal del extracto de malta depende de la proporción de hidratos de carbono asimilables que contiene y sobre su particular acción diastásica.

Agrega dicho autor, con mucho fundamento por cierto, que los extractos de malta líquidos que se expenden en gran escala en los Estados Unidos contienen reducidas proporciones de hidratos de carbono, al mismo tiempo que carecen de actividad diastásica y cuyo contenido en alcohol oscila habitualmente entre 0,5 y 5 por ciento.

Esta aseveración categórica es corroborada por Leach (4) al declarar que existen en el comercio yanqui muchos titulados « extractos de malta », extensamente anunciados por sus virtudes tónicas y medicinales, que tienen el sabor y consistencia de cervezas comunes o concentradas.

En realidad, prosigue el nombrado autor, se trata de simples cervezas, cuya única diferencia reside principalmente en su cotización comercial o precio de venta al consumidor.

En nuestro país y especialmente en esta ciudad, como lo demuestran los análisis practicados, los hechos ocurridos son exactamente análogos, circunstancias que no deben haber advertido los médicos que han otorgado certificados recomendando el uso de pretendidos extractos de malta, cuya composición química no responde en ninguna forma a la bebida auténtica, que por más de un concepto debe merecer la protección de las autoridades sanitarias del país.

Prosiguiendo la labor bibliográfica nos encontramos con las opiniones concretas de Parry (5), quien refiriéndose al extracto de malta lo considera como el producto comercial preparado en gran escala por la evaporación de una infusión de malta a muy reducida presión y temperatura, suficientemente baja para no destruir las propiedades de la diastasa.

En el análisis del extracto de malta, continúa, la determinación más importante es la actividad diastásica considerando que su valor principal depende del poder de convertir al almidón en hidratos de carbono fácilmente asimilables.

A continuación transcribe los siguientes análisis de extrac-

tos de malta comerciales, practicados por A. R. Ling y publicados en el *Analyst* (1904, 29-244).

	1	2	3	4	5	6
Densidad a 15°....	1,3957	1,3951	—	—	1,4084	1,3778
Alcohol % en vol..	0	0	0	0	0	0
Maltosa..... %	31,1	30,9	24,8	27,4	34,2	25,2
Dextrosa..... %	17,2	18,2	22,0	19,1	12,5	20,0
Dextrina..... %	9,8	8,6	10,0	9,8	9,9	6,7
Cenizas..... ‰	1,45	1,49	1,58	1,64	1,34	1,64
Valor diastásico (Lintner).....	30°8	27°2	32°3	25°6	39°2	46°5

Helbing y Passmore (*Chem. Centr. bl.* 1893, I, 399), han obtenido en el exámen de siete muestras de extracto de malta los siguientes resultados:

*Agua* % 25,48-35,89; *Azúcar (maltosa)* 45,30-61,60;

*Cenizas* 1,09-1,50; *Acido fosfórico* 0,21-0,55;

*Polarización de una solución al diez por ciento* 63°,4°-77°,80°.

En cuanto al poder diastásico, dichos autores comprobaron que para sacarificar su propio peso de almidón los extractos examinados requieren de nueve a treinta y cinco minutos.

Según puede deducirse de la simple observación de los resultados obtenidos por Ling, la evaluación del poder diastásico es fundamental para apreciar la bondad del producto, circunstancia que tiene también en consideración C. Junek al sostener que « un buen extracto de malta debe disolver y transformar en azúcar su propio peso de almidón en diez minutos » (Guareschi, loc. cit.).

Wiley (6) después de referirse extensamente a las diversas bebidas que circulan en el comercio con la denominación de extracto de malta, expresa que esa nomenclatura debe ser reservada para el extracto de malta puro y simple, que no contiene alcohol ni lúpulo y en cuya preparación se hayan seguido estrictamente las normas de la Farmacopea Oficial de los Estados Unidos.



V. Villavecchia en su diccionario de merceología y química aplicada (1902, pág. 445) expresa lo siguiente:

« Los extractos de malta se preparan por extracción de la malta verde o secada al aire con agua y concentrada la solución a consistencia siruposa.

« Se obtienen así, jarabes densos o extractos casi sólidos, amarillentos y muy dulces que se utilizan para preparar bebidas y directamente como alimento nutritivo y corroborante.

« No deben confundirse estos productos con las cervezas condensadas ni concentradas que contienen siempre alcohol en cantidad variable ».

#### BEBIDAS DENOMINADAS « EXTRACTOS DE MALTA ».

En los análisis que hemos practicado y cuyos resultados acompañamos, se han seguido los métodos habituales de laboratorio, razones que nos permiten omitir su exposición detallada.

Creemos no obstante, que es oportuno hacer algunas manifestaciones sobre la determinación del poder o valor diastásico, operación que, debe ser efectuada siguiendo una técnica apropiada y permanente para la concordancia y comparabilidad de los resultados.

Sherman (7) después de una exposición minuciosa sobre los distintos procedimientos propuestos para la determinación de que se trata, llega a la conclusión, por cierto acertada, de que es necesaria la unificación de los métodos para determinar y expresar el poder diastásico derivados, teniendo en cuenta que solamente así los resultados obtenidos por distintos operadores pueden tener un valor efectivo y comparable.

Debemos sin embargo hacer notar, que mientras no existan disposiciones oficiales en nuestro país sobre la materia, podría adoptarse como método para la determinación del valor diastásico el propuesto por Junck, cuyos resultados son satisfactorios y responden en terminos generales a las existencias de las Farmacopeas Británica (edición de 1907) y la de los Estados Unidos, que por disposición expresa han incluido el ensayo fundado en la sacarificación del almidón.

*Análisis de extractos de malta.*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Densidad a 15°.....	1,046	1,046	1,024	1,087	1,051	1,053	1,050	1,023	1,033
Alcohol..... %	2,80	2,40	5,00	vestigios	2,60	2,60	1,60	vestigio	4,50
Extracto..... ‰	128,60	140,00	86,20	252,10	151,20	152,90	147,60	76,30	96,01
Cenizas..... »	3,00	3,10	3,00	4,50	3,10	3,60	2,95	2,20	2,90
Maltosa..... »	56,40	46,80	20,80	125,00	83,30	72,10	70,70	19,50	25,14
Acidez en ácido láctico »	4,80	4,90	4,50	3,82	3,51	5,65	4,20	2,60	3,15
Materia colorante.....	nat	nat	nat	nat	nat	nat	uat	nat	nat
Substancias conservadoras	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Poder diastásico (1) .....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Poder licuante (2).....	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(1) (2) V. VILAVRECHIA & P. NICOLARDO, *Traité de Chimie Analytique appliquée*, Paris 1921, II, 183

CONCLUSIONES.

Según se deduce de los resultados analíticos obtenidos y de acuerdo con las autorizadas opiniones de la unanimidad de los autores consultados, consideramos:

a) que es indispensable prohibir el uso de la nomenclatura « *extracto de malta* » para designar a bebidas que contienen alcohol y carecen de actividad diastásica;

b) que es igualmente necesario reglamentar la propaganda periodística de substancias de aplicación medicinal o alimenticia, evitándose así que el público pueda ser inducido en error o engaño sobre la verdadera naturaleza o composición del producto;

c) que los rótulos, marbetes y leyendas que llevan los envases de expendio sean sometidos a la aprobación de las autoridades respectivas, para impedir la circulación de productos espurios o el empleo de nomenclaturas fraudulentas.

A. CERIOTTI Y A. SANGUINETTI,

NOTAS BIBLIOGRÁFICAS.

(1) M. C. F. MUTTELET, *La repression des fraudes aux Etats Unis* « Ann. des falsif. », 1915, 219.

(2) I. GUARESCHI, *Commentario della Farmacopea Italiana*, II, p. 1<sup>a</sup>, Torino 1897, 477.

(3) J. L. BAKER, *Allen's Commercial Organic Analysis*, London 1910, I, 145.

(4) A. E. LEACH & A. L. WINTON, *Food Inspection and Analysis*, New York 1920, 761.

(5) E. J. PARRY, *Foods and Drugs*, London 1911, I, 155.

(6) H. W. WILEY, *Beverages and their adulteration*, Philadelphia 1919, 270.

(7) H. C. SHERMAN, *Methods of Organic Analysis*, New York 1919, 113.

De A. Coppola y V. Deulofeu

## TIO-UREA

La tio-urea, sulfourea o tiocarbimida, fué descubierta por el químico inglés Reynolds en el año 1869 (*Jour. Chem. Soc.*, t. 22, pág. 2). Su fórmula  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , la indica como proveniente de la urea, por substitución del S al O; su método de preparación hace proceder estos dos cuerpos de otros que son también semejantes, pero entre sus formaciones hay una diferencia notable:

La reacción  $\text{O CN} \cdot \text{NH}_4 \rightleftharpoons \text{OC}(\text{NH}_2)_2$  conduce a un estado de equilibrio que para grandes intervalos de temperatura da para la urea más de 90 %, efectuándose la reacción aún en solución.

La reacción  $\text{SCN} \cdot \text{NH}_4 \rightleftharpoons \text{SC}(\text{NH}_2)_2$  se produce tan solo por fusión del sulfocianuro de amonio, y conduce a  $170^\circ$ , temperatura que da el óptimo de rendimiento a un estado de equilibrio determinado por Reynolds-Werner (*Jour. Chem. Soc.*, t. 83, pág. 1, 1903) que da 24,73 % de tio-urea y 75,24 % de sulfocianuro.

*Preparación.* — Para la preparación de la tio-urea a partir del amoníaco, y el sulfuro de carbono, se utilizaron datos de los trabajos efectuados por Schulze (*Jour. Prakt. Chem.* [2] t. 27, pág. 518, 1883), Claus (*Ber.*, t. 6, pág. 727, 1873 y *Ann.*, 179, pá. 113, 1875, Vohlard (*Ber.*, t. 7, pág. 95, 1874) y Reynolds (*loc. cit.*), los cuales condujeron a la siguiente técnica:

Se coloca en un balón o frasco que se pueda tapar bien, 174 cc. de sulfuro de carbono, 1300 cc. de alcohol a  $95^\circ$  y 1300 cc. de amoníaco ( $d = 34$ ), y se tapa bien. La mezcla que se colorea inmediatamente de un color amarillo rojizo, se agita frecuentemente al principio y se cuida de mantenerla a

la temperatura ambiente (25°), pudiendo observarse la existencia en su interior de una pequeña presión producida probablemente por la formación de sulfuro de amonio y el aumento pequeño de temperatura, que dilata los vapores de alcohol y sulfuro de carbono existentes en el interior del frasco.

