

de 1.000 partes de leña de encina.	20 de ácido acético.
— 1.000 — — de álamo blanco.	22 — —
— 1.000 — — de roble tierno.	36 — —
— 1.000 — — de sauce.	9 — —

Conforme las investigaciones de *H. Vohl*, ácido acético y 2 de espíritu de leña. El cuadro siguiente indica los productos más importantes que se forman en la destilación seca de la leña según los análisis y esperimientos de los principales químicos:

CAPÍTULO XIII

VINAGRE DE LEÑA Ó DE ÁCIDO PIROLIGNOSO

1. Destilación de la leña.—2. Aparatos destilatorios.—3. Condensador.—4. Tratamiento de los productos líquidos de la destilación.—5. Acetato de calcio y ácido acético para las artes.—6. Acetato de sodio y ácido acético de buen gusto.—7. Ácido acético cristalizante.—8. Espíritu de leña ó alcohol metílico.—9. Eter metílico.—10. Tratamiento de alquitran y preparación de la creosota.

1. DESTILACION DE LA LEÑA. Cuando se destila leña en vaso cerrado, una parte del carbono queda en estado de carbon, y los otros elementos se exhalan en forma de gases incondensables; ácido carbónico, óxido de carbono, hidrógeno, hidrógenos carbonados, y de cuerpos condensables: vapor de agua, ácido acético, alcohol metílico ó espíritu de leña, acetato de metilo, acetona, creosota, fénoles, sustancias alquitranosas y ácidos grasos (ácidos fórmico, propiónico, butírico, valerianico y caproico). Cuando se deja en reposo el producto de la condensación de tales cuerpos, se distribuye en tres capas: una inferior formada de *alquitran*, la cual contiene aceites pesados, creosotizados, saturados de ácido acético; otra capa media, que

constituye el *vinagre de leña* ó *ácido pirolignoso* y que contiene el agua, el ácido acético, el espíritu de leña, la acetona, materias alquitranosas disueltas, éter metilacético, ácido oxifénico y ácidos grasos (1); por último, una tercera capa superior en la que se encuentran aceites ligeros, alquitranosos, que encierran ácido acético en disolución. La cantidad de ácido acético, $C^2H^4O^2$, que puede extraerse cuando se ejecuta bien la carbonización, se eleva todo lo más á 7 ó 9 por ciento del peso de la leña. *Smith* y *Muspratt* obtuvieron en análisis practicados en distintas ocasiones los siguientes resultados:

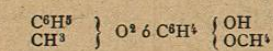
(1) Según *E. Luck* (1872), los ácidos propiónico y butírico acompañan el ácido acético separado de los productos de la destilación de la leña en todas las combinaciones preparadas con este ácido.

Leña.	A Masa de la leña. . .	B Agua higroscópica.	a	Gas de alumbrado.	Acetilena.	C^2H^2	Naftalina.	$C^{10}H^8$
					Etilena.	C^2H^4	Oxido de carbono.	CO
					Tritilo.	C^3H^8	Ac. carbónico.	CO^2
					Ditretilo.	C^4H^{10}	Hidruro de metilo.	CH^4
					Benzina.	C^6H^6	Hidrógeno.	H^2
					Toluena.	C^7H^8		
					Exilena.	C^8H^{10}		
Leña.	A Masa de la leña. . .	B Agua higroscópica.	b	Alquitran.	Benzina.	C^6H^6		
					Toluena.	C^7H^8		
					Estirolena.	C^8H^8		
					Naftalina.	$C^{10}H^8$		
					Retena.	$C^{18}H^{18}$		
					Parafina.	$C^{20}H^{42}$ ó $C^{28}H^{58}$		
					Fenoles.	Acido fénico.	C^6H^6O	
						Acido cresílico.	$C^8H^{10}O$	
						Acido florilico.	$C^9H^{12}O$	
						Acido oxifénico.	$C^7H^8O^2$	
	Gayacoles.	$C^8H^{10}O^2$						
	Resinas pirogénicas.	$C^8H^{10}O^2$						
	Creosota (1).	$C^8H^{10}O^2$	Eteres metílicos primarios del ácido oxifénico (pirocatequino) y ácidos homólogos.					
Leña.	A Masa de la leña. . .	B Agua higroscópica.	c	Vinagre de leña.	Acido acético.	$C^2H^4O^2$		
					Acido propiónico.	$C^3H^6O^2$		
					Acido butírico.	$C^4H^8O^2$		
					Acido valerianico.	$C^5H^{10}O^2$		
					Acido caproico.	$C^6H^{12}O^2$		
					Acetona.	C^3H^6O		
					Acetato de metilo.	$C^3H^6O^2$		
					Alcohol metílico.	CH^4O		
					Alcohol alílico.	C^3H^6O		
					Metilamina.	CH^5Az		
Hidrocerulignon.	$C^{10}H^{16}O^2$ (2)							
	Fenoles, gayacoles y resinas pirogénicas.							
Leña.	A Masa de la leña. . .	B Agua higroscópica.	d	Carbon de leña.	Carbono.	85 por 100.		
					Agua higroscópica.	12 —		
					Ceniza.	3 —		

