

AÑO 7 - NÚMERO 35

CHEMIA

REVISTA DEL CENTRO ESTUDIANTES
DEL DOCTORADO EN QUÍMICA



BUENOS AIRES - OCTUBRE 1930

En este número:

Mezzadrolì. — *Formación de aldehida fórmica y azúcares por acción de los rayos ultravioleta sobre bicarbonatos alcalinos y alcalino-térreos.*

C. A. Durruty. — *Aplicaciones de la Termodinámica a la Físicoquímica. — III. Deducción termodinámica de la Ley de acción de las Masas.*

Chanussot. — *Iniciación bibliográfica para Química Orgánica.*

— — *Hidratos de Carbono (apuntes)*

fopag

ELLINGER & Cía.

Sucesores de KOELLNER & Cía.

BUENOS AIRES CORRIENTES 727

U. T. 31 - 4968-69

SECC. QUÍMICA:

Aparatos y útiles para análisis

Termómetros y Densímetros

exactos, de todas clases

Vidrio de Jena y Pyrex

— Porcelanas Rosenthal

Cuarzo Vitreosil

Filtros Schleicher & Schüll

Reactivos para análisis, de

MERCK y HAËN

Instalaciones completas para Laboratorios

FARMACIA "RUSPINI"

LUIS D. RUSPINI

FARMACÉUTICO

Análisis - Sueros

Específicos

Drogas puras

Esterilización de

Material de Cirugía

MONTES DE OCA 299

U. T. 23 - 5335

FITOLAX

LAXANTE VEGETAL

EN CAPSULAS



CURA EL ESTREÑIMIENTO CRÓNICO

Duc
Dura porque es Duro

Duc

JABON FINO DE TOCADOR

GUIA PROFESIONAL

DOCTORES EN QUIMICA

ABEL SANCHEZ DIAZ

Arenales 1360

ATILIO G. COPPOLA

Tucumán 432

LUIS DELFIN BARRIOS

Bulnes 1546

RAUL J. SELVA

Anchorena 1284

EMILIO A. MILESI

Uspallata 3290

GUIA PROFESIONAL

DOCTORES EN QUIMICA

CARLOS A. ABELEDO
Blanco Encalada 5368

MARIO P. ANTOLA
Belgrano 1472

ATILIO BADO
Pueyrredon 1127

TOMAS A. BARÓ
Sarmiento 16 - San Nicolás

VICTOR J. BERNAOLA
Cabildo 598

HECTOR BOLOGNINI
Caseros 2799

JUAN B. DEMICHELIS
Thames 2280

VENANCIO DEULOFEU
Bartolomé Mitre 1371

JOSE S. DEVOTO
Victoria 3700

LUIS A. GONZALEZ
Cabello 3757

J. RAUL HOSTEIN
Esmeralda 827

FELIPE A. JUSTO
Viamonte 920

EUGENIO V. LABIN
Zabala 2450

ENRIQUE A. LETICHE
Bacacay 2585

JORGE MAGNIN
Mocoretá 101

PEDRO MAZZOCCO
Charcas 2107

JULIO OROZCO DIAZ
Tucumán 1441

ORSINI F. F. NICOLA
Paraná 702

ALBERTO A. PERAZZO
Ecuador 359

JACINTO T. RAFFO
Lavalle 710

ARNOLDO RUSPINI
La Madrid 1545

ROGELIO A. TRELLES
Charcas 2349

REINALDO VANOSSI
Pueyrredon 2431

RAUL WERNICKE
Pampa 3821

Dr. Reinaldo Vanossi
— Donación —

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: ALFREDO ZUGARO

LAS LEYES GEOLOGICAS DEL CONOCIMIENTO

La adquisición progresiva de conocimientos por el alumno puede asemejarse al emerger, lento y constante, de tierra firme en un dilatado mar. A medida que se atesoran nuevas conquistas, los picachos aislados del comienzo se convierten en islas de sólido asiento; aunque conservando las inevitables lagunas entre sí. Esto de las lagunas entrecortando las tierras es fatal, de una fatalidad geológica e intelectual. Hay una suma de ignorancia que el hombre mejor dotado no podrá eliminar jamás; eso sí, podrá ser tan pequeña como se pueda.

El secreto de la sabiduría está en *llevar al límite* ese incremento de ignorancia, de acuerdo a las propias luces. Podría ser una definición.

Pero la generalidad de nuestros hombres de ciencia no trata de colmar las simas que entrecortan su saber. Y a la tierra firme que permite el paso armónico, prefieren el equilibristismo volatinero de saltar de un pico a otro en sus conocimientos. La vida profesional permite observar verdaderos virtuosos en esta suerte de acrobacia científica; pero el más experto no puede escapar a algún tropiezo que le cuesta el consiguiente chapuzón en sus propias lagunas. En términos corrientes, estos baños se llaman *fracasos ruidosos*.

El verdadero estudioso trata de consolidar sus conocimientos en suelo firme y continuo, conservando el indispensable hilillo de agua de ignorancia para sus abluciones domésticas.



Incorporamos con singular agrado a nuestras páginas, el nombre de un distinguido investigador italiano: nos referimos al Prof. G. MEZZADROLI, de la Universidad de Bolonia. Vastamente conocido en los círculos científicos europeos, orienta preferentemente su labor hacia los problemas de aplicación. En la actualidad trabaja de modo intenso en una cuestión de interés apasionante: la activación del crecimiento vegetal en especies agrícolas, bajo la acción de ondas radioeléctricas ultra-cortas.

En su reciente visita el Prof. MEZZADROLI nos dió al través de dos interesantes conferencias, una muestra de su creciente actividad. A su gentileza debemos la fortuna de poseer tres trabajos suyos para "CHEMIA", el primero de los cuales va a continuación.

I

Formación de aldehida fórmica y azúcares por acción de los rayos ultravioleta sobre bicarbonatos alcalinos y alcalino-térreos ⁽¹⁾

La acción múltiple de los rayos ultravioleta ofrece al estudioso un vasto campo de investigaciones; y numerosas son las experiencias que a diario se efectúan con su intervención, tanto en química y en física como en el campo médico.

Nos hemos limitado en este caso a las actividades químicas y en especial a los trabajos de Stoklasa y Zdobnický ⁽²⁾, de Moore y Webster ⁽³⁾, Bach, Useher, Priestley ⁽⁴⁾, y los de Baly, Heilbronn y Barcher ⁽⁵⁾, encaminados a la obtención de formaldehida y azúcar, partiendo de CO_2 y H_2O , bajo la acción de los rayos ultravioleta.

Baly, Heilbronn, Barker y sus colaboradores ⁽⁶⁾ operaron sobre soluciones acuosas de CO_2 , en presencia o no de catalizadores especiales, y obtuvieron rendimientos discretos en formaldehida y azúcares.

En cambio, nosotros hemos querido estudiar la posibilidad de obtener aldehidas y azúcares, a partir de soluciones acuosas de bicarbonatos. Nuestra atención se detuvo preferentemente sobre los bicarbonatos alcalinos y alcalino-térreos.

Técnica. — Sometimos nuestras soluciones de bicarbonato a la acción directa de los rayos producidos por una lámpara « Original Hanau » de vapor de mercurio, alimentada por corriente alternada de 3,8 amp. a 220 volt, capaz de emitir radiaciones de 2000 a 6000 *Angström*; los líquidos se colocaron en cristalizadores de vidrio, de 100 mm de diámetro, a 75 mm de distancia de la lámpara de cuarzo; la exposición duraba de 10 a 60 minutos.

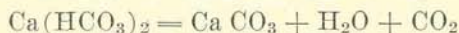
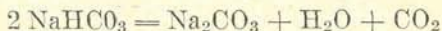
La temperatura se midió por medio de un termo-elemento cuya soldadura se sumergía en el líquido.

Las cantidades de bicarbonato se dosaron con HCl N/10; la aldehida se determinó por el método iodométrico y con el del agua oxigenada que, según F. Mach y R. Hermann (⁷), se cuentan entre los más exactos.

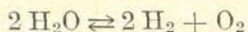
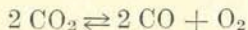
Como reacciones cualitativas para el reconocimiento de los azúcares hemos usado la del triptofano (muy sensible), la del beta-naftol y la del NaOH al 40 %.

Los nitritos y nitratos se investigaron con la reacción de Griess y de la brucina, respectivamente.

Resultados. — Los rayos ultravioleta dan lugar a la transformación de los bicarbonatos en sus correspondientes carbonatos, dejando en libertad CO₂ y H₂O, según las siguientes reacciones:



El CO₂ y el H₂O así obtenidos por acción de los rayos ultravioleta dan lugar a la formación de aldehida fórmica, de acuerdo al esquema supuesto por Berthelot y Gaudechon (⁸):

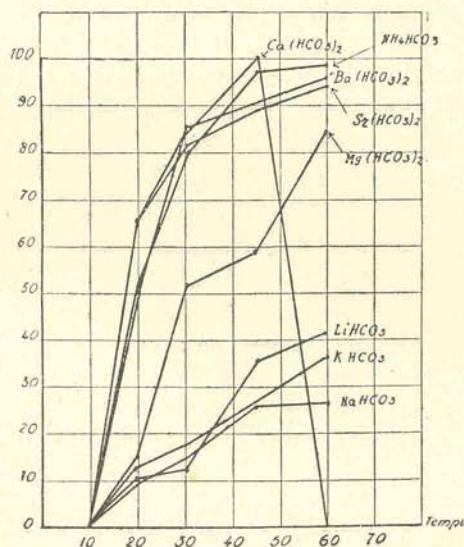


La cantidad de CH_2O que se forma, comienza a ser apreciable después de 20' de irradiación; llega a un máximo hacia los 30 minutos, variando después en razón inversa del tiempo de exposición a los rayos; seguramente se producen fenómenos de oxidación y aún de polimerización.