Poco tiempo después de agitada la mezcla se depositan abundantes cristales amarillos que se comprobó eran de ditio-carbamato de amonio. Este depósito de cristales llega a un límite, y poco a poco los mismos se redisuelven totalmente para llegar a lo cual se tarda hasta ocho días o más.

El líquido resultante, se destila a baño maría, hasta decoloración, pudiendo filtrarse para separar las impurezas que tuviera en suspensión.

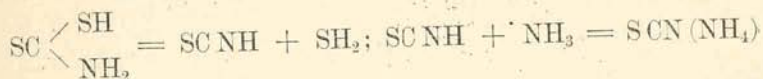
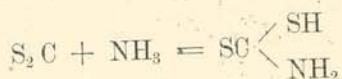
El filtrado se calienta luego también a baño maría, en una cápsula de porcelana adecuada hasta que se observa la formación de cristales de sulfocianuro de amonio. Entonces se pasa del baño maría al fuego directo y tratando de llegar rápidamente a la temperatura de 170-175°, entre las cuales se mantiene a la masa fundida por lo menos durante una hora, desprendiéndose continuamente vapores, y humos blancos formados en gran parte por anhídrido sulfuroso y amoniaco. Se trata entonces la masa fundida, sin permitir que se enfríe, con 100 cc. de agua a unos 80°, la cual a esa temperatura la disolverá totalmente, y por enfriamiento se obtendrán agujas largas y sedosas, características de la tiourea cuando cristaliza de las soluciones conteniendo sulfocianuro de amonio. Puede también filtrarse rápidamente en caliente la solución obtenida para separar impurezas insolubles, principalmente, compuestos melámicos.

Una vez que se ve que no se depositan más cristales, se filtra a la trompa, se lava con alcohol a 95° y se hacen secar, no habiendo sido delicuescences los preparados por nosotros.

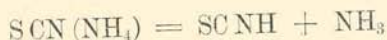
Pueden también obtenerse en forma de bipiramides rómbicas, por recristalización. Rendimiento máximo: 75 gr.

La tiourea se forma en esta reacción por transposición molecular del sulfocianuro amónico, pues este se forma en la primera parte de la reacción, constituyendo la operación un

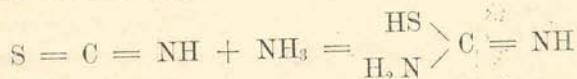
método de preparación del mismo. La formación de gran cantidad de cristales de ditiocarbamato amónico, permite suponer que las reacciones que ocurren son las siguientes:



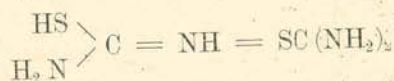
La transformación del sulfocianuro de amonio en tiourea, puede explicarse por una serie de reacciones semejantes a las que conducen a la formación de la úrea; el sulfocianuro se descompondría por el calor:



y el amoníaco se fijaría entonces directamente sobre el carbono, rompiendo la doble ligadura con el azufre:



y luego por simple transposición:



A. COPPOLA Y V. DEULOFEU.

De Felipe A. Justo (h)

## TANINOS - CLASIFICACION Y CONSTITUCION

En el año 1787, Scheele (1) extrajo de la nuez de agalla un producto que llamó « Principium Adstringens ». En el mismo año Kunzemüller y Richter hablan también del mismo cuerpo, aunque es probable que el de estos investigadores no fuese el mismo que el extraído por Scheele.

Muchas son las substancias conocidas con el nombre de Taninos, halladas en infinidad de vegetales, y que tienen como caracteres comunes: Sabor adstringente; el de dar con las sales férricas una coloración verde o azul-negra; ser precipitados por los alcaloides, soluciones de gelatina, por albúmina y por los electrólitos; curtir las pieles.

La composición y propiedades varían mucho con la procedencia, y de aquí la necesidad de agruparlos de acuerdo con sus caracteres más comunes.

En un principio se les dividió según el color que daban con el cloruro férrico y así existían dos grupos: aquellos que daban coloración azul, los « hierro-azules », derivados del pirogalol y los que daban coloración verde, los « hierro-verdes », derivados de la pirocatequina. Pero la presencia de álcalis, ácidos o impurezas modifican el color o tienen influencia en su producción, por lo cual esta división no es conveniente ni segura,

A los taninos « hierro-azules », Stenhouse (2) los considera como glucósidos.

Otra clasificación fué dada por Böttinger (3) el cual trataba soluciones acuosas de extracto de tanino por bromo y luego determinaba la cantidad de este en los bromo-compuestos formados. Basaba su agrupación en la cantidad de bromo absorbido, así tenía entre otros estos resultados:

Tanino de Mangle: 42,15; Corteza de Cicuta: 43,6; Quebracho: 44,5; Mimosa: 49,36; Abeto: 53.

Distingue, Wagner (4), dos clases de taninos, los fisiológicos y los patológicos. Al hacer esta clasificación tenía en cuenta que los que contienen ácido galotánico existen en formaciones patológicas de algunas especies de roble y zumaque (*Rhus Javanica* Linn. y *Rhus Semilata* Murr.) reservando el nombre de fisiológicos a los formados naturalmente en la vida de la planta. Esta clasificación no tuvo razón de ser al comprobarse la presencia del galotanino como tanino fisiológico.

Brisemoret (5) agrupa los taninos en la forma siguiente:

I. — Taninos del ácido gálico, los cuales por destilación dan pirogalol y por hidrólisis ácido gálico y también ácido eláxico.

II. — Cafetánicos, que dan por destilación pirocatequina y por hidrólisis glucosa y ácido caféico (3-4-dioxi cinámico). Pertenecen a este grupo el ácido cafetánico, quinotánico y cacao-tánico.

III. — Taninos de la floroglucina. Estos por destilación dan pirocatequina y por hidrólisis ácido protocatéuico, floroglucina y ácidos grasos. En este grupo coloca al ácido quebrachitánico.

Nierenstein en su trabajo «*Chemie der Gerbstoffen*» encuentra racionales las clasificaciones hechas por Braemer (6) y por Dekker (7). El primere divide así a los taninos:

Grupo I... — Taninos con un resto ácido gálico que no dejan en libertad flobafene.

» II.. — Con un resto de ácido gálico y formación de flobafene.

» III. — Con un resto de ácido protocatéuico y formación de flobafene (Catecu, etc.).

» IV. — Con un resto de ácido eláxico (Divi-Divi, Mirobalene).

» V.. — Taninos que poseen glucosa (Cafetánico, Mate, etc).

» VI. — Taninos que por los álcalis separan floroglucina y ácido protocatéuico.

La clasificación de Dekker es la siguiente:

I. — Colorantes: Catequina.

II. — Taninos principales:



a) Grupo del ácido gálico: Ácido gálico, tetánico y zumaquetánico;

b) Grupo del ácido elágico: Divi-Divi, Algarobilla, Mirobalene y Granatotánico;

c) Taninos de las cortezas (comprende todos los demás taninos).

III. — Taninos secundarios: Café, Mate, y una serie de otros que con  $\text{FeCl}_3$  dan las reacciones del tanino.

Freudenberg da una clasificación basada en la constitución química, esta es:

1.º Hidrolizables: En los cuales el núcleo bencénico está combinado a un átomo de oxígeno, formando un gran complejo.

2.º Condensados: En los cuales las ligaduras del carbono sostienen al núcleo.

En la molécula del ácido elágico se ligan las dos formas.

El grupo de los hidrolisables comprende:

a) Los esteres de los ácidos fenoles, entre ellos o con otros oxiácidos (depsidos);

b) Esteres de los ácidos fenólicos con alcoholes polivalentes o azúcares (taninos);

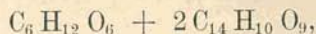
c) Glucósidos. En este grupo predomina el ácido gálico como componente fenólico.

\* \* \*

Liebig ha sido el primero, que hidrolizando el tanino de agalla por medio del ácido sulfúrico diluido e hirviendo, reconoció la transformación en ácido gálico (8).

Strecker (9) dice que en esta hidrólisis se encuentra como producto de la misma glucosa, y considera por primera vez, al tanino como un glucósido de fórmula  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{17}$ , y el cual por hidrólisis daría 3 moléculas de ácido gálico y una de glucosa.

Schiff dice que posiblemente el tanino es un glucósido del ácido digálico y le asigna esta fórmula  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_{22}$ , el cual se desdoblaría por hidrólisis en esta forma:

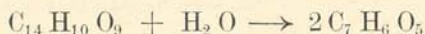


es decir una molécula de glucosa y dos de ácido digálico, correspondiendo un 23 % de aquella.

Cuando se trata el tanino con ácidos minerales diluidos e hirviendo se produce ácido gálico.

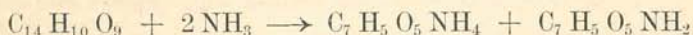
Wetherill, empleando ácido sulfúrico (1 vol. de ácido y 4 de agua) hallaba 87,4 % de ácido gálico.

Knopp (10) encontraba 95 % y Stenhouse la cantidad teórica. De acuerdo con este último Trimble (11) decía que calentando el ácido galotánico puro con una solución de HCl al 2 % se formaba únicamente ácido gálico, así:



Por la acción de los álcalis en caliente y haciendo pasar una corriente de hidrógeno, Rochleder y Kawalier (12) separan ácido gálico y un producto de aspecto gomoso que no identifican.