(1) Según *S. Marasse* (1868 á 1870), la creosota del alquitran de leña de haya del Rin es una mezcla en partes iguales.

de ácido cresílico. $C^8H^{10}O$ (que hierve á 203 grados).
y de gayacol. $C^7H^8O^2$ (— — 200 —).

Pero éste es el éter metílico primario del ácido oxifénico (pirocatequino):



(2) El hidrocerulignon, descubierto en el vinagre de leña por *C. Liebermann* (1872), cuando se le trata con el bicromato, da potasio de una sustancia azul, el *cerulignon*, que se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado con un color azul magnífico de aciano. Es idéntico al *cedriveto* de *Reichenbach*.

2. APARATOS DESTILATORIOS. Cuando se tiene por objeto principal, como en Inglaterra, la extracción del ácido pirolignoso, se usan para la destilación de la leña retortas de hierro colado en número de dos ó tres, dispuestas horizontalmente en un horno. Ese método se emplea también en Suecia y en un corto número de fábricas francesas.

En Francia se usan más generalmente cilindros verticales de palastro instalados fijamente sobre una hornilla, ó que pueden extraerse de ésta cuando se quiera, por medio de un mecanismo particular. En el aparato representado por la fig. 105 (APLICACIONES DE VEGETALES), el cilindro A es móvil; se adapta un poco más abajo de su borde superior un tubo á guisa de roseta *o*, por el cual se hacen pasar los productos de la destilación á un refrigerante. Una vez lleno de leña el cilindro, se cierra con una tapa de palastro que se sujeta firmemente con pinzas de hierro; después con auxilio de la grúa D se le baja en el horno B, sobre el cual se aplica en seguida la tapa de ladrillos E, reforzada con aros de hierro. La destilación se efectúa con fuego de hulla ó de leña y por efecto de la combustión de los gases incondensables desprendidos de la leña. Cuando ha terminado, se separa la retorta del refrigerante, se tapa el cubo *o*, después se levanta la tapa del horno y se cambia inmediatamente el cilindro con otro que de antemano se carga de leña. Cuando el cilindro está frío, se le quita el carbon. En algunas fábricas se ha suprimido el tubo lateral *o*, para ponerlo en el centro de la tapa del cilindro, el cual en tal caso está provisto en su parte superior de un reborde, en virtud del cual se aplica al coronamiento del horno de manera que lo cierre sumergiéndose algunos centímetros. Merced á esa disposición, el horno no necesita tapa y es más simplificada la maniobra. Las más de las veces se construyen dos hornos al lado uno del otro que contienen cada uno un cilindro dispuesto como se

acaba de explicar y cuyos tubos para el desprendimiento de los gases y vapores desembocan en un canal común que conduce al refrigerante. Ambos hornos se calientan con el mismo hogar y por medio de registros ó trampillas para el humo y de zarandas que regulen la llegada de los gases incandescentes que provienen de la destilación, puede practicarse la operación de manera que haya siempre un cilindro en actividad, lo cual permite realizar una gran economía de combustible. Dos hornos dobles dispuestos como acaba de decirse, se instalan comúnmente el uno al lado del otro para que pueda servir á entrambos una misma grúa. A los aparatos con cilindro fijo pertenece el de *Kestner*, de Thann, al cual se parece el dispositivo usado en Suecia para carbonizar la leña é imaginado por *Schwarz* (véase en el libro VIII la *Carbonización en los hornos*).