La presencia de azúcares se observa siempre en el momento en que se produce CH_2O , pero en cantidades extremadamente pequeñas.

Durante el desarrollo de la reacción es muy visible el desprendimiento de gas, que se inicia más o menos a los cinco minutos de acción de los rayos.

DIAGRAMA I

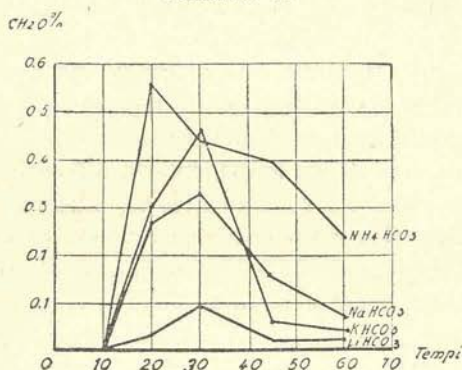


El diagrama I da las curvas de descomposición de los bicarbonatos estudiados. Su examen demuestra que la velocidad de descomposición llega a un máximo para el $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; siguen el NH_4HCO_3 , el $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, el $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$, el $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, el LiHCO_3 , el KHCO_3 y por último el NaHCO_3 , que se descompone en mínima cantidad.

El diagrama permite establecer además una neta diferencia de velocidad de descomposición entre los bicarbonatos alcalinos y los alcalino-térreos.

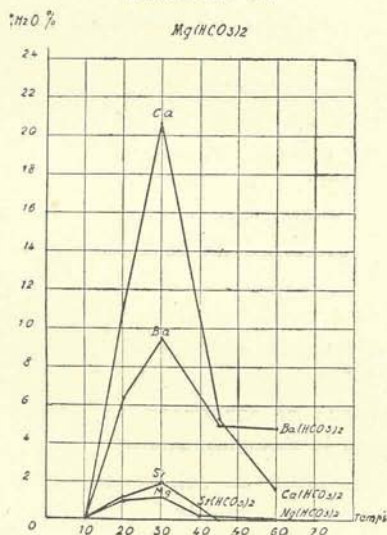
El bicarbonato de magnesio y el de amonio se comportan como los alcalino-térreos.

DIARAMA II



El diagrama II representa las curvas de formación de la aldehida fórmica a partir de los bicarbonatos de potasio, sodio,

DIAGRAMA III



litio y amonio. Por él se demuestra que el mejor rendimiento en aldehida fórmica lo da el bicarbonato de amonio. Lo siguen los bicarbonatos de potasio, de sodio y de litio.

El diagrama III ofrece las mismas curvas de formación de

la aldehida fórmica, a partir de los bicarbonatos de calcio, bario, estroncio y magnesio.

Se observa que el mejor rendimiento en aldehida se logra con el bicarbonato de calcio; siguen el bicarbonato de bario, el de estroncio y el de magnesio.

Es importante notar que este diagrama no puede superponerse al II, pues por comodidad de representación gráfica se lo construyó en una escala 20 veces menor.

Queda establecida de modo evidente la diferencia marcadísima que existe entre los rendimientos en aldehida fórmica alcanzados con los dos grupos de sales considerados. Efectivamente, de un máximo de 0,56 % obtenido con los bicarbonatos alcalinos, se llega a un máximo de 20,6 % con los otros.

II

Influencia del magnesio metálico sobre la formación de aldehida fórmica y azúcares, por acción de los rayos ultravioleta sobre las soluciones de bicarbonato de calcio (9)

La técnica seguida en estas experiencias es casi la misma que la empleada en las anteriores; se han modificado únicamente los recipientes de exposición, que ahora son cerrados y de cuarzo transparente.

Una alcalinidad demasiado elevada, o una acidez intensa perjudican a las reacciones de fotosíntesis; su medio óptimo — como se sabe — es el débilmente alcalino (10).

Pues bien, la variación de pH durante la descomposición del bicarbonato de calcio (que es muy rápida), se mantiene alrededor de $\text{pH} = 7,6$, que corresponde al pH característico de una solución saturada de carbonato de calcio en las condiciones requeridas para la descomposición.

Además, el bicarbonato de calcio tuvo nuestra preferencia porque se descompone totalmente bajo la acción de los rayos y da un carbonato poco soluble, que precipita.

El rendimiento de la reacción es escaso: el poder reductor que adquieren las soluciones se pierde muy pronto, apenas alcanzado el máximo. Esto, probablemente, por la acción oxidante del ozono y del oxígeno activo sobre las soluciones que se han vuelto alcalinas al descomponerse los bicarbonatos.

Para aumentar el rendimiento e impedir las acciones nocivas, recurrimos a diferentes catalizadores, capaces de mantener inalterable el medio óptimo para la fotosíntesis.

Hemos elegido como catalizador el magnesio metálico, en polvo finísimo, porque además de ejercer una acción de catálisis sobre la fotosíntesis de la formaldehida, actúa como anti-oxígeno y activador de las ulteriores reacciones de fotosíntesis.

La fotosíntesis de la formaldehida, a partir del CO_2 , es catalizada positivamente por la presencia de coloides inorgánicos ⁽¹¹⁾.

El plomo, el magnesio y el cinc, sometidos a la acción de los rayos ultravioleta, en agua o en otros medios dispersantes, sufren una transformación coloidal ⁽¹²⁾.

La razón del poder catalítico de estos metales estriba en el aumento considerable de superficie que logran en estas condiciones.

Además, en presencia del agua bajo la acción del calor y de las radiaciones, desprenden hidrógeno, creando un medio reductor favorable a la reacción ⁽¹³⁾.

La pequeña cantidad de magnesio que pasa en solución, como hidrato, origina la formación de OCa , que junto con el CO_3Ca y el magnesio mismo cataliza directamente la polimerización de la aldehida fórmica a exosas ⁽¹⁴⁾.

Además, el magnesio metálico provoca la formación de aldehida glicólica, aldehida fórmica, y permite también, la formación de exosas reductoras ⁽¹⁵⁾.

En nuestras experiencias hemos podido constatar cómo el magnesio metálico hace que desde el primer momento, en las soluciones de bicarbonato de calcio expuestas a la acción de los rayos ultravioleta, se obtenga la reacción del iodoformo (reacción que resulta intensísima después de dos horas de exposición a los rayos, y en solución concentrada cuando ya el poder reductor total de la solución ha disminuído).

Sin la acción del magnesio metálico, la reacción aparece después de largo tiempo y permanece débil.

Fraccionando el líquido por destilación, hemos podido constatar, en sus últimas porciones, la presencia de una aldehida compleja.

Damos a continuación los resultados experimentales obtenidos:

Poder reductor de la solución de bicarbonato de calcio expuesta, sin catalizador, en recipiente abierto

Tiempo de exposición en minutos	Cm ³ de I N/10 gastados
10	vestigios de formaldehida
20	0,6 cc.
30	1,2 cc.
45	0,04 cc.
60	—

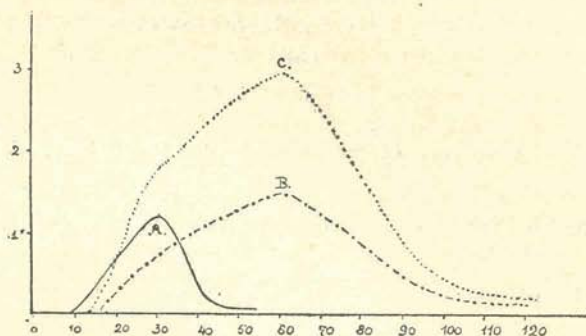
Poder reductor de la solución de bicarbonato de calcio expuesta, en presencia de magnesio metálico, en recipiente abierto

Tiempo de exposición en minutos	Cm ³ de I N/10 gastados
10	—
20	vestigios de formaldehida
30	0,8 cc.
45	1 cc.
60	1,5 cc.
90	0,2 cc
120	0,2 cc

Poder reductor de la solución de bicarbonato de calcio, expuesta en presencia de magnesio metálico, en recipiente cerrado de cuarzo transparente

Tiempo de exposición en minutos	Cm ³ de I N/10 gastados
10	—
20	vestigios de formaldehida
30	1,8 cc.
45	2,48 cc.
60	2,96 cc.
90	0,5 cc.
120	mínimo

DIAGRAMA IV. — Representación gráfica de la variación del poder reductor de las soluciones en los tres casos.



- A. — Solución de bicarbonato de calcio, expuesta sin catalizador en recipiente abierto.
- B. — Solución de bicarbonato de calcio, expuesta en presencia de magnesio metálico, en recipiente abierto.
- C. — Solución de bicarbonato de calcio, expuesta en presencia de magnesio metálico, en recipiente cerrado de cuarzo transparente.