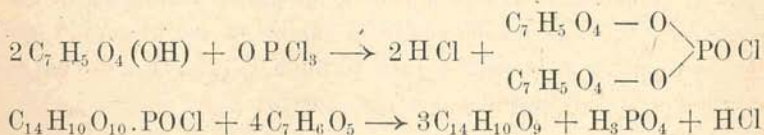
Cuando se utiliza solución acuosa y caliente de amoniaco, tiene lugar la formación de galato de amonio y amida gálica:



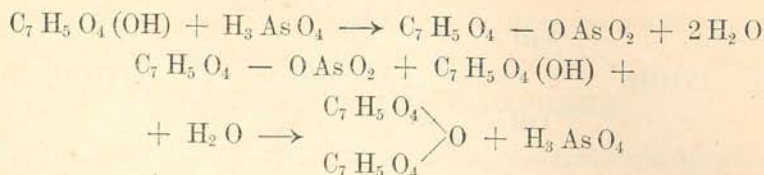
Si calentamos, a 160°-215°, al ácido galotánico se desprenden agua, anhídrido carbónico y pirogalol (lo que nos demuestra la existencia de ácido gálico en su molécula) quedando una substancia fija, conocida como ácido metagálico.

En el año 1871 Schiff (13) tratando ácido gálico con oxícloruro de fósforo a 100° y luego a 120°, obtiene un polvo amarillo que purifica con éter, disuelve luego en agua fría y precipita con NaCl. Obtiene así una masa que lava con solución de NaCl, la disuelve en alcohol absoluto y vuelve a precipitar con éter. La substancia así purificada tiene las mismas propiedades del ácido galotánico natural: es absorbida por la piel y precipitada por la gelatina y alcaloides.

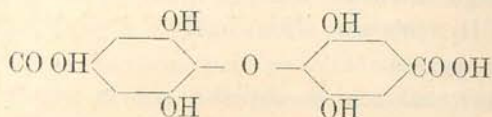
La reacción la interpreta en esta forma (14):



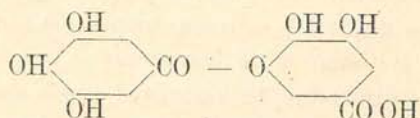
El mismo Schiff junto con Löwe prepara ácido digálico por medio del ácido gálico y del ácido arsénico, así:



Al ácido digálico formado por estos métodos le asignó Schiff, primeramente esta constitución:



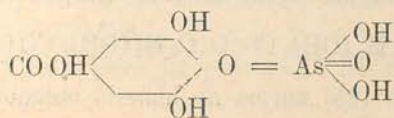
Es decir como un anhídrido entre dos oxihidrilos. Pero según Böttinger (15) acetilando se obtiene un penta acetil derivado al cual asignó la fórmula:  $C_{14}H_5O_9As_5$  por lo cual se considera al ácido digálico como siendo un anhídrido entre un oxhidrilo y un carboxilo:



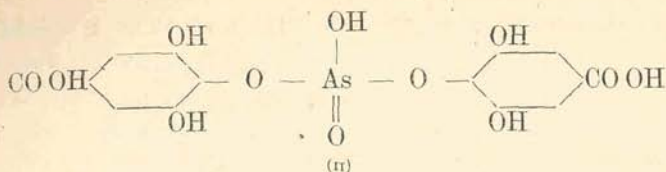
Como el ácido galotánico da también un penta acetyl compuesto, se le consideró a este y al ácido digálico como idénticos.

Sin embargo Freda (16) critica las experiencias de Schiff y dice que al tratar ácido gálico con ácido arsénico o con oxiclóruo de fósforo se obtiene siempre un compuesto que contiene arsénico o fósforo.

Más recientemente Biginelli (17) al repetir las experiencias de Schiff obtiene éteres arsénicos o fosfóricos del ácido gálico o del digálico. Así con el ácido arsénico, obtiene el ácido arseno-gálico (I) y el arseno-digálico (II), de la siguiente constitución:



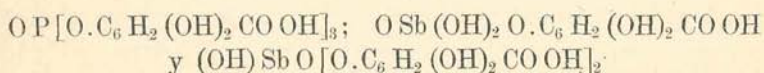
(I)



Biginelli consideraba al (II) como el constituyente principal del tanino artificial de Schiff.

Sin embargo el mismo Biginelli tratando el compuesto arsenical con  $\text{H}_2\text{S}$  obtiene ácido digálico y que Nierenstein (18) comprobó la pureza.

Compuestos análogos se obtienen por la acción del ácido antimónico y el cloruro de fosforilo sobre el ácido gálico. Biginelli (19) que es quien los preparó les asigna estas constituciones:



los cuales reaccionan como los taninos.

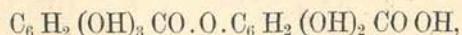
Los trabajos de Schiff hicieron adoptar la fórmula del ácido digálico para el tanino y de considerar a la glucosa, que se hallaba en los productos de hidrólisis, como una impureza.

Sisley (20) dice que no halló glucosa en un tanino de agalla de China y que encontró 93,5 % de ácido gálico, calculando sobre la fórmula del ácido digálico.

Muchos investigadores tratan después de estos trabajos de obtener taninos artificiales y así;

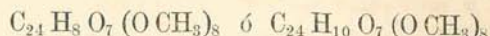
Böttinger (21) obtiene un benzoiltanino; Vournasos (22), pentabenzoilgalotanino; Böttinger (23) calentando galato de etilo y ácido pirúvico con ácido sulfúrico obtiene una substancia de fórmula  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9, 2\text{H}_2\text{O}$  que pensó fuese ácido digálico; tenía las mismas propiedades del tanino, pero por hidrólisis no daba ácido gálico.

Hunt (24) con galato de potasio y ácido monobromoprotocatéuico separa un cuerpo de esta constitución:



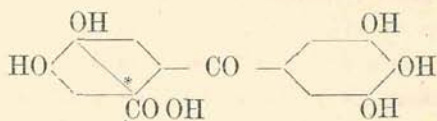
pero que Schiff (25) afirma no haberlo obtenido por el método indicado por Hunt.

Herzig y Tscherne (26) por medio del diazometane y galotanino disuelto en éter obtienen un cuerpo al que asignan esta constitución:



y que llaman metiltanino, desvía la luz polarizada a la derecha y por hidrólisis da ácido trimetilgálico y 3-4 dimetilgálico.

La constitución dada por Schiff seguía siendo la que mejor explicaba las propiedades del tanino, hasta que en 1890 Flavitzki (27) habla de las propiedades ópticas del tanino, aunque mucho antes Scheiler (28); van Teighen (29) y Gunther (30) ya lo habían hecho notar, pero no se tuvo en cuenta por cuanto que se creía era debido a la presencia de la glucosa, que era muy difícil eliminar en la purificación. Luego la fórmula de Schiff no explicaba esta propiedad y él mismo reconoció (31) que el tanino puro a 14° tiene una dextrorrotación  $[\alpha]_D = 67^\circ C$ . y propone entonces esta constitución:



La cual no fué admitida puesto que no se pudo obtener, con fenilhidrazina, la hidrazona correspondiente al galotanino.

Walden (32) se ocupa de la actividad óptica y halla entre los diferentes taninos del comercio variaciones, por lo cual supone que son mezclas.

También Rosenheim y Schidrowitz (33) comprueban estas variaciones. Separan fracciones que tenían poderes rotatorios que variaban entre  $\pm 0^\circ$  y  $+ 75^\circ.2$ , aunque se comprobó que el galotanino homogéneo tenía un poder  $[\alpha]_D = + 75^\circ C$ .

Interesaba ahora conocer el peso molecular, y he aquí algunos de los hallados:

Paterno (34) halla para el ácido digálico de Schiff: 660; para el galotanino disuelto en agua: 2643-3700.

Sebanéff (35) halla 1322, disuelto en ácido acético.

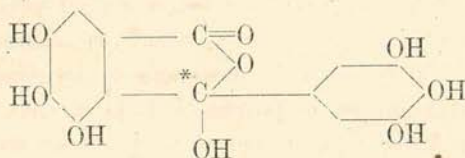
Kratff (36): 1587-1626.

Walden (37) halla para un galotanino de Merek: 753-763

(en acetona) y en uno de Schuchardt 1350-1360, mientras Schiff asigna al ácido digálico 316.

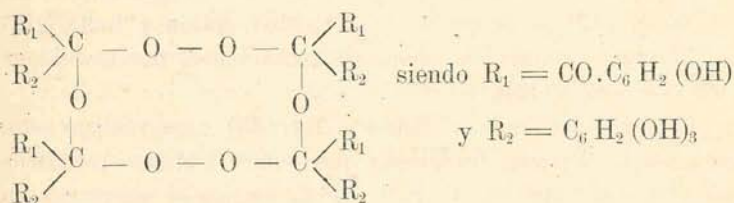
Iljin (38) determina también el peso molecular, purificando en acetona, y encuentra un valor de 1247-1637. Cifras que están de acuerdo con las halladas por Walden y Sebanéff. Todo esto demostró perfectamente que el tanino de Schiff y el galotanino natural eran bien distintos y que este último debía de ser mucho más complejo que el de aquel.

Dekker (39) teniendo en cuenta la actividad óptica, propone esta constitución:

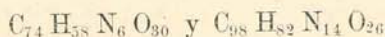


Como se ve considera al tanino como un derivado del anhídrido ftálico. Esta constitución es mala por cuanto teniendo siete oxhidrilos debería dar un hepta acetil derivado (el tanino da solamente penta acetil derivado) y está en desacuerdo con el mismo Dekker que halla un hexa acetilado tanino, de existencia dudosa.