Con objeto de utilizar los materiales de desecho como el serrín y los palos de tinte apurados, *Halliday* imaginó un aparato en que las materias introducidas, por conducto de una tolva, en uno de los extremos de la retorta destilatoria son arrastradas gradualmente hácia el otro extremo por una cóclea ó tornillo de Arquímedes; en su marcha á través del aparato se carbonizan las sustancias; los gases y los vapores van conducidos por un tubo especial al condensador, y el carbon, muy triturado, á través de un tubo á un vaso lleno de agua. Por último, con el procedimiento de *Salomon* y *Azulay* la destilación de la leña se efectúa con vapor de agua recargado.

3. CONDENSADOR. Al salir de los aparatos de destilación los gases y vapores pasan á un condensador que generalmente está dispuesto como lo muestra la fig. 116. Este aparato se compone de cuatro tubos horizontales *b, b, b, b*.... colocados unos encima de otros, unidos con codos, y envueltos con cilindros de palastro *c, c, c*...., por los cuales circula una corriente de agua fría. Está sos-

tenido por la armazón de madera *d*. El agua llega del recipiente *f*, y por conducto de un tubo pasa al cilindro ó manguito inferior; luego sucesivamente á los otros manguitos, y en fin, escapa por el tubo encorvado *k*. Los productos condensados de la destilación caen por el conducto *b* en su primer depósito *g*, á la vez que los gases inflamables van por el tubo *i* al hogar de los aparatos destilatorios, donde producen ardiendo un calor suficiente para que al hallarse la destilación en plena actividad, sea inútil añadir otro combustible. Del producto *g* los productos condensados pasan por el tubo *m* al segundo recipiente *h*. A fin de obtener una condensación más completa, *C. Vincent* hace pasar los gases fríos que salen del condensador por entre una capa de cristales de sosa colocados en el doble fondo de una columna de cobre. Bajo la influencia de la corriente gaseosa saturada de vapores ácidos y acuosos, los cristales se derriban poco á poco produciendo una baja considerable de temperatura, que determina una condensación muy abundante de vapores á la vez que se forma acetato de sodio. El producto de la condensación sacado por un tubo de llave que hay en la base de la columna, contiene acetato y carbonato de sodio, alcohol metílico, acetona, etc.; y sometiéndolo á la destilación da grandes cantidades de espíritu de leña bruto, y un residuo que la mayor parte de las veces sirve para la preparación del acetato de sodio.

Las fábricas de gas de leña (establecidas en virtud del privilegio de *Pettenkofer*) producen actualmente considerables cantidades de ácido pirolignoso.

4. TRATAMIENTO DE LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS DE LA DESTILACIÓN. Conforme se ha dicho en la pág. 152, los productos líquidos de la destilación de la leña se distribuyen en tres capas superpuestas, cuando se dejan en reposo dentro de los vasos en que se recogen al salir del condensador. Las capas superior é inferior que se sacan por separado, se

someten juntas á un tratamiento que más adelante se indicará.

La capa media (mezcla de ácido acético, espíritu de leña, acetona, etc.), que constituye el *vinagre de leña* ó el *ácido pirolignoso bruto*, es un líquido pardo-oscuro, de olor y sabor acidulados de alquitran y de humo. Una pequeña porción se emplea para conservar carnes, maderas de construcción, cuerdas, etc., en tanto que la mayor parte sirve para la fabricación del ácido acético (y de los acetatos), y con tal fin se somete á tratamientos que varían con los usos á que debe aplicarse después el ácido. En todo caso se comienza por destilar el ácido pirolignoso bruto en un alambique de cobre, provisto de platos rectificadores, hasta que todo el alcohol metílico haya pasado á la destilación, es decir, hasta que el líquido que sale del condensador marque cero en el alcoholómetro. El *alcohol metílico bruto* así obtenido, se recoge en un depósito especial y se trata conforme se dice más adelante. Si se quiere conseguir ácido pirolignoso destilado para preparar acetato de plomo (véase tomo I, página 128) ó para cualquier otro uso, se continúa la destilación recogiendo el líquido condensado en otro vaso, y prosiguiendo la operación hasta que aparezcan en el recipiente ó depósito materias oleosas. Las materias alquitranosas que quedan en el alambique, se unen á las capas inferior y superior de los líquidos formados por la condensación de los productos de la destilación de la leña. Cuando, por lo contrario, se pretende fabricar *pirolignito de cal* y *acetato de sodio*, que sirven de punto de partida para la preparación del *ácido acético*