III

Influencia de los carbones activos y del cinc en la formación de aldehidas complejas y azúcares, a partir de bicarbonato de potasio en solución, bajo la acción de rayos ultravioleta ⁽¹⁶⁾

Trataremos ahora de poner en evidencia la influencia que ejercen los carbones activos, como catalizadores de la reacción, cuando se los agrega a las soluciones de bicarbonato, solos o adicionados de cinc metálico.

Hemos usado para estas experiencias soluciones de bicarbonato de potasio al 5 %.

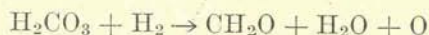
La técnica empleada es la misma que utilizamos en las experiencias anteriores.

La adición de cinc en polvo, purísimo, aumenta el poder reductor de la solución. El cinc metálico hace el medio reduc-

— La necesidad de que existan inútiles es manifiesta: puede admitirse la fuerza bruta, pero la razón bruta es insoportable.

tor ⁽¹⁷⁾ y provoca un desprendimiento de hidrógeno al estado naciente, que actúa sobre el CO₂ para dar lugar a la fotosíntesis de la formaldehida.

Según la teoría de Pollacci ⁽¹⁸⁾ la fotosíntesis de la formaldehida tiene lugar en ese caso de acuerdo a la siguiente reacción:



También en este caso el poder reductor disminuye después de transcurrido un período de tiempo dado.

Poder reductor de las soluciones de bicarbonato de potasio al 5 %, expresado en cm³ de I N/10 gastados

Tiempo de exposición en minutos	Cm ³ de I N/10 gastados		
	Solución de KHCO ₃ expuesta en recipiente abierto	Solución de KHCO ₃ expuesta en recipiente de cuarzo	Solución de KHCO ₃ expuesta en recipiente de cuarzo; catalizador: cinc
10	Vestigios de formaldehida	—	—
20	0,4	Vest. de formaldeh.	Vest. de formaldeh.
30	0,5	0,05	—
45	0,2	—	—
60	mínimo	0,2	0,45
90		0,6	0,85
120		0,8	1,5
180		0,05	2,0
220		mínimo	0,8

Como se dijo, el poder reductor disminuye, después de cierto tiempo, probablemente por oxidación de los compuestos aldehídicos, bajo la acción del oxígeno en un medio que se vuelve cada vez más alcalino.

Introduciendo en las soluciones de bicarbonato de potasio carbón activo, «norit», se nota un aumento del poder reductor, menor sin embargo que el provocado por el cinc.

En cambio, se observa que en presencia de carbón activo, el poder reductor subsiste, aún después de mucho tiempo de exposición.

El carbón activo tiene la propiedad de absorber los gases; esto impide que el CO_2 generado, se desprenda y escape a la reacción. Absorbe además el oxígeno que luego se pone en libertad.

En su superficie actúa también como reductor.

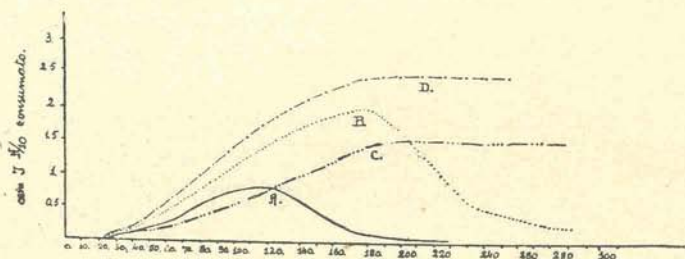
Introduciendo carbón activo en las soluciones de bicarbonato de potasio, con cinc metálico, el poder reductor de la solución aumenta y se hace permanente.

El «norit» absorbe el CO_2 y el H, con lo que los pone en contacto íntimo, facilitando su reacción.

Poder reductor de las soluciones de bicarbonato de potasio al 5 %, expuestas a la acción de los rayos ultravioleta en tubos de cuarzo, en presencia de «norit» y «norit» + cinc.

Tiempo de exposición en minutos	Cm ³ de I N/10 gastados	
	KHCO ₃ al 5 % + norit	KHCH ₃ al 5 % + norit + cinc
20	vestigios de formaldehida	vestigios de formaldehida
30	—	—
45	—	—
60	0,2	0,5
90	0,3	0,9
120	0,8	1,8
180	1,5	2,5
240	1,5	2,5

DIAGRAMA V. — Variación del poder reductor de las soluciones de $KHCO_3$ solo o adicionado con cinc, con norit o con norit-cinc.



- A. — Sol. de $KHCO_3$ expuesta en recipiente de cuarzo.
 B. — » » » » » » » » + Zn metálico.
 C. — » » » » » » » » + norit.
 D. — » » » » » » » » + Zn metálico y norit.

Los compuestos orgánicos obtenidos ⁽¹⁹⁾ se separaron de los líquidos después de filtrados, acidificando ligeramente con H_3PO_4 y tratando con alcohol, para separar las sales alcalinas.

Los compuestos orgánicos presentes en el filtrado, reducen las soluciones de nitrato de plata amoniacal, reducen débilmente el licor de Fehling; dan con α -naftol y H_2SO_4 coloración violeta. Con triptofano ofrecen las reacciones colorimétricas características de los glucósidos.

Calentando las soluciones con acetato sódico y clorhidrato de fenilhidrazina, hemos obtenido una mezcla de osazonas.

CONCLUSIONES

De los tres grupos de experiencias se deduce que:

— la velocidad de descomposición de los bicarbonatos por acción de los rayos U-violeta es máxima para el bicarbonato de calcio y mínima para el de sodio;

— el bicarbonato de amonio da una cantidad de aldehida mayor que los bicarbonatos alcalinos;

— el más alto rendimiento en aldehida fórmica se obtiene con bicarbonato de calcio;

— en las soluciones de bicarbonato de calcio el poder reductor aumenta gradualmente con la exposición a los rayos hasta llegar a un máximo, que se alcanza a los 30' de exposi-

ción en recipiente abierto, y después de 1 hora por exposición en recipiente cerrado de cuarzo transparente;

— la presencia de magnesio metálico en las soluciones de bicarbonato de calcio expuesto a la acción de los U-violeta aumenta la cantidad total de sustancias reductoras formadas;

— el rendimiento de sustancias reductoras es más elevado cuando la exposición se hace en recipiente cerrado de cuarzo transparente;

— la presencia de magnesio metálico favorece la formación de azúcares reductores; el residuo de destilación, de la solución de bicarbonato de calcio sometida a la acción de los rayos U-violeta, reduce el licor de Fehling y da una osazona;

— la introducción de carbón activo (norit) en las soluciones de bicarbonato de potasio, expuestas a la acción de los rayos ultravioleta, aumenta el poder reductor, favorece la formación de glucósidos reductores, y los protege durante cierto tiempo de la destrucción por oxidación.

BIBLIOGRAFIA

- (1) MEZZADROLI y GARDANO, *Rendiconti della R. Accademia Nazionale dei Lincei*, 1927, vol. VI, serie 6ª, fasc. 5-6.
- (2) *Bioch. Zeitsch.*, 1911, 30, 433.
- (3) *Proc. Roy. Soc.*, B. 1920, 91, 201.
- (4) *Comp. Ren.*, 1893, 116, 1145.
- (5) *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 1025.
- (5) *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 1025.
- (6) ELLIS and WELLES, *The Photochem. Action of U-violet rays*, p. 220 y sigs.
- (7) *Chimie et Ind.*, 5, 11, 891.
- (8) *Com. Rend.*, 1912, 154, 1803.
- (9) G. MEZZADROLI y E. VARETON, *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei*, 1928, vol. VIII, serie 6ª, fasc. 10, 511.
- (10) B. BALY, *Ind. and Eng. Chem.*, 1924, 16, 1018.
- (11) M. MOORE and WEBSTER, *Chem. Abst.*, 1918, 12, 1992.
- (12) THE SWEBBERG, *Berich. Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1911, 4375.
- (13) FELTON, *Journ. Chem. Soc.*, 81, 426 (1902); 87, 817 (1905); 91, 687 (1907).
- (14) O. LOEW, *Zeitsch. für Anghem. Chem.*, 1927, 48.
- (15) EULER, *Berich. Chem. Gesellsch.*, 39, 43 (1906).
- (16) G. MEZZADROLI y T. BABES, *Gazzetta Chimica Italiana*, 59, 305 (1929).
- (17) BREDIG, *Ber. Chem. Gessell.*, 47, 541 (1914); STOKLASA y SDOBNIKY, *Biochem. Zeit.*, 30, 448 (1911).
- (18) POLLACCI, *Atta dell'Instituto Bot. di Pavia*, 7, 97 (1902); 8, 1 (1902).
- (19) STOKLASA, SEBOR, ZDOWINICKY, *Biochem. Zeitschrift*, 54, 330 (1913); LOB, *Biochem. Zeitschrift*, 48, 257 (1913); BALY, HEILBRONN, BARKER, *Jour. Chem. Soc.*, 119, 1025 (1921); *Ind. and Eng. Chem.*, 16, 1018 (1924).