Iljin (40) propone la siguiente constitución:

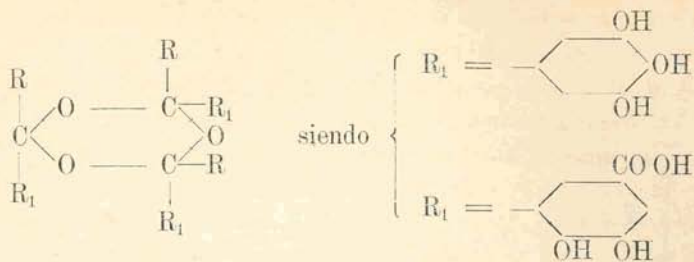


basándose en haber hallado dos fenilhidrazonos de fórmulas:



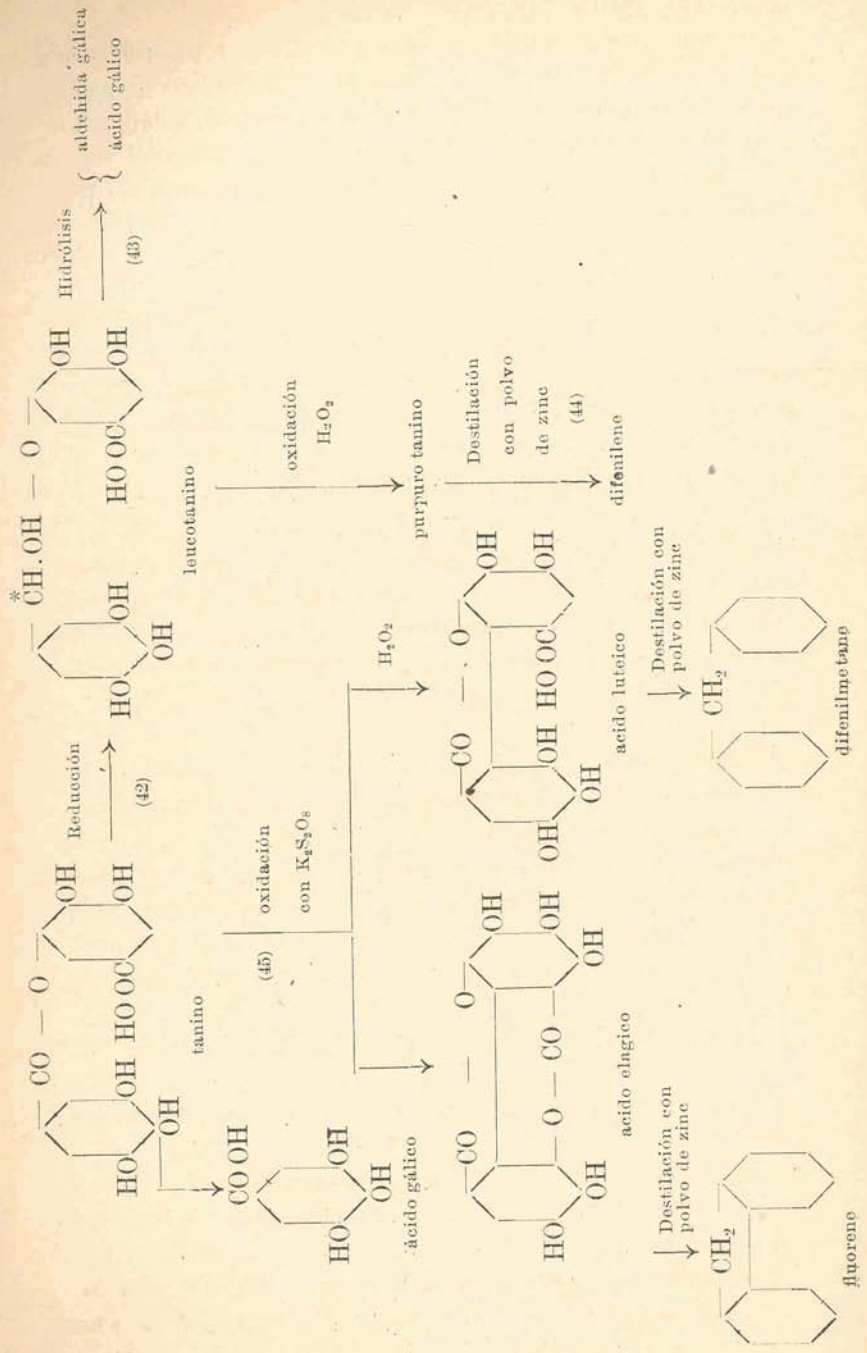
y que lo conducen a asignar al tanino esta fórmula bruta:  $C_{56}H_{40}O_{33}$ , cuya constitución es la anterior.

Lloyd (41) afirma que el tanino tiene tres núcleos digálicos unidos a cada otro y forman un ciclo, en esta forma:



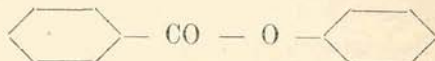
Nierenstein somete al tanino a una serie de reducciones químicas, por las cuales llega a la conclusión que el tanino responde en un todo a la fórmula de Schiff. Considera después que el tanino es cuerpo constituido por ácido digálico y por un cuerpo, el principal que llama leuco tanino.

He aquí en esquema todas las reacciones efectuadas por este investigador:





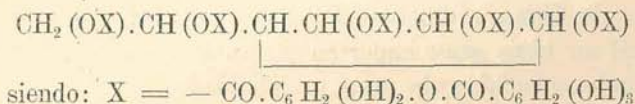
No hay duda de que toda estas reacciones son verdaderas, pero el error de Nierenstein, como el de todos los investigadores mencionados, era el de considerar siempre a la glucosa como una impureza. Sin embargo la idea fundamental de él era que el tanino tiene como substancia madre una que llamaba « tanon », de esta constitución (46):



Panicker y Stiasny (47) buscan el caracter ácido, empleando el método de Freankel (48) del éter diazoacético y comprueban que no existen carboxilos libres.

Estos eran los conocimientos que existían hasta el año 1912, por cierto bastante dudosos, en cuanto a su constitución. Pero en ese año, Fischer y Freudenberg (49) consideran a la glucosa como formando parte del galotanino, y no como una impureza. Purifican al tanino, cuidadosamente y lo someten a una digestión con ácido sulfúrico al 5 %, haciéndolo hervir durante 70 horas. Hallan en la hidrólisis 90-94 % de ácido gálico y 7-8 % de glucosa.

Indudablemente que la proporción de glucosa es muy pequeña para considerarlo como un glucosido del ácido gálico o digálico, simplemente y también por el hecho de ser muy dificultosa su hidrólisis. Pero Fischer y Freudenberg lo consideran como una combinación entre los oxhidrilos de la glucosa con ácido gálico o digálico, análogos a los conocidos penta acetil y penta benzoil glucosa, y dieron esta constitución al galotanino:



Si comparamos las propiedades conocidas del galotanino con las que tiene un cuerpo de la constitución dada veremos que concuerdan en un todo:

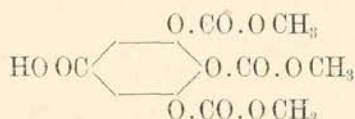
Peso molecular: Galotanino 1637 (hallado por Iljin); Penta-digaloilglucosa 1700.

Por hidrólisis da 7-8 % de glucosa y 90-94 % de ácido gálico (Fischer) y el pentadigaloilglucosa 10,30 % y 89,7 % respectivamente.

Ambos son dextrógiros y dotados de una muy pequeña acidez.

Pero lo que confirma completamente la constitución dada por los investigadores mencionados es que preparan cuerpos que responden a esa constitución y tienen exactamente las mismas propiedades de los taninos naturales.

Cuando se hace reaccionar ácido gálico y cloro carbonato de metilo se obtiene el ácido tricarbo-metoxigálico:



Tratando este cuerpo con  $\text{PCl}_5$  se obtiene el cloruro de ácido correspondiente (50) el cual reacciona en medio clorofórmico con la  $\alpha$ -glucosa, en presencia de piridina. Se precipita con un exceso de alcohol metílico y se obtiene tricarbometoxigaloil glucosa; este cuerpo colocado en una atmósfera de hidrógeno es saponificado en solución de acetona por  $\text{NaOH N/2}$ . Luego se acidula y se obtiene un cuerpo amorfo que tiene propiedades análogas a las del tanino, es el penta galoilglucosa. En otros trabajos estos mismos autores preparan por el mismo método, usando cloruro de pentametil-m-digaloilo (51) un cuerpo que concuerda en un todo con el tanino natural, es el penta-digaloilglucosa, cuyas comparaciones hemos hecho.

Fischer y Bergmann (52) efectúan otra síntesis y obtienen penta-m-digaloil- $\beta$  glucosa. Este cuerpo es muy semejante al tanino de China y difiere únicamente en la rotación específica, lo cual no tiene gran importancia tratándose de sustancias al estado coloidal y de gran complejidad.

Al tanino de la agalla de Alepo por tener un peso molecular más pequeño, se le considera como un pentagaloilglucosa.

Con los trabajos de Fischer y sus colaboradores ha quedado completamente demostrada la existencia de un azúcar en la constitución de los taninos, y han demostrado también la constitución de los mismos.

Muchos son los productos obtenidos por síntesis que concuerdan en un todo con los naturales, no siendo por esta causa difícil que puedan alguna vez reemplazarlos.

F. A. JUSTO (H).

BIBLIOGRAFÍA REFERIDA.

- (1) SCHEELE, *Chemische Ann.* (L. Grell) 3, 1 (1787).
- (2) STENHOUSE, *Proc. Roy. Soc.* 11, 405.
- (3) BÖTTINGER, *Ber.*, 17, 1123 (1884).
- (4) WAGNER, *Zeitsch. Ann. Chem.*
- (5) BRIEMORET, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1, 474 (1907).
- (6) BRAEMER, *Bot. Zentralbl.* 47, 274 (1891).
- (7) DEKKER, *De Looistoffen*, vol. II, 72 (1908).
- (8) LIEBIG, *Ann. Chem.* 39, 100 (1845).
- (9) STRECKER, *Ann. Chem.* 81, 248 (1852).
- (10) KNOPP, *Ann. Chem.* 170, 44 (1873).
- (11) TRIMBLE, *The Tannins* (1892).
- (12) ROCHLEDER Y KAWALIER, *Wien. Akad. Ber.* 25, 558.
- (13) SCHIFF, *Ber.*, 4, 231 (1871).
- (14) SCHIFF, *Ann. Chem.* 170, 56, (1873).
- (15) BÖTTINGER, *Ber.* 17, 1478 (1884).
- (16) FIEDA, *Ber.*, 11, 2033; 12, 1576; *Gazz. Chim. Ital.*, 8, 14 (1879).
- (17) BIGINELLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 39, (II), 68 (1909); *Ber.*, 43, 238 y 1541 (1910).
- (18) NIKRENSTEIN, *Ber.*, 43, 628, (1910).
- (19) BIGINELLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 39, (II), 288.
- (20) SISLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 738 (1893).
- (21) BÖTTINGER, *Ber.*, 22, 2707 (1889).
- (22) VOURNASOS, *Le tannin de la noix de galle* (Paris 1903).
- (23) BÖTTINGER, *Ber.*, 17, 1476 (1884).
- (24) HUNT, *Chem. News.*, 52, 49.
- (25) SCHIFF, *Gazz. Chim. Ital.*, 21, (I), 90 (1897).
- (26) HERZIG Y TSCHERNE, *Ber.*, 38, 989 (1905).
- (27) FLAVITZKI, *Jour. Russ. phys. chem.*, 22, 362 (1890).
- (28) SCHEILER, *Zeitsch. f. Zuckerind* 16, 33 (1866).
- (29) VAN TIEGHEM, *Ann. Sci. Nat.* (5) 8, 210 (1867).
- (30) GUNTHER, *Ber. pharm. Ges.*, 5, 172 (1872).
- (31) SCHIFF, *Gazz. Chim. Ital.*, 25 (1) 437, (1895).
- (32) WALDEN, *Ber.*, 30, 3151 (1897).
- (33) ROSENHEIM Y SCHIDROWITZ, *Chem. Soc. Trans.*, 73, 878 (1898).
- (34) PATERNO, *Zeitsch. physikal. Chem.*, 4, 458 (1899).
- (35) SEBANÉFF, *Jour. Russ. phys. chem.*, 22, 104 (1890).
- (36) KRATFF, *Ber.*, 32, 1613 (1899).
- (37) WALDEN, *Ber.*, 31, 3167 (1898).
- (38) ILJIN, *Jour. pr. Chem.*, 82, 422 (1910).
- (39) DEKKER, *Ber.*, 39, 2497 (1906).
- (40) ILJIN, *Jour. Russ. phys. chem.*, 39, 470 (1908).

- (41) LLOYD, *Chem. News* 97, 133 (1908).
- (42) NIERENSTEIN, *Ber.*, 41, 77 (1908).
- (43) » *Ber.*, 42, 1122 (1909).
- (44) » *Ann. Chem.*, 386, 318 (1912).
- (45) » *Ber.*, 41, 3015 (1908).
- (46) » *Chem. Ztg.*, 30, 1101 (1906).
- (47) PANIKER Y STIASNY, *Chem. Soc. Trans.*, 29, 1319 (1911).
- (48) FRAENKEL, *Zeitsch. physikal Chem.*, 60, 202 (1937).
- (49) FISCHER Y FREUDENBERG, *Ber.*, 45, 915 (1912).
- (50) » *Ber.*, 41, 2875 (1908).
- (51) » *Ber.*, 45, 2709 (1912).
- (52) FISCHER Y BERGMANN, *Ber.*, 51, 1700-1804 (1918).

\* \* \*

Este artículo ha sido extractado de los siguientes libros:

- M. NIERENSTEIN, *Chemie der Gerbstoffen* (1910).
- A. G. PERKIN Y A. E. EVEREST, *The Natural Organic Colouring Matters*, Capítulo XIII *The Tannins* (1918).
- P. SISLEY, *Etat actuel de nos connaissances sur la constitution du Tanin*, (*Bull. Soc. Chim.*), Tomo 31, 273 (1922).
- K. FREUDENBERG, *Die Chemie der Natürliche Gerbstoffe*, (Berlin 1923).

De Ernesto Bachmann

## PRACTICAS DE QUIMICA INORGANICA

El objeto de la publicación de estos apuntes es el de facilitar a los alumnos que cursan la Práctica de Laboratorio de Química Inorgánica, la ejecución de sus trabajos, dándoles a conocer los métodos más apropiados de preparación, y propiedades de algunos cuerpos, para lo cual he tenido en cuenta también bibliografía que por una u otra razón no está al alcance de todos.

Este primer trabajo dará a conocer los métodos de preparación de algunos compuestos clorurados, a prepararse proximately en el laboratorio, por lo que propongo a éste trabajo los que sobre temas más generales (leyes, comprobación experimental; hidrógeno; oxígeno; agua oxigenada; ozono), me propongo exponer.

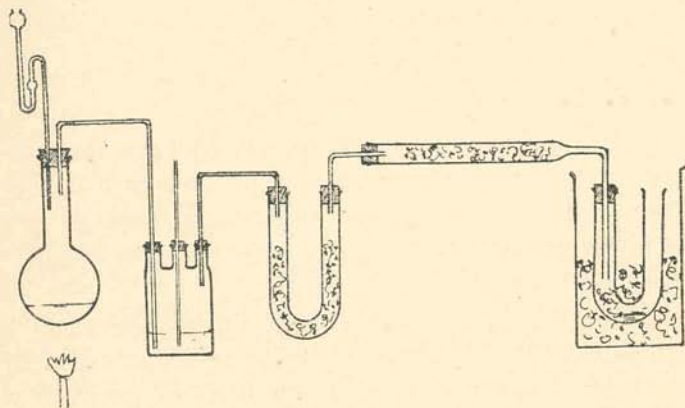
### COMBINACIONES DEL CLORO CON METALOIDES O RADICALS NEGATIVOS.

#### Monóxido de cloro — $\text{Cl}_2\text{O}$ (86,92).

*Preparación.* — Se prepara haciendo pasar una corriente de gas cloro seco sobre óxido de mercurio, colocado en un tubo de vidrio de un metro de longitud, envuelto en lo posible con hielo. El óxido de mercurio debe ser secado a  $300^\circ$  ó  $400^\circ$ . El gas cloro se lava en agua y seca en un tubo en U con cloruro de calcio. El gas obtenido se licua en otro tubo en U, o de condensación colocado en una mezcla refrigerante. En tres horas pueden obtenerse 15 a 20 cc. de  $\text{Cl}_2\text{O}$ . Debe evitarse todo contacto con materia orgánica, aún la vaselina de las llaves (que se lubrican con ácido fosfórico) o irregulari-

dades de el tubo de condensación (rayaduras, etc.) por provocar éstas fuertes explosiones. En ausencia de éstas causas de descomposición se le puede destilar sin peligro alguno.

La reacción  $\text{Hg O} + 2 \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg Cl}_2 + \text{Cl}_2 \text{O}$  es violenta hasta tal punto que la mayor parte del  $\text{Cl}_2 \text{O}$  obtenido se descompone de inmediato en sus componentes.



*Propiedades.* — Líquido rojo marrón, de punto de ebullición a  $5^\circ$ . Gas anaranjado.  $D : 3,007$ , del gas. Soluble en agua: 200 volúmenes en 1 a temperatura ambiente.

Es un compuesto muy inestable que explota en contacto de sustancias orgánicas, como papel de filtro o pajillas: o por el color; o por el azufre, fósforo, potasio, etc. La mayor parte de los metales pasan en su contacto, a cloruros, desprendiéndose  $\text{O}$ .

El mercurio es poco atacado.

Gas de olor muy desagradable, que provoca la tos y espantos sanguinolentos. El  $\text{Cl}_2 \text{O}$  licuado ataca los tejidos organizados (1).

(1) DE STÄHLER, *Handbuch der Arbeitsmethoden in der Anorganischen Chemie*, t. IV, p. I<sup>a</sup>, pág. 51.

Bióxido de cloro —  $\text{ClO}_2$  (67.43).

*Preparación.* — Por descomposición de los cloratos con ácidos.

1.º Se agrega poco a poco 15 a 20 cc. de solución concentrada de clorato de potasio a 100 cc. de ácido sulfúrico concentrado, bien enfriado en mezcla refrigerante. Ambos reactivos deben ser muy puros. Se forma una papilla de color marrón oscuro que se trasvasa a un balón, cuidando que no se ensucien las paredes; se tapa con un tapón de caucho y calienta luego lentamente a baño maría a  $20^\circ$ , y luego, a medida que los gases se desprenden, hasta  $40^\circ$ , hacia el final de la operación. El gas que se desprende se seca con cloruro de calcio y recoge en un tubo de condensación, en mezcla refrigerante. A pesar de todas las precauciones que se tomen, *puede en cualquier momento producirse una explosión.*

2.º De una mezcla de una parte de clorato de potasio con nueve partes de ácido oxálico cristalizado se desprende, a  $70^\circ$ , bióxido de cloro, sin peligro alguno de explosión. El  $\text{ClO}_2$  obtenido con el primer método, explota a los  $60-70^\circ$ . Algunos autores aconsejan agregar, en este segundo método, ácido sulfúrico diluido en dos volúmenes de agua.

Como en el caso del monóxido, debe evitarse el contacto de toda substancia orgánica, lubricando las llaves con ácido fosfórico.

*Propiedades.* — Es un gas anaranjado que se condensa a los  $9^\circ,9$  en un líquido de color rojo sangre. Soluble en agua: 20:1; su solución destiñe fuertemente objetos coloreados. Soluble en ácido sulfúrico concentrado (20:1 a  $18^\circ$ ) desprendiéndose de la solución a  $10^\circ$  con descomposición.  $D = 34.4$  ( $H = 1$ ). P. F. — 53.

Es un compuesto muy poco estable, que se descompone por la acción de la luz y del calor. El fósforo, azufre y substancias orgánicas producen con él explosiones. La mayor parte de los metales forman con éste gas cloruros, con desprendimiento de oxígeno.

Con los álcalis forma cloratos y cloritos; el permanganato lo oxida en medio ácido, formando ácido clórico. (De Stähler, t. IV, p. Iª, pág. 52).

Tricloruro de boro —  $\text{Bo Cl}_3$  (117,4).

*Preparación.* — 1.º Se prepara en el laboratorio por la acción del cloro sobre el boro amorfo, o sobre la mezcla bruta obtenida en la reducción de un borato con magnesio, colocado en un tubo de vidrio resistente calentado al rojo, y recogiendo el gas en un tubo de condensación. El cloro debe estar bien seco, para lo cual se le hace pasar por un tubo en U con cloruro de calcio o piedra pomez sulfúrica.