Dr. C. A. Durruty

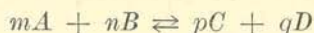
APLICACIONES DE LA TERMODINAMICA A LA FISICOQUIMICA

III. — DEDUCCIÓN TERMODINÁMICA DE LA LEY DE ACCIÓN DE LAS MASAS

Haremos uso en esta demostración del dispositivo teórico conocido con el nombre de *cajas de van t'Hoff*.

Para ello vamos a suponer que al hallarse en presencia dos cuerpos, *A* y *B*, reaccionan entre sí originando otros dos compuestos, *C* y *D*, hasta alcanzar un cierto estado de equilibrio.

La reacción, del tipo de las reversibles, la representaremos así:



siendo *m*, *n*, *p* y *q* los números respectivos de moléculas reaccionantes.

Supongamos ahora, que en el recinto *X*, hemos encerrado una determinada proporción de los componentes y que en las condiciones elegidas, después de haber alcanzado el estado de equilibrio, las concentraciones de los cuatro componentes del sistema sean respectivamente *C_A*, *C_B*, *C_C* y *C_D*.

De la misma manera, en el recipiente *Y* otra mezcla arbitraria de las mismas sustancias, ha llegado al equilibrio y las concentraciones correspondientes son ahora: *c_A*, *c_B*, *c_C* y *c_D*.



Volvemos a repetir que tanto para el recipiente *X* como para el *Y* las concentraciones respectivas son las del equilibrio.

Ahora bien, vamos a suponer que se realice una transformación isotérmica, que más abajo especificaremos, de modo tal, que no se efectúe ningún trabajo externo ni se alteren las condiciones iniciales de ambos sistemas.

Dicha transformación o mejor, dicha evolución, que se cumplirá sin variación energética total, consistirá en lo siguiente:

Haremos pasar de X a Y , m moléculas de A y n moléculas de B .

En Y , dichas moléculas reaccionarán íntegramente produciendo p moléculas de C y q moléculas de D .

Luego haremos que pasen de Y a X las moléculas resultantes de dicha reacción.

Y por fin en X haremos que reaccionen las p moléculas de C con las q moléculas de D , produciendo m moléculas de A y n moléculas de B , con lo cual volvemos a las condiciones iniciales sin variación alguna en las concentraciones de los componentes de ambos sistemas.

Habitualmente se suponen los recipientes X e Y unidos por tubos en los cuales se imaginan membranas semipermeables que solo permiten el pasaje de ciertas moléculas en determinado sentido, pero, a efectos de la demostración, sólo nos basta con la suposición inicial.

Para precisar la anterior evolución conviene advertir nuevamente:

1º Que en ambas cajas se han restablecido las concentraciones y por lo tanto el estado de equilibrio.

2º Que efectuado, o recorrido el ciclo, las condiciones finales son las mismas que las iniciales.

3º Que la suma de trabajos es nula por cuanto no ha habido intercambio de calor entre el sistema y el ambiente, ni variación de volumen.

Luego, si calculamos los trabajos realizados en cada transformación su suma debe ser nula.

En nuestro primer apunte (año VI, nº 30, p. 190) hemos visto que el trabajo efectuado por una cierta porción de gas que pasa isotérmicamente del volumen v' a v'' a la temperatura T' era

$$A = RT' \text{ Log. } \frac{v''}{v'}$$

para un mol gaseoso, pues para n moles habremos de multiplicar dicha expresión por el factor n .

Sin embargo, así dada, esa expresión no nos resulta directamente aplicable y debemos modificarla ligeramente para que pueda ser utilizada en nuestro caso, por cuanto suponemos conocidas las concentraciones y no los volúmenes.

Para ello recordaremos que las concentraciones son inversamente proporcionales a los volúmenes; vale decir, que si para un volumen v' la concentración es c' y para otro volumen v'' es c''

$$\frac{v'}{v''} = \frac{c''}{c'}$$

Entonces sustituyendo

$$A = R \cdot T' \text{ Log. } \frac{c'}{c''}$$

Y ya estamos en condiciones de continuar nuestro razonamiento.

Al llevar m moléculas de A de la concentración C_A del recipiente X a la concentración c_A del recipiente Y efectuamos el siguiente trabajo:

$$P_1 = m \cdot R \cdot T' \cdot \text{Log. } \frac{C_A}{c_A}$$

Y de la misma manera para las n moléculas de B que pasan de X a Y

$$P_2 = n \cdot R \cdot T' \cdot \text{Log. } \frac{C_B}{c_B}$$

Para las p moléculas de C que pasan de Y a X ,

$$P_3 = p \cdot R \cdot T' \cdot \text{Log. } \frac{c_C}{C_C}$$

Para las q moléculas de D que pasan de Y a X ,

$$P_4 = q \cdot R \cdot T' \cdot \text{Log. } \frac{c_D}{C_D}$$

Y sumando

$$\begin{aligned} & m \cdot R \cdot T' \cdot \text{Log. } \frac{C_A}{c_A} + n \cdot R \cdot T' \cdot \text{Log. } \frac{C_B}{c_B} + \\ & + p \cdot R \cdot T' \cdot \text{Log. } \frac{c_C}{C_C} + q \cdot R \cdot T' \cdot \text{Log. } \frac{c_D}{C_D} = 0 \end{aligned}$$

Simplificando

$$m \operatorname{Log} \frac{C_A}{c_A} + n \operatorname{Log} \frac{C_B}{c_B} + p \operatorname{Log} \frac{C_C}{c_C} + q \operatorname{Log} \frac{C_D}{c_D} = 0$$

Transformando los coeficientes en exponentes:

$$\operatorname{Log} \frac{C_A^m}{c_A^m} + \operatorname{Log} \frac{C_B^n}{c_B^n} + \operatorname{Log} \frac{C_C^p}{c_C^p} + \operatorname{Log} \frac{C_D^q}{c_D^q} = 0$$

Reuniendo en un solo término las concentraciones correspondientes a un mismo recipiente:

$$\operatorname{Log} \frac{C_A^m \cdot C_B^n}{C_C^p \cdot C_D^q} + \operatorname{Log} \frac{c_C^p \cdot c_D^q}{c_A^m \cdot c_B^n} = 0$$

O sea:

$$\operatorname{Log} \frac{C_A^m \cdot C_B^n}{C_C^p \cdot C_D^q} - \operatorname{Log} \frac{c_A^m \cdot c_B^n}{c_C^p \cdot c_D^q} = 0$$

Y finalmente

$$\frac{C_A^m \cdot C_B^n}{C_C^p \cdot C_D^q} = \frac{c_A^m \cdot c_B^n}{c_C^p \cdot c_D^q}$$

expresión que establece ya la ley de la acción de las masas, por cuanto pone en evidencia la constancia entre las relaciones de los productos de las concentraciones de las sustancias reaccionantes en el estado de equilibrio.

En efecto, el hecho de que dicha relación se mantenga constante permite generalizar la conclusión anterior así:

$$\frac{C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c \cdot C_D^d \dots}{C_Z^z \cdot C_Y^y \cdot C_X^x \cdot C_V^v \dots} = K$$

en la cual K representa la denominada *constante de equilibrio*; A, B, C, D, \dots son las sustancias que al reaccionar originan Z, Y, X, V, \dots y $a, b, c, d, z, x, v, \dots$ los coeficientes que indican el número de moléculas con que cada componente del sistema participa en la reacción.

— Toda tentativa de evasión a la medioteridad se expía siempre.

PITIGRILLI.

GLOSARIO MAGISTRAL

Quisiera que los maestros modernos nos hablaran más de sus fracasos que de sus éxitos. Para el legítimo investigador, una experiencia fallida es sólo una pausa reflexiva que dará más mérito al triunfo en gestación.

No se ha considerado bastante el valor disciplinario del fracaso.

* * *

Alguien advirtió muy sabiamente que la casualidad sólo ayuda a sus merecedores. Con seguridad que en todos los tiempos hubo múltiples espectadores de manzanas caídas y hasta muchos golpeados por ellas, pero era necesaria la presencia de un Newton para el advenimiento de la ley de gravedad.

* * *

Se señala a la radiotelefonía como el gran instrumento pedagógico del futuro. Aparte de todas sus ventajas, ofrecerá al estudiante un medio discreto y seguro para *seleccionar* sus maestros, sin herir intereses profesionales. Cómodamente apoltronado, el alumno escuchará su altoparlante y cuando el profesor empiece a cargarlo, con un simple retoque de *diales* se dará el exquisito placer de lanzarlo dando tumbos por el éter.

* * *

Drama sintético

Pidió una cátedra y se le concedió.

Pidió un Director de Trabajos y se le concedió.

Pidió un ayudante y se le concedió.

Pidió *material* y se le concedió,

Pidió alumnos y el aula permaneció desierta.

Era lo único que no podía suministrarle la Facultad.

(de el libro "El Sacerdocio del Magisterio", por J. AUSWEIDMANN).

Dr. Pablo Chanussot

INICIACION BIBLIOGRAFICA PARA QUIMICA ORGANICA

(Conclusión)

ENCICLOPEDIAS Y DICCIONARIOS.

Estas obras son, en muchos casos, muy útiles para información general y sintética sobre una cuestión o sobre un compuesto o grupo de compuestos determinados.

Poseen el inconveniente de que envejecen pronto y es difícil y complicado mantenerlas más o menos al día mediante suplementos o más difícil y costoso, mediante reediciones.