Las impurezas que puede contener el cloruro de boro así preparado son: cloro, que se separa por agitación con mercurio; y las impurezas del boro amorfo. Se purifica por destilación.

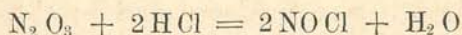
2.º Por la acción del cloro sobre una mezcla de trióxido de boro  $\text{B}_2\text{O}_3$  y carbón, calentada al rojo en una retorta o en un tubo de porcelana.

*Propiedades.* — Líquido incoloro, transparente, móvil.

D: 1.434, P. E. (760 mm):  $18^\circ, 2$ . Fuertemente refringente. Humea al aire por absorción de agua. Da muchos productos de adición, especialmente con otros cloruros, formando cloruros dobles cristalinos. Con exceso de agua se descompone totalmente, dando ácidos clorhídrico y bórico ( $\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{B(O}_3\text{H}_3)$ ). Es tóxico.

Cloruro de nitrosilo —  $\text{NO Cl}$  (85,468).

- 1.º *Modos de formación.* — a) Por destilación del agua regia;  
b) por combinación directa de  $\text{NO}$  y  $\text{Cl}_2$  (haciendo pasar una corriente de dos volúmenes de  $\text{NO}$  y uno de cloro sobre carbón animal a  $60^\circ$ . La reacción da escaso rendimiento; y es solo parcial en frío y sin carbón;  
c) por la acción del cloro sobre el peróxido de nitrógeno, con la ayuda del calor;  
d) acción del ácido clorhídrico sobre el  $\text{N}_2\text{O}_3$  o  $\text{N}_2\text{O}_4$  según las reacciones:







por el cloro líquido, por el cual es absorbido rápidamente. El color del cloro líquido pasa a rojo sangre, cristalizando bien pronto el NOCl en las paredes de los frascos lavadores. Se agita el producto obtenido, fuertemente, durante media hora, haciéndolo fundir y cristalizar varias veces, con lo que se elimina toda exceso de NO disuelto. Luego se destila varias veces el producto para purificarlo. Toda la marcha de la operación exige ausencia completa de aire, para evitar la oxidación de NO a  $N_2O_3$  y  $N_2O_4$ , difícilmente separable del NOCl.

*Propiedades.* — Punto de fusión:  $-65^\circ$ ; Punto de ebullición  $-55^\circ$ . Densidad del ClNO líquido: 1.349.

El NOCl gaseoso es anaranjado, el licuado rojo sangre; al estado sólido forma cristales anaranjados, brillantes, que a la temperatura del aire líquido pasan a amarillos claros.

Ataca, en frío, todos los metales, inclusive oro y platino, dando cloruros y NO. A temperaturas más elevadas dá cloruros y oxícloruros. La plata lo descompone, a  $460^\circ$ , completamente en NO y Cl, dando ClAg. A más de  $700^\circ$  el ClNO se descompone en sus elementos. El agua lo descompone dando  $N_2O_3 + HCl$  (reacción reversible). El NOCl da compuestos de adición con muchos cloruros. Los cuerpos orgánicos son atacados fuertemente, especialmente por el NOCl líquido.

Para evitar escapes y tener que respirar NOCl al prepararlo, se recomienda usar, como lubricante para las llaves del aparato productor y para tapar cualquier orificio de escape, una mezcla especial obtenida por la acción del Cl y NOCl a  $160^\circ - 180^\circ$  sobre una mezcla de parafina y estearina.

El olor del NOCl recuerda simultáneamente el del cloro y óxidos de nitrógeno. Colorea la piel como el  $HNO_3$  (De Stähler, tomo IV, parte I, pág. 76; Piñerua, Molinari, Erdmann, Hofmann).

Para la preparación de otras combinaciones del cloro con metaloides, véase las preparaciones indicadas en: Biltz, *Prácticas de Química Inorgánica*, aparecido últimamente en castellano; manual recomendable para la práctica de laboratorio (1).

(1) *Cloruro de azufre*, Biltz, loc. cit., pag. 79.

*Cloruros de fósforo*, Biltz, loc. cit., pag. 81.

*Cloruros de antimonio*, Biltz, loc. cit., pag. 83.

*Tetractoruro de silicio*, Biltz, loc. cit., pag. 87.

## CLORUROS METÁLICOS.

La preparación de cloruros metálicos en el laboratorio dará lugar a la aplicación de los diferentes métodos usuales: acción del cloro libre; acción del ácido clorhídrico; acción del agua regia; acción del ácido clorhídrico o cloro nascente; doble descomposición, etc., pudiendo ser las materias primas, metales, óxidos, sulfuros o sales cualesquiera. Daré a conocer los métodos de preparación de algunos cloruros, indicando solamente la preparación de otros.

Llamo especialmente la atención sobre la circunstancia de ser la mayor parte de estas preparaciones, fáciles y perfectamente factibles con los materiales y substancias existentes en el laboratorio de la Facultad, dependiendo su obtención mucho más que de éstos, de la destreza, criterio y buena voluntad del alumno mismo.

### Cloruros de oro.

CLORURO AUROSO. — Se obtiene por calentamiento a  $185^{\circ}$ . en corriente de anhídrido carbónico, o en corriente de HCl seco, del cloruro auríco. El residuo se somete a la acción del éter anhidro, que no disuelve el cloruro auroso, pero si el auríco si lo hubiese.

Forma un polvo blanco sucio, insoluble en el agua, con la cual en caliente, se descompone:  $3 \text{Cl Au} = \text{Au Cl}_3 + 2 \text{Au}$ .

Peso específico: 7.4. El calor lo descompone en sus elementos. Soluble en amoníaco, reprecipitándose de su solución amoniacal con  $\text{HNO}_3$  (como el cloruro de plata al cual se asemeja), y por la acción del HCl como precipitado blanco de  $\text{Au.Cl.NH}_3$ , que se descompone al llevarlo a sequedad. Con las soluciones de cloruros alcalinos se descompone también en parte, como con el agua, pero forma sales  $\text{Au.Cl}_2.\text{Na}$ , incoloras, insolubles, que cristalizan.

CLORURO AURÍCO. —  $\text{Cl}_3 \text{Au}$ . — Se prepara por la acción del cloro gaseoso de  $180^{\circ}$  a  $220^{\circ}$  sobre el oro finamente dividido. El cloruro de oro sublima en forma de cristales rojos-

El oro sumergido en cloro líquido da también cloruro de oro cristalino.

Amorfo forma masa amarillenta o marrón higroscópica, soluble en agua, alcohol y éter, con color característico rojizo. La solución acuosa contiene el ácido bibásico:  $H_2 Au Cl_3 O$  del cual se conoce la sal de plata:  $Ag_2 Au Cl_3 O$ , poco soluble.

En atmósfera de cloro funde a  $288^\circ$ , y al rojo se descompone.

El producto de la acción del cloro húmedo sobre el oro es el cloruro hidratado  $Cl_3 Au.2H_2 O$ , que se deposita en cristales anaranjados oscuros concentrando el líquido: y a  $50^\circ$  pierden el agua, convirtiéndose en anhidros.

El cloruro aúrico puede combinarse con el ácido clorhídrico, produciendo el ácido cloroaurico  $Au Cl + H = Au Cl_3.H Cl$ ; con los cloruros metálicos forma los cloroauratos:  $M Cl + Au$ .

Es reducido fácilmente por sales al mínimo y por sustancias orgánicas (ácido oxálico) formando un precipitado de oro metálico coloidal o púrpura de casius.

*Preparación del cloruro de oro.* —  $Au Cl_3.H Cl.4 H_2 O$ . — Se tratan las aleaciones de oro por agua regia al baño maría, para formar el cloruro aúrico impuro y evapora a sequedad. Se diluye con  $H_2 O$ , y precipita en caliente con sulfato ferroso o ácido oxálico. El oro ppdo. se decanta y lava varias veces por decantación con agua destilada.

Este oro puro se ataca nuevamente con agua regia al baño maría y concentra hasta comienzo de la cristalización. Por enfriamiento cristaliza. Según las circunstancias puede cristalizar con tres moléculas de agua, perdiendo el compuesto con 4 moléculas de agua fácilmente una, conservado en desecador.

El ácido oxálico, fórmico, óxido de carbono; el alcohol, ácido sulfuroso, hidroxilamina, agua oxigenada, etc., lo reducen (Victoria).

#### Cloruro estannoso.

*Preparación.* — 1.º En un vaso de precipitación de unos 300 ccm. de capacidad se ponen 100 gr. de hojas de estaño, y se añade lentamente 150 ccm. de ácido clorhídrico concen-

trado D. 118 (bajo campana). Se calienta suavemente hasta comienzo de la reacción se cubre con un vidrio de reloj y se deja que continúe por sí sola. Por último se ayuda con el calor del baño maría. El vaso debe estar siempre cubierto.

Se decanta y evapora en cápsula cubierta, hasta que comience a cristalizar. Se deja enfriar y filtra por lana de vidrio, en embudo tapado, dejando secar los cristales en desecador con ácido sulfúrico. Una vez secos se guardan en frasco de tapa esmerilada (Vitoria).

2.º Por la acción del gas HCl bien seco sobre el estaño metálico.

3.º Sometiendo a la destilación una mezcla de cloruro mercurio y estaño en exceso.

4.º El cloruro estannoso bihidratado se obtiene disolviendo el estaño en caliente (granalla) en HCl al 25 % (4 partes), añadiendo unas gotas de solución de cloruro de platino; se calienta primero a baño maría, luego a baño de arena. Se filtra por amianto, concentra, separa los cristales filtrando por lana de vidrio; y se les seca sobre platos de porcelana porosa al abrigo de la luz.

*Propiedades.* — Cristales incoloros, fusibles a 250°. Se combina con dos moléculas de agua, cristalizando en primas monosimétricos. El peso específico es de 2H. Los cristales funden en su agua de cristalización a 40°, perdiendo el agua a los 100°.

Es más soluble en agua clorhídrica que en el agua misma; soluble también en alcohol.

En la solución se forma un poco de  $2\text{Cl.OH.H}_2\text{O}$  lo que se impide con la adición de HCl.

La sal se cubre, al aire, con una capa de oxiclорuro de estaño, blanco,  $\text{Cl}_2\text{O Sn}_2$ , transformándose luego en tetracloruro.

Se combina con los cloruros alcalinos y alcalino-terreos, formando cloro-estannitos.

Es un excelente reductor, precipitando el oro, la plata y el mercurio de sus sales. Reduce el  $\text{SO}_3\text{H}_2$  a  $\text{SH}_2$  precipitando sulfuro estannoso. Es muy usado como reductor en química orgánica. Se conserva la solución con un trozo de estaño metálico sumergido en ella.

Cloruro cuproso —  $\text{CuCl}$

*Preparación.* — 1.º Se forma con incandescencia al hacer pasar una corriente de cloro gaseoso seco sobre cobre metálico en polvo.

2.º Por la acción del ácido clorhídrico gaseoso sobre el cobre a  $200^{\circ}$ ; o

3.º por reducción de sales de cobre al máximo (cloruro) por el anhídrido fosfórico o fosfitos; o por el anhídrido sulfuroso en presencia de ácido clorhídrico.

4.º Por doble descomposición:

a) A 42 gr. de cloruro cúprico cristalizado y 35 gr. de virutas de cobre puro (desengrasado con alcohol y éter) se agregan 100 ccm. de agua caliente y 200 ccm. de  $\text{HCl}$  comercial, haciendo hervir en un balón o vaso de Erlenmeyer tapado con un embudo, hasta decoloración del líquido. Puede acelerarse la reacción agregando un poco de polvo de cobre húmedo, tal como se le obtiene por substitución del  $\text{Cu}$  por el  $\text{Zn}$  en el  $\text{SO}_4\text{Cu}$ . Se decanta la solución, echándola en una probeta alta llena de agua destilada; decanta nuevamente, lava el ppdo. con alcohol y éter y seca en desecador con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , al vacío.

b) Se hace una disolución en caliente, de 100 gr. de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  y 70 gr. de  $\text{ClNa}$  en 400 ccm. de agua. Se sostiene la temperatura a unos  $70^{\circ}$  y añade poco a poco una solución recién preparada de bisulfito sódico al 25 %, hasta que el líquido quede ligeramentede amarillento o incoloro. El  $\text{CuCl}$  se deposita denso y muy blanco. Se diluye con agua las aguas madres, y decanta; se lava el ppdo. con agua sulfurosa y guarda al abrigo de la luz.

c) Denigés lo obtiene disolviendo  $\text{SO}_4\text{Cu}$  cristalizado (1 parte) y cloruro sodico (2 p.) en agua (10 p.), agregando a la solución torneaduras de cobre (1 p.) y haciendo hervir la mezcla 10 a 15 minutos. El líquido decolorado se vierte en agua (20 p.) acidificada con (2 p.) ácido acético y lava el ppdo. cuproso con agua también acética.

Para aplicar el método 3º, se satura de gas sulfuroso, a un

suave calor, una solución de sulfato cúprico cristalizado (2.5 p.) y cloruro sódico (1.2 p.). El precipitado se lava con solución reciente de gas sulfuroso, con ácido acético hasta dejarlo completamente blanco; y luego con alcohol y éter.

Si ha 50 ccm. de solución de  $\text{SO}_4 \text{Cu}$  al 8 % se añade 2 gr. de hiposulfito sódico y 30 gotas de  $\text{HCl}$  concentrado, calentado a  $70^\circ$ , se obtiene  $\text{CuCl}$ .

*Propiedades.* — Sal sólida, blanca, amorfa o cristalina en tetraedros regulares, insoluble en agua. Peso específico: 3.7. Funde a  $434^\circ$  y a  $2000^\circ$  se volatiliza. Por la acción de la luz se pone azul violáceo, estando húmedo; o verdoso si pasa a cloruro cúprico absorbiendo oxígeno del aire, produciendo además un oxiclорuro ( $\text{Cl}_2 \text{CuCuO} = \text{Cu}_2 \text{OCl}_2$ ).

Se disuelve en  $\text{HCl}$ , de cuya solución cristaliza en tetraedros; y se disuelve en amoníaco, formando cloruro cuproso amoniacal incoloro  $[(\text{CuNH}_3)]$ .

La solución amoniacal absorbe el acetileno y la clorhídrica el óxido de carbono. Calentado a  $100^\circ$  absorbe oxígeno, que desprende nuevamente a  $400^\circ$ .

Para la preparación de otros cloruros metálicos, véase (1).

E. BACHMANN.

(1) BILTZ, *Practica de Química Inorgánica*.

*Cloruro de bario*, l. c., pag. 74.

*Cloruro manganeso*, l. c., pag. 75 y Vitoria.

*Cloruro férrico*, l. c., pag. 76.

*Cloruro ferroso*, l. c., pag. 77.

*Cloruro de cromo*, l. c., pag. 79.

*Cloruro de antimonio*, l. c., pag. 83.

*Cloruro estánico*, l. c., pag. 86.

*Tetracloruro de titanio*, l. c., pag. 89.

*Tricloruro de titanio*, l. c., pag. 91.

SECCIÓN RESÚMEN

TEORÍA GENERAL DE LAS SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS (1)

Se sabe que la teoría de Arrhenius y la ley de dilución que Ostwald dedujeron no concuerdan para los electrólisis fuertes. El autor desarrolla una nueva teoría, deducida de dos principios:

1.º En los electrólisis fuertes, la disociación en iones es completa para toda dilución;

2.º En los electrólitos medianamente débiles, hay equilibrio en dos formas: una forma polar se comporta como un electrólito fuerte; una forma no polar, no conductora. En las sales sólidas la disociación en iones es completa (rayos X); los iones son medianamente móviles. En una solución, la sal será completamente disociada, pero todos los iones no serán igualmente libres. Un ión será libre si él posee una energía suficientemente para vencer las atracciones electrostáticas; una cierta fracción  $\alpha$  del número total será así libre a toda concentración; se tiene:

$$\alpha = e^{-\frac{A}{nRT}}$$

A, trabajo para alejar al infinito los componentes de una molécula-gr.  
n, número de iones por molécula.

A, es calculable a condición de admitir una cierta configuración media para los iones de la solución; se admite una red cúbica análoga a aquella de la sal sólida para el HCl; id. para el BaCl<sub>2</sub>. Para las sales del tipo KCl, se tiene por ej.:

$$A = \frac{NE^2}{D} \sqrt[3]{\frac{2N}{V}}$$

N, nb. de Avogadro.  
E, carga de un ión.  
D, constante dieléctrica del solvente.

Fórmula análoga para el BaCl<sub>2</sub>. Los iones libres del autor son aquellos que conducen la corriente; ellos reemplazan los iones de Arrhenius. Se deduce:

(1) J. C. Guosu, *Zett. f. physik. Chem.*, 93, 211-233; 6, 1921



$$\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \alpha \quad \text{ó} \quad A_v = - n RT \log \alpha$$

$\alpha$ : coeficiente de actividad. Las verificaciones experimentales llevarán sobre fórmulas de la misma clase:

$$[1] \quad KCl \frac{NE^2 \sqrt[3]{2N}}{2RT \cdot D} \left[ \frac{1}{\sqrt[3]{V_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{V_2}} \right] = \log \frac{\mu_{v_2}}{\mu_{v_1}}$$

que no contienen sino constantes universales y datos experimentales. Dos tablas comparan  $\mu_v$  calculado a partir de  $\mu_{100}$  para el KCl, NaCl, etc., BaCl<sub>2</sub>, etc. La concordancia es excelente. Los mismos principios explican:

1.º El coeficiente de temperatura de  $\alpha$  (D impone el sentido de variación);

2.º La conductibilidad de las soluciones no acuosas donde D interviene igualmente;

3.º La conductibilidad de una misma sal [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I] en los diversos solventes estudiados por Walden;

4.º La absorción de la luz por las soluciones; la disociación siendo siempre completa, la absorción molecular debe ser constante (Ewan y Hantzsch), etc. Los resultados más importantes son relativos a los electrolitos fuertes y a la nueva fórmula de dilución.

I. — Las bases y ácidos en solución acuosa no obedecen a la fórmula de la clase [1]; al contrario [1] se aplica a las soluciones alcohólicas. El autor sostiene la hipótesis que [1] es exacto para el agua, pero que en este caso  $\alpha \neq \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ . Procedimientos recientes (Ming Chow, 1916) permiten medir directamente a  $\alpha$ ; los resultados obtenidos concuerdan con [1]. Se atribuirá por lo tanto las anomalías al hecho que la conductibilidad de las bases y ácidos fuertes en el agua no es un fenómeno de convección puro. Para un ácido, por ejemplo el ión H<sup>+</sup> encuentra una molécula de agua, sacará el OH<sup>-</sup> volviendo a formar H<sub>2</sub>O poniendo en libertad H<sup>+</sup>; la carga E salta así bruscamente del espesor de una molécula; el ión H

parece desviarse con una velocidad superior a su velocidad real. Se tendrá así para el HCl a 25°:

$$\begin{aligned}\mu_v &= \alpha(v_{H} + v_{Cl}) + C_1 \\ \mu_\infty &= v_{H} + v_{Cl} + C_1\end{aligned}$$

$\alpha$  es conocido por

$$\frac{NE^2}{D} \sqrt[5]{\frac{2N}{V}} = -2RT \log \alpha,$$

se puede calcular así  $v_H$  y  $C_1$ , se encuentra:

$$v_H = 152 \text{ y } C_1 = 198,5;$$

el segundo proceso transporta más de la mitad de la corriente. Lo mismo para las bases:

$$v_{OH} = 109, C_2 = 66,3$$

tablas muestran que con esta corrección, hay concordancia entre  $\mu_v$  calculadas y observadas.