Viejas pero todavía útiles, son:

Enciclopedia de Fremy, 1882-1887, en 10 tomos y 94 volúmenes.

En la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, incompleta.

Han intervenido en su compilación un núcleo numeroso de químicos distinguidos: Fremy, Ditte, Jungfleisch, Carnot, Urbain Joly, Ogier, Moissan, Lecoq de Boisbaudran, Sarrau, Vieille, Dragendorff Schloesing etc.

El *Dictionnaire de Chimie Pure et Appliquee* de Wurtz, 1869-1878, 5 tomos.

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina (sin suplementos).

En la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (con los suplementos).

Redactado por destacados químicos. Existen 2 suplementos de 2 tomos cada uno, el último de los cuales es de 1908.

De las Enciclopedias modernas, cabe citar:

Nuova Enciclopedia di Chimica, dirigida por J. Guareschi, 1906-1927, 13 volúmenes, 18 tomos.

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina (incompleta).

En la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, completa.

Posee un buen índice general. Los tomos están tratados en forma desigual, pero, en general, presta buenos servicios.

Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie.

La edición alemana en la Biblioteca de la Asociación Química Argentina. Los 5 primeros tomos de una nueva edición alemana, en la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

12 tomos, 1914-1923. Cada tomo tiene su respectivo índice. Su bibliografía es abundante. Actualmente se está traduciendo al castellano.

Thorpe's Dictionnary of Applied Chemistry.

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina, la traducción castellana.

En la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, la 6ª edición inglesa y la traducción castellana de 1917.

7 tomos, 1921-1927, 6ª edición, redactado por un grupo de destacados especialistas. Tiene índice general.

Existe una traducción castellana de la edición de 1917 en 6 tomos (sin índice).

TRATADOS DE QUÍMICA ORGÁNICA

A) De consulta:

Lehrbuch der Organischen Chemie.

V. Meyer y P. Jacobson, (hoy bajo la dirección de la Sociedad Química Alemana), 1922-1924, 2 volúmenes en 7 tomos: 1er. volumen, (3 tomos), corresponde a generalidades y serie

grasa; 2º volumen, (4 tomos), corresponde a serie cíclica y compuestos naturales.

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina.

Excelente tratado para cuando se desea una buena información sobre un asunto, sin que sea necesario agotar el tema. Por lo demás, trae una enorme bibliografía.

Traité de Chimie Organique. V. von Richter. 2 tomos, 1910-1918).

Traducción francesa de la 11ª edición alemana. (1909-1913).

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina.

Este tratado, escrito por Richter en 1876, fué continuado a la muerte de éste por Anschütz, quien publicó en 1894 la 7ª edición. A partir de la 10ª edición, en 1903, Schröter entró a colaborar con Anschütz. Actualmente se ha publicado una 12ª edición alemana.

En la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Es un libro intermediario entre los grandes tratados y los libros de texto, siendo muy útil como obra de consulta. No creemos que sea un libro adecuado para servir de texto: es demasiado sistemático, detallista y árido. Su bibliografía es muy abundante.

B) De texto:

Traité de Chimie Organique. A. Béhal, 2 tomos, 1901-1902.

En las Bibliotecas de la Asociación Química Argentina y de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Libro ya antiguo pero, a pesar de ello, muy bueno, por ser muy didáctico. Difícil de conseguir pues no se ha reeditado.

Cours de Chimie Organique. Fréd. Swarts, 1 tomo, 1921 (3ª edición).

Muy buen libro para iniciarse en química orgánica, pero necesita ser completado con informaciones en obras completas.

Traité de Chimie Organique. A. F. Holleman. Traducción de la 8ª edición alemana 1911.

Existe una traducción italiana, otra castellana y otra inglesa.

Es un excelente libro del tipo anterior.

Notions Fondamentales de Chimie Organique. Charles Moureu, 9ª edición, 1928.

Como iniciación al estudio de la química orgánica, presta reales servicios al estudiante, completándolo con consultas en obras más completas.

C) Complementarios:

Organic Chemistry for Advanced Students. J. B. Cohen, 4ª edición, 1923, 3 tomos (1ª: Reacciones, 2ª: Estructura, 3ª: Síntesis).

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina y en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Muy buen libro para completar cualquiera de los textos anteriormente citados.

Les Theories de la Chimie Organique. F. Henrich, 1 tomo, 1925, Traducción de la 4ª edición alemana.

Libro complementario para el conocimiento del desarrollo y estado actual de la parte teórica de la química orgánica, por ejemplo teoría de Thiele, tautomería, estructura del benceno, transposiciones, etc.

Recent Advances in Organic Chemistry. A. W. Stewart, 2 tomos, 1927.

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina y en la de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Se refiere a los progresos en química orgánica, tanto teórica (reacciones anormales, teoría electrónica), como experimental (alcaloides, terpenes, antocianos, clorófila, etc.).

LIBROS PARA LABORATORIO

A) Trabajos prácticos.

Prácticas de Química Orgánica de Gattermann-Wieland.

Es la traducción castellana de una obra clásica: *Die Praxis des organischen Chemikers* de L. Gattermann (1ª edición en 1894) puesta al día por Wieland en su 20ª edición.

Como libro de laboratorio es de lo mejor que existe, sobre todo por la introducción y por su parte teórica.

Practical Organic Chemistry. J. B. Cohen, 3ª edición, 1926.

Travaux Pratiques de Chimie Organique. F. Ullmann, traducción francesa.

Systematic Organic Chemistry. W. M. Cumming, I. V. Hopper y T. S. Wheeler, 1923.

Manual de Travaux Pratiques de Chimie Organique. J. Dupont, P. Freundler y R. Marquis, 2ª edición, 1908.

Estos cuatro libros son muy buenos y bastante completos.

Además de los ejercicios prácticos, traen una exposición teórica de las más importantes operaciones de orgánica. En ese sentido, *Systematic organic Chemistry* es muy completo.

Libros más sencillos son los siguientes:

An Introduction to the Practice of Organic Chemistry in the Laboratory. H. Adkins y S. Mac Elvain, 1925.

Organic Chemistry for the Laboratory. W. A. Noyes, 3ª edición, 1916.

Anleitung Zur Darstellung Organischer Präparate. E. Fischer, 10ª edición, 1922, o la traducción francesa de Gautier y Albahary, *Exercices de Chimie Organique*.

Practical Organic Chemistry. J. J. Sudborough y T. C. James, 1924.

B) Investigación, Análisis Orgánico:

Methoden der Organischen Chemie. Houben-Weyl, 4 tomos, 1923-1925.

En las Bibliotecas de la Asociación Química Argentina y Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Es una ampliación y puesta al día de la obra de Th. Weyl y numerosos colaboradores, que se cita a continuación.

Les Methodes de la Chimie Organique. Th. Weyl, traducción francesa de R. Cornubert, 4 tomos, 1921.

En la Biblioteca del Centro Estudiantes del Doctorado en Química.

Es una obra notable, en la que se desarrolla la técnica del trabajo de laboratorio: análisis elemental, pesos moleculares, determinaciones de constantes, operaciones (cristalización, destilación, sublimación, etc.) y luego los métodos: oxidación, reducción, nitración, sulfonación, condensación, etc., con una abundante bibliografía.

Houben-Weyl y Weyl son los libros clásicos de todo laboratorio de orgánica.

Arbeitsmethoden für Organisch-Chemische Laboratorium. (Métodos de trabajo para laboratorios de química orgánica). Lasser-Cohn. 1923.

Un libro por el estilo de Weyl pero más breve. Es muy bueno.

Analyse et Determination de la Constitution des Composés Organiques de H. Meyer, 1924, 2 tomos. Traducción francesa de la edición alemana de 1922.

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina.

A Method for the Identification of Pure Organic Compounds. S. P. Mulliken, 1922-1926, 4 tomos.

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina, los tomos I y II.

Una obra considerable y fundamental para análisis orgánico.

A Handbook of Organic Analysis Qualitative and Quantitative. H. T. Clarke, 4ª edición, 1928.

Sencillo pero muy bueno, sobre todo para prácticas de análisis orgánico.

Qualitative Organic Analysis. O. Kamm. 1923.

Más sencillo que el anterior, es una obra de iniciación sobre el asunto.

C) Textos de constantes:

Aparte de los Mementos, Agendas y Calendarios químicos conocidos, son fundamentales sobre el asunto las siguientes obras:

Landolt Und Bornstein's Physikalisches-Chemisches Tabellen. 5ª edición, 2 tomos, 1923, (dirigida por Roth y Scheel), y un suplemento e índice, 1 tomo, 1927.

En las Bibliotecas de la Asociación Química Argentina y de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

International Critical Tables. En publicación.

En las Bibliotecas de la Asociación Química Argentina y de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Constará de 7 tomos (1 índice). Editado por el *National Research Council* de Estados Unidos por encargo del Congreso de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada de Londres (1919) es una obra en la que cooperan numerosos especialistas que someten — y de ahí el alto valor de sus informaciones —, previamente los datos que suministran, a un exámen crítico y si es necesario, a un control experimental.

El tomo 6º se ha publicado, en 1929.

Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, de Seidell, 2ª edición, 1920, y un suplemento recientemente publicado.

En la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

D) Libros sobre preparaciones, exclusivamente:

Handbuch der präparativen Chemie. L. Vanino, 2 tomos, 1923

El 2º tomo trae preparaciones de orgánica, exclusivamente.

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina.

— *Todo el mundo es capaz de simpatizar con las penalidades de un amigo, pero para simpatizar con los éxitos de un amigo se requiere una delicadísima naturaleza.*

OSCAR WILDE.

Organic Syntheses. (And Annual publication of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals).

Se publica desde 1921 (tomo X, en 1930), y está dirigida por Adams, Conant, Clarke, Kamm, Gilman, etc., llevando publicados cerca de 200 preparaciones.

E) Libros sobre temas especiales.

Numerosas son las obras escritas sobre tópicos especiales de química orgánica y sería imposible ni aún citar las más importantes. Daremos sólo algunos ejemplos eligiendo aquellas que traen una bibliografía completa del asunto tratado.

The Chemistry of the non Benzenoid Hydrocarbons and Their Simple Derivatives. T. B. Brookes, 1 tomo, 1922; es una de las pocas obras existentes sobre estos hidrocarburos.

Tabellarische Übersicht der Naphtalin Derivative. Reverdin v Nöelting. Puesta al día por E. J. Van der Kam, 2 tomos, 1927.

En la Biblioteca de la Asociación Química Argentina.

Organic Compounds of Mercury. F. C. Whitmore, 1 tomo, 1921.

Organic Derivatives Of Antimony. W. G. Christiansen, 1 tomo, 1925.

Organic Arsenical Compounds. G. W. Raiziss y J. L. Gavron. 1 tomo, 1923.

Electro-Organic Chemistry. J C. Brockman, 1 tomo, 1926, uno de los pocos libros sobre el asunto.

En la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (15).

Le Magnesium en Chimie Organique. Ch. Courtot, 1 tomo, 1926.

Anthracene And Antraquinone, E. de B. Barnett, 1 tomo, 1921.

(15) Muchos de los libros que se indican figuran en la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, son de reciente adquisición y hasta que no estén catalogados, no podrán ser consultados. Probablemente a fines del año en curso estarán a disposición de los lectores.

L'Indigo et ses dérivées. J. Martinet, 1 tomo, 1928.
Les Matières Colorantes de Synthèse et les produits Intermédiaires. J. Cannell, Cain y J. F. Thorpe, traducción de la 4ª edición inglesa, 1922. Poca bibliografía.

Y muchas otras más, incluso las conferencias que se pronuncian en las Sociedades Químicas y se publican en las respectivas revistas y que generalmente resumen el estado actual de un tópico determinado.

NOTAS

a) *Libros nuevos*

Para estar al tanto de las nuevas publicaciones, aparte de los comentarios que aparecen en diversas revistas, lo más cómodo resulta consultar la sección « Livres du Trimestre », del Bulletin de la Société de Chimie Industrielle.

b) *Lista de abreviaciones, usadas en las citas bibliográficas.*

Sobre este asunto reina mucha anarquía.

Para los del Beilstein, Lexicon, Stelzner, etc., se debe consultar las tablas de abreviaciones, incluidas en esas obras.

Muchas revistas, pero no todas, usan las abreviaciones americanas del Chemical Abstracts, que se puede consultar en Chemical Abstracts (1922), tomo 16, página 3558.

c) *Bibliografía Química Argentina.*

Se puede consultar la obra del Dr. Herrero Ducloux (en las Bibliotecas de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y de la Asociación Química Argentina) y la Sección correspondiente de « Temas de Química » que publica la « Asociación Química Argentina ».

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales - Bs. As.

Laboratorio de Química Orgánica - Cátedra del Prof. Dr. Luis Guglielmelli.

En el próximo número

publicaremos la versión

Castellana del último trabajo de **Pierre Urbain**, titulado:

**Sobre un método cuantitativo de análisis
espectral.**

APUNTES

HIDRATOS DE CARBONO ⁽¹⁾

(Continuación)

PLURISACÁRIDOS

Los plurisacáridos se clasifican, agrupándolos según el número de moléculas de monosacáridos que dan por hidrólisis: *disacáridos*, *trisacáridos*, *tetrasacáridos*.

El grupo más importante es el de los disacáridos, que a su vez se dividen en reductores y no reductores, según que reduzcan o no el licor de Fehling.

Los reductores poseen un grupo aldehídico libre; existe toda la variación de combinaciones de monosacáridos para formar los disacáridos:

- 1 exosa y 1 pentosa vicianosa y prinverosa
glucosa + l-arabinosa,
(glucosa + xilosa).
- 1 aldexosa y 1 cetoxosa sacarosa (glucosa + fructosa).
- 1 metilpentosa y 1 exosa estrofantobiosa (manosa + ramnosa).
- 1 aldexosa + 1 aldexosa maltosa (glucosa + glucosa).

Desde el punto de vista biológico se pueden dividir los disacáridos en dos grupos:

1º) Los disacáridos que se encuentran como tales en la Naturaleza: por ej., sacarosa y lactosa;

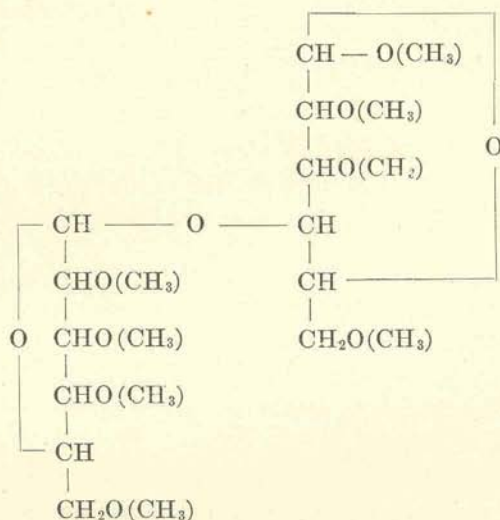
(1) Apuntes extractados por LILIA PÉREZ FARIA, de las clases dictadas por el profesor suplente de Química Orgánica (1er. curso) DR. VENANCIO DEULOFEU.

2º) Los que se obtienen por degradación de los polisacáridos que se encuentran en la Naturaleza: maltosa, que se produce por acción de ácidos o de enzimas determinadas sobre el almidón o el glucógeno, y la celobiosa que es un producto de degradación de la celulosa.

Los disacáridos se consideran reductores o no según su acción sobre el licor de Fehling; este poder reductor depende de la presencia o ausencia de un grupo aldehído libre.

Sus propiedades *qq.* son análogas a las de las monosas (formación de ésteres, éteres, acción de la hidroxilamina, fenilhidracina, sobre los reductores, etc.).

La fórmula de un disacáridos se puede determinar así: Si tenemos un disacárido de fórmula general $C_{12}(H_2O)_{11}$ y lo tratamos con sulfato de metilo en medio alcalino, en todos los OH libres se fija el CH_3 ; sea el siguiente caso (maltosa):



Esta metilación fija los puentes y las uniones y si se trata con HCl se obtiene dos moléculas de exosas metiladas. (Se admite que los puentes no cambian con la metilación).

El problema se reduce a investigar qué exosas metiladas se han producido y en qué lugar tienen el grupo CH_3 ; lógicamente donde no se encuentren estos grupos estarán las uniones o se establecerán los puentes.

En el caso anterior (maltosa) en que el disacárido está formado por dos moléculas de glucosa, se obtiene una glucosa tetrametilada 2-3-4-6 y otra metilada en 2-3-6, los OH no metilados son el 5 en el primer grupo y 4 y 5 en el segundo, luego las uniones entre las dos moléculas de glucosa se hacen entre los carbonos 4 ó 5.

Para determinar que la unión es con el C₄ y no con el 5 se procede de la siguiente forma. Se prepara una lactona 1:4 por oxidación de una monosa y se metila. Se oxida con Br la maltosa, se metila este ácido, y se hidroliza. El producto es igual (en el caso de la maltosa) a la lactona. 1:4 obtenida previamente.

La glucosa en solución, puente 1-5, se metila y se obtiene una lactona diferente a la obtenida por hidrólisis de la maltosa oxidada y metilada.

En la maltosa, pues, el ciclo de O es 1-5 y la unión entre ambas moléculas de glucosa es 1-4.

Los principales disacáridos que se encuentran en la naturaleza son:

Maltosa. — Se obtiene por hidrólisis del almidón; está constituida por dos moléculas de glucosa unidas por los C₁ de una molécula y 4 de la otra. Es, pues, un disacárido reductor.

Celobiosa. — Producto de degradación de la celulosa; por hidrólisis de dos moléculas de glucosa, se determina que la unión es 1-4. La diferencia con la maltosa es que ésta es un α glucósido y la celobiosa es un β glucósido, es decir, que el C₁ de la monosa con grupo aldehídico potencial es α en el primer caso y β en el segundo.

La única manera de determinar si era un α o β glucósido fué por la acción de una enzima, la maltasa que sólo actúa sobre los α glucósidos. La maltosa es hidrolizada por la maltasa, luego es un α glucósido.

La *emulsina* es una enzima vegetal característica de los β glucósidos, y la celobiosa es hidrolizada por ella, es decir, que la celobiosa es un β glucósido.