II. — Para los electrólitos medios o débiles (en general ácidos orgánicos o aminas) sea  $x$  la fracción al estado polar,  $\alpha$  su grado de actividad a la concentración  $\frac{x}{V}$ ; la concentración de la parte no polar es  $1-x$ ; se admite que los iones libres solos parte en el equilibrio, lo que da una nueva fórmula de dilución:

$$[2] \quad (\alpha x)^2 = K(1 - x)V$$

Difiere de la de Ostwald para los electrólitos medios ( $\alpha$  varía con  $V$ ) se llega a la fórmula:

$$\mu_v = X \cdot \mu_\infty - \frac{k}{\sqrt[3]{V}} X^{4/3} (v_H + v_A)$$

ella contiene una sola incógnita  $x$ ,  $\frac{x}{V}$  siendo conocido,  $\alpha$  se calcula; [2] debe ser verificado, cuatro tablas relacionan ácidos de fuerza creciente;  $K$  es bien constante.

III. — En fin la teoría Arrhenius no permite calcular el factor de ionización para ciertas sales. Por la ecuación de Clausius podemos escribir:

$$PV = nRT - \frac{1}{3} A_v = nRT + \frac{1}{3} nRT \log a$$

de donde:

$$i = n[1 + \frac{1}{3}] \log a \quad [3]$$

relación diferente de aquella de Arrhenius  $i = 1 + (n - i) a$ . Después de discutir observaciones crioscópicas sobre las sales, el autor indica los valores de  $i$  para sales del tipo del  $KCl$  y  $BaCl_2$ . La fórmula de Arrhenius es falsa sobre todo para las sales del tipo del  $BaCl_2$ ; al contrario [3] es muy satisfactoria.

IV. — Las leyes empíricas de Kohlrausch:

$$\mu_v = \mu_\infty - a\sqrt[3]{C}$$

de Noyes y Falk:

$$i = 2 - b\sqrt[3]{C}$$

son igualmente consecuencias de la nueva teoría.

UNIVERSITARIAS

---

CÓMO DEBE ENCARARSE EL ESTUDIO DE LAS MATEMÁTICAS  
A LOS QUÍMICOS

---

Programa desarrollado de química general.  
Nociones de Físico-química y Química inorgánica

CURSO DE 1921

(Cont. v. núm. anterior).

---

PARTE SEGUNDA.

Química general y nociones de Físico Química.

TEMA 13. — Cambios sufridos por la materia. — Fenómenos físicos y químicos.

*Fenómenos físicos.* — Diferentes estados de la materia. — Sus caracteres particulares.

*Estado gaseoso.* — Ley de Boyle y Mariotte; excepciones de esta ley. — Ley de Gay Lussac y Dalton: a) Variaciones del volumen por influencia de la temperatura a presión constante; b) Variación de la presión por influencia de la temperatura a volumen constante.

TEMA 14. — Derivaciones de la ley de Gay Lussac y Dalton; curva del etileno. — Ecuación general de los gases. — Cálculo de R. — Ley de Avogadro. — Teoría cinética de los gases. — Aplicación de la teoría cinética a las hipótesis de Avogadro. — Difusión de los gases. — Teoría y ecuación de Wan der Waals. — Espectroscopia. — Espectro de los gases.

TEMA 15. — *Estado líquido.* — Relación entre el estado líquido y el gaseoso. — Temperatura y presión crítica de los gases. — Repre-

sentación gráfica del  $\text{CO}_2$ . — Aplicación de la teoría cinética de los líquidos. — Estado correspondientes y su aplicación. — Peso específico. — Picnómetros. — Balanza Mohr. — Arcómetros. — Determinación.

TEMA 16. — Determinación de punto de ebullición.

TEMA 17. — *Estado sólido*. — Propiedades generales del estado sólido. — Cristales. — Cristalización. — Sistemas cristalinos. — Propiedades de los cristales. — Relaciones entre los cristales y la forma cristalina y las propiedades físicas, propiedades ópticas, propiedades térmicas. — Forma cristalina y las propiedades químicas. — Polimorfismo. — Isomorfismo. — Punto de fusión de los sólidos. — Método para determinarlo. — El punto de fusión como criterio de pureza. — Calor latente de fusión. — Su determinación. — Calor específico de los cuerpos sólidos. — Ley de Dulong y Petit.

TEMA 18. — *Mezcla o soluciones*. — Clasificación de las mezclas. — Soluciones en gases. — Soluciones de gases en líquidos. — Ley de Henry. — Soluciones de líquidos en líquidos. — Diversas clases. — Tensión de vapor. — Punto de ebullición de mezclas líquidas.

TEMA 19. — *Soluciones de sólidos en líquidos*. — Soluciones concentradas-saturadas y sobre-saturadas. — Curvas de solubilidad. — Existencia de hidratos en solución. — Regla de las fases. — Fenómenos de enfriamiento. — Diagramas.

TEMA 20. — *Difusión*. — Experiencias de Graham. — Ley de Fick. — Método de medida de Weber. — Causa de la difusión. — Cristaloídes y colóides: propiedades físicas, físico químicas y químicas. — Preparación.

TEMA 21. — *Soluciones en sólidos*. — Diversas clases. — Fenómenos de enfriamiento, de soluciones sólidas fundidas. — Fundamento del análisis térmico.

TEMA 22. — *Presión osmótica*. — Experiencias de Nollet, Traube, Morse, Hom y Pfeffer. — Método fisiológico de medida. — Leyes de

la presión osmótica. — Relación entre la presión osmótica y la presión gaseosa.

TEMA 23. — *Crioscopia*. — Trabajos de Blangden, Rudorff y Coppet. — Trabajos y leyes de Raoult. — Métodos de medida del descenso crioscópico. — Determinación del coeficiente K.

TEMA 24. — *Termometría*. — Primeras investigaciones de Faraday, Wullner, Taurmann, Turden, Babo, Nalker y principalmente de Raoult. — Leyes de Raoult. — Métodos de medida: a) Termómetro; b) barómetro y ebulloscopio.

TEMA 25. — Anomalías de gases y soluciones. — Disociación de cuerpos gaseosos y de cuerpos en solución. — Electrólisis. — Teoría de la disociación electrolítica. — Trabajos de Wan't Hoff, Arrhenius y Clausius. — Mecanismo del transporte de la corriente. — Iones. — La disociación electrolítica y las reacciones de los cuerpos en solución. — Hidrólisis. — Grado de disociación electrolítica. — Su determinación por crioscopia.

TEMA 26. — *Electro-química*. — Descubrimiento de Galvani y Volta. — Electrólisis del agua. — Teoría de Berzelius y Thomson. — Trabajos de Farady. — Leyes de Farady. — Teoría de Grotthus Clausius — Equivalente electroquímico. — Conductibilidad y presistibilidad eléctricas, específicas y moleculares. — Grado de disociación.

Velocidad de emigración de iones; número de transporte; la suma de los números de transporte del anión y catión de un electrólito es igual a la unidad. — Teoría de Hittorf.

Método de Kohlrausch para determinar la conductibilidad.

TEMA 27. — Determinación de pesos moleculares por métodos físicos; por la densidad de vapor. — Métodos de Dumas, de Hoffmann, de Victor Meyer. — Por crioscopia, ebullicoscopia y tonometría.

TEMA 28. — *Fenómenos químicos*. — Leyes que rigen las combinaciones. — Sus anunciados y experiencias comprobatorias.

TEMA 29. — *Criterios para la determinación de pesos moleculares y atómicos.* — Determinación de pesos atómicos por medios químicos y físicos. — Valor de estos últimos. — Procedimiento clásico de Stas de las aproximaciones sucesivas. — Métodos analíticos de sustitución, sintético, mixto y electrolítico.

TEMA 30. — *Correlación de pesos atómicos.* — Teoría de Prout y Marignac, Dobereiner, Dumas, Charcontois, Newland, Lothar, Meyer, Mendelejeff. — Nueva teoría de Lachand.

TEMA 31. — *Ley de la conservación de la energía.* — Equivalente mecánico del calor. — Principio del estado final e inicial.

*Afinidad.* — Reseña histórica. — Conceptos y teorías de la afinidad. — Métodos de medida de la afinidad.

TEMA 32. — *Termoquímica.* — Trabajos de Lavoisier, Laplace, De Hoss y Fabre, Silbermann y Thmsen. — Investigaciones y deducciones de Berthelot. — Los tres principios de la termo química. — Ejemplos. — Métodos de medida.

*Métodos de medida.* — Calorímetros de hielo de Bunsen y Laplace. — Calorímetro de agua de Berthelot. — Bomba calorimétrica de Berthelot Mahles. — Símbolos termoquímicos.

Medida del calor de las reacciones. — Del calor de combustión: a) A volumen constante; b) A presión constante. — Calor de formación de combinaciones no espontáneas. — De reacciones endotérmicas. — Principio de trabajo máximo. — Previsión de reacciones.

TEMA 33. — *Mecánica química.* — Masa activa, coeficiente de actividad. — Condiciones necesarias para la producción de una reacción. — *Ley de la masa.* — Reacciones ilimitadas y limitadas; equilibrios. — Experiencias de Berthelot y Pean de Saint Gilles: eterificación y saponificación.

TEMA 34. — Reacciones reversibles en medio homogéneo y heterogéneo, aplicación de la ley de las masas. — Los siguientes ejemplos como tipos: Eterificación de bario y carbonato de calcio.

Disociaciones en medio homogéneo y heterogéneo. — Aplicación de la ley de las masas en los siguientes casos: Disociación del pentacloruro de fósforo y del carbonato de calcio.

TEMA 35. — Disociación de los hidratos salinos. — Caso del sulfato de sodio. — Aplicación de la ley de las masas. — Caso de un precipitado y su agua madre. — Producto de solubilidad. — Clasificación de los equilibrios. — La regla de las fases.

TEMA 36. — Velocidad de reacción. — Clasificación de las reacciones para su estudio. — Deducción del valor de la constante para los tres casos siguientes: Inversión del azúcar o del agua oxigenada, saponificación del acetato de etilo por la potasa caústica, acción del cloruro sobre el cloruro de hierro.

TEMA 37. — Variación de la velocidad de reacción. — Catálisi. — Reseña histórica. — Caracteres de la catálisi y de los agentes catalíticos. — Diversas clasificaciones de los catalizadores. — Ejemplos de catálisi. — Diversidad de transformación de los cuerpos por variación del catalizador.

(Continuara).

---