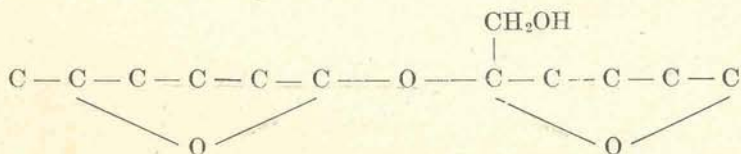
Lactosa. — Está constituida por una molécula de galactosa y otra de glucosa. Es un disacárido reductor; el grupo aldehí-

dico libre corresponde a la molécula de glucosa. La unión es 1-4. Por las propiedades debe tratarse de un β galactósido (hidrólisis por la lactosa).

Sacarosa. — Se trata de un glucósido no reductor, es decir, no tiene el grupo CH : O libre. Es el más importante de todos los disacáridos. Está constituido por una molécula de glucosa y una de fructuosa. Se hidroliza fácilmente por acción de los ácidos y de una enzima característica, la *invertasa* o *sacarasa*.

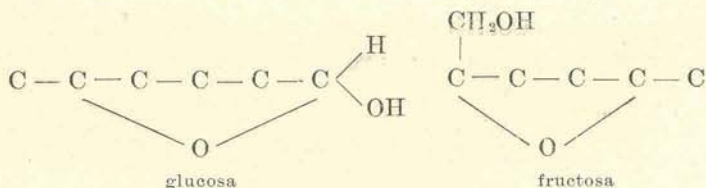
Si se hidroliza en medio ácido una solución de sacarosa se produce un cambio de signo en el poder rotatorio, pues pasa de positivo a negativo; ésto se explica cuando se observa que el poder rotatorio levógiro de la fructuosa tiene un valor muy grande que sobrepasa al valor del poder rotatorio de la glucosa, que es dextrógira.

La fórmula de la sacarosa, considerando a las exosas con puente 1-5 sería la siguiente:



Experiencias largas demuestran que en la molécula de fructosa en este caso, el puente es 2-5 (corresponde a 1 : 4 en una aldosa); es pues, una excepción a los demás azúcares:

Si metilamos la sacarosa e hidrolizamos con HCl el poder rotatorio permanece dextrógiro y hemos obtenido la separación de las dos moléculas así:



Pero esa forma de fructosa de puente 2-5 es inestable y en cuanto se hidroliza la sacarosa no metilada, se obtiene la fructosa de puente 2-6 y adquiere entonces el poder rotatorio levógiro.

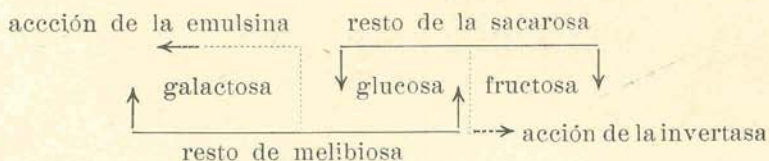
Todos los azúcares que se apartan del puente 1-5 se denominan γ -azúcares, luego podemos decir que la sacarosa está formada por una molécula de glucosa y una de fructosa.

Entre los trisáridos podemos nombrar a la *rafinosa* y a la *gencianosa*.

Rafinosa. — Se usa en bacteriología por el hecho de que hay algunos microbios que lo fermentan y otros no. Está constituido por tres monosas: galactosa, glucosa y fructosa. No es reductor.

Según de qué enzima se trata se rompe la molécula en distintos sitios. La acción de la invertasa produce una molécula de fructosa y otra de un disacárido constituido por galactosa y glucosa, la *melibiosa*.

La acción de otra enzima, la emulsina, produce la ruptura de la molécula de tal modo que se obtiene un monosacárido, la galactosa y un disacárido la sacarosa. Todo esto se sintetiza en el esquema siguiente:



Cencianosa. — Constituida por dos moléculas de glucosa y una de fructosa. Se encuentra en la raíz de genciana. No es reductor.

Corresponde a la fórmula glucosa-glucosa-fructosa.

Estaquiosa. — Constituida por 1 ml. de glucosa, otra de fructosa y dos de galactosa. No es reductor.

POLISACÁRIDOS.

Los polisacáridos son compuestos formados por polimerización de las monosas; su fórmula general es $C_m(H_2O)_n$. Se encuentran polisacáridos constituidos por todas las variedades existentes de monosas.

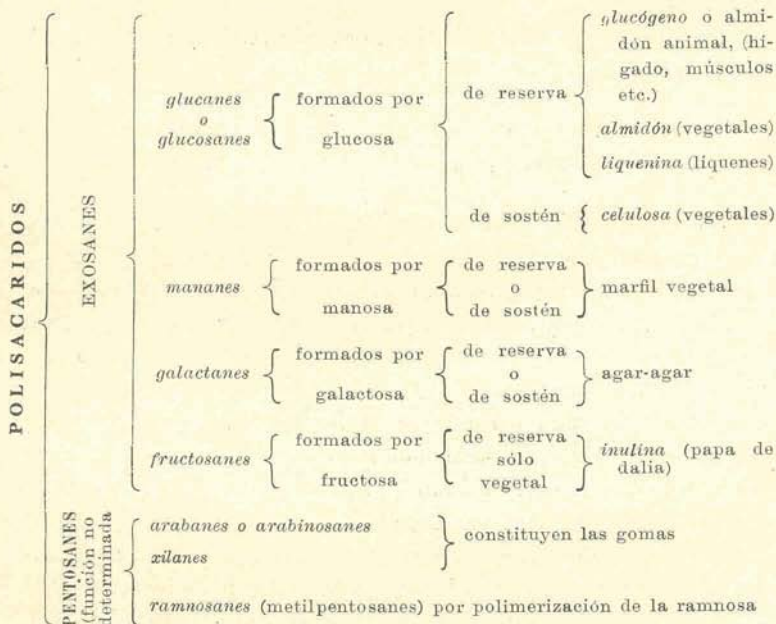
Todas las exosas, galactosa, manosa, fructosa, glucosa, dan

polisacáridos; lo mismo la arabinosa y la xilosa (pentosas) y también la ramnosa (metilpentosa).

Los polisacáridos tienen una gran importancia biológica pues se encuentran en todos los seres vivos, más en los vegetales que en los animales. En los animales sólo se observa un polisacárido, el *glucógeno*.

La clasificación de los polisacáridos se hace en base a las monosas que los forman; depende pues del producto que den por hidrólisis. No hay ningún acuerdo sobre la nomenclatura; algunos autores dan la terminación *ane*.

Una clasificación que se puede seguir es la de Karrer, considerada como una de las más convenientes:



En la Naturaleza todos estos compuestos se encuentran a veces completamente mezclados entre sí y frecuentemente con restos de exosas y pentosas; son tipos *mixtos*, cuya importancia biológica se nos escapa todavía.

— *Leo siempre libros de Matemáticas porque tienen una acción fertilizante sobre la inteligencia.*

¡Qué admirables acrobacias pueden cumplirse sobre la barra fija de las Matemáticas!

PITIGRILLI.

Almidón. — Uno de los más importantes polisacáridos es el almidón. Figura como el primer producto aparente en la asimilación del anhídrido carbónico por las plantas, bajo la acción de la luz solar.

El almidón es un polisacárido formado por glucosa, es decir, es un glucosano, y su misión es de reserva. Se presenta según el origen que tenga en distinta forma, pero la constitución química de los granos es siempre la misma. Está formado por dos sustancias características: la *amilosa* y la *amilopeptina*.

Si preparamos el almidón más puro que se pueda obtener, aún por diálisis, se comprueba que siempre conserva un residuo de fósforo unido a la amilopeptina, equivalente a $P_2O_5 = 0.175 \%$.

La amilosa y la amilopeptina por hidrólisis dan glucosa pero sus propiedades son distintas; así:

La amilosa + iodo	azul puro
La amilopeptina + iodo	azul violáceo

Esto explica por qué los almidones dan a veces tonos distintos de azul con iodo.

Por acción del agua la amilosa da soluciones claras de tipo coloidal, en cambio, la amilopeptina se gelifica dando *engrudo*.

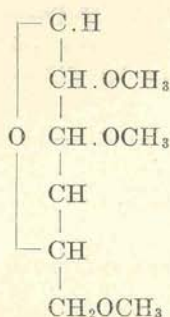
Se ha demostrado que la formación de engrudo está en relación con la presencia de P_2O_5 en la amilopeptina. Si se elimina el P con soda diluida, la amilopeptina a pesar de dar una coloración determinada con iodo no forma engrudo y da soluciones coloidales, lo mismo que la amilosa; si se le combina nuevamente P, da otra vez engrudo.

Midiendo el descenso crioscópico de las soluciones de almidón se obtienen valores enormes para el peso molecular; esto se debe a que no trabajamos con una verdadera solución sino con una solución coloidal y el peso que obtenemos es el de un conjunto de moléculas que se unen formando una partícula coloide o micela.

Todas las propiedades externas del almidón parecen ser las de una sustancia amorfa, sin embargo por medio de los rayos X se comprueba que la estructura es microcristalina. (Fenómenos de interferencia).

El problema de determinación de peso molecular del almidón es muy importante.

Químicamente está comprobado que en la molécula-unidad de glucosa que contiene el almidón hay tres OH libres; así tratando el almidón con anhídrido acético se tiene el derivado triacetilado. Con NaOH y SO₄Me se obtiene un derivado trimetoxilado: la hidrólisis de este almidón trimetoxilado da una glucosa metilada en 2-3-6, en proporción casi cuantitativa, (95 %). Tratado el almidón puro con ácidos o enzimas se puede llegar a rendimientos cuantitativos en glucosa libre.



Por acción separada de las enzimas se puede lograr que en vez de hidrolizarse a glucosa se transforme íntegramente en maltosa, disacárido α de unión 1-4, lo cual indica que si la maltosa no es un producto secundario, por lo menos la mitad de las uniones entre glucosas son del tipo α .

Por experiencias observando el poder rotatorio vemos que:

	α metil glucósido	$[\alpha]_D$	+ 159°
triacetil	α »	»	$[\alpha]_D$ + 131°
trimetoxi	α »	»	$[\alpha]_D$ + 154°

es decir, que todos los derivados del α metilglucósido tienen un poder rotatorio aproximadamente igual y siempre son dextrógiros.

En el caso del almidón tenemos:

triacetil	almidón	$[\alpha]_D$	+ 170°
trimetoxi	almidón	$[\alpha]_D$	+ 208°

Todos estos hechos, junto a otros detalles nos conducen a aceptar que las uniones entre las moléculas de glucosa integrantes del almidón son del tipo α .

El almidón, una vez transformado en maltosa sufre por acción de una enzima llamada *maltasa* una segunda hidrólisis y se convierte en glucosa.

El almidón se transforma en maltosa por acción de la enzima denominada *amilasa*, transformación relativamente lenta; durante la cual la propiedad de dar coloración azul con el iodo va desapareciendo lentamente y comienza a aparecer el poder reductor, que a medida que avanza la acción es cada vez mayor. La acción enzimática produce de inmediato maltosa y otras sustancias que desaparecen poco a poco, a medida que esa acción aumenta; esas sustancias son las *dextrinas*, que se distinguen por las diferencias de coloración que dan con el iodo.

Así vemos que con iodo se obtiene:

almidón	azul
↓	amilasa
maltosa +	amilodextrina azul
↓	amilasa
id. +	eritrodextrina rojo
↓	amilasa
id. +	acrodextrina incoloro

En estos últimos tiempos ha tomado gran interés la acción del *bacilo macerans*; este bacilo actúa licuando el engrudo de almidón y por un tratamiento especial se obtienen productos cristalizados de la fórmula $(C_6H_{10}O_4)_n$, donde n es 2, 4, ó 6 (según algunos, también 3).

Esto sirvió de base para suponernos al almidón como una maltosa que ha perdido agua y que se polimerizó posteriormente.

El derivado triacetilado o el trimetilado es soluble en fenol o cloroformo y en estas soluciones se puede determinar el peso molecular que resulta relativamente bajo (1300); esto demuestra que la molécula de almidón no es tan grande, sino que al hacer una determinación crioscópica de las soluciones de almidón, consideramos como moléculas libres a verdaderos conglomerados de éstas.

Tiene interés en el almidón esa coloración azul o azul violácea que da con el iodo, que desaparece al calentar.

Un grupo de autores sostiene que esa coloración no es de

bida a un compuesto químico, sino que hay una adsorción entre el iodo y el almidón.

El otro grupo sostiene lo contrario, es decir, que esa coloración es debida a la formación de un verdadero compuesto químico.

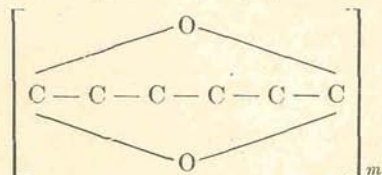
Los primeros afirman que no se trata de una combinación química por el hecho de que el almidón no absorbe iodo en relación estequiométrica alguna, sino que depende de la cantidad que se ponga en contacto con él.

Si C es la concentración del iodo, una cierta cantidad de almidón absorbe A de iodo; si la concentración es de $2C$ la misma cantidad de almidón absorbe una cantidad A' mayor que A de iodo.

Los que apoyan la teoría de que el iodo con el almidón da un compuesto químico, se basan en el aislamiento de ciertas combinaciones iodoalmidón en proporciones definidas, muy difíciles de separar de nuevo en sus componentes.

Hay una serie de compuestos químicos que dan coloración con iodo y todos ellos poseen además la propiedad de dar siempre soluciones coloidales; aún se presenta el caso de coloides minerales que se colorean con iodo (p. ej., el acetato de lantano); lo que es un apoyo a la teoría de la simple adsorción del iodo por el almidón.

Se puede aceptar que el almidón sea un compuesto de peso molecular relativamente bajo $(C_6H_{10}O_5)_n$ en el que las uniones entre los diversos restos $(C_6H_{10}O_5)$ sean valencias primarias. Este compuesto puede unirse a otros iguales no ya por valencias primarias sino por valencias secundarias; de este modo el grano de almidón da para el peso molecular un valor muy elevado y su fórmula sería: $[C_6H_{10}O_5]_m$. Lo interesante es averiguar el valor de n . Existen muchas ideas a este respecto, desde los que creen, como Hess, que es 1 de acuerdo a la fórmula:



hasta los que, como Haworth, sostienen al almidón como formado por cadenas largas de glucósidos que se cierran. Las cadenas deben ser cerradas porque el almidón no reduce el licor de Fehling.

El problema de la estructura del almidón queda aún en pie.

(Continuara).

Nueva reacción coloreada de la Adrenalina y Adrenalona

El señor Marcel Paget, por el último número del « Bulletin des Sciences Pharmacologiques » (Octubre 1930), describe en la forma somera de una primera nota, una nueva reacción para estos hipertensores. El reactivo empleado es muy simple: solución acuosa de molibdato de amonio al 0,1 %.

He aquí el modo operatorio que recomienda para soluciones de diferente título :

A	(1) Sol. de clorh. de adrenalina al 5 $\frac{0}{100}$: 2 a 3 cm^3 + 1 cm^3 de molibdato	Coloración rojo-oscuro, que desaparece por adición de 6-7 gotas de lejía sódica y da lugar a una coloración verdosa, fluorescente por examen sobre fondo negro.
	(2) Sol. de clorh. de adrenalina al 1 $\frac{0}{100}$: 2 a 3 cm^3 + 1 cm^3 de sol. de molibdato	Coloración amarillo-ambarina, que desaparece por adición de algunas gotas de soda, dando la misma coloración y fluorescencia anterior.
B	(1) Sol. de clorh. de adrenalona al 5 $\frac{0}{100}$: 2 a 3 cm^3	+ 1 gota de molibdato: precipitado amarillo que vira al anaranjado por adición de 3-4 gotas de reactivo y luego se disuelve en un exceso de éste (1 cm^3), con coloración rojo-bicromato. No da fluorescencia verdosa por adición de soda.
	(2) Sol. de clorh. de adrenalona al 1 $\frac{0}{100}$: 2 a 3 cm^3	+ 1 cm^3 de sol. de molibdato: coloración amarillo-canario que no desaparece por adición de lejía sódica.

El autor promete estudiar la sensibilidad de esta reacción y su posible ampliación cuantitativa.

Centro Estudiantes del Doctorado en Química

COMISION DIRECTIVA

PERIODO 1930-31

Presidente: EMILIO A. MILESI
Vice-Presidente: RAÚL FERRAMOLA
Secretario: RODOLFO PUJOL
Tesorero: OVIDIO C. DESCOLE

DELEGADOS

TITULARES	SUPLENTES
5º año: AGUSTÍN BLANCO	DANIEL GOMEZ
4º » DANTE DE LORENZI	RAFAEL LABRIOLA
3º » JORGE R. MENDIVE	AGUSTIN VENZANO
2º » M. GRINSTEIN	LEONARDO BARONE
1º » J. LUIS TOSO	ALEJANDRO PICASSO



CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química
Publicación bimensual de Química, Física y Ciencias Afines

Suscripción Anual \$ 6 — Número Suelto \$ 1

Por suscripciones y publicidad, dirigirse a la Administración:

PERU, 222 — BUENOS AIRES

Conferencias del Dr. Enrique Moles

Dificultades de atraso en la recepción de los originales, nos impiden dedicar el presente número a la publicación de las conferencias que el apreciado maestro español dictara entre nosotros. Reiteramos la promesa formal que hicimos a los lectores, pues en breve plazo estaremos en condiciones de poner en sus manos este valioso material.

Tengan nuestros amigos un poco de paciencia, que la recompensa satisfará con creces esta nueva espera.

**Observaciones a los apuntes "HIDRATOS DE CARBONO",
publicados en nuestro número anterior.**

- En la pág. 416, líneas 16 y 25 dice: *coeficiente respiratorio*; debe leerse: *cociente respiratorio*.
- En la pág. 418 la derivación de las series *d* y *l* de las aldehidas glicéricas quedó algo confusa por la omisión de todo un párrafo:

Los azúcares que derivan de la aldehida d, son de la serie d y los de la aldehida l, de la serie l.

- En la pág. 421, en vez de $A = \frac{\alpha - \beta}{2}$, debe leerse:

$$B = \frac{\alpha - \beta}{2}.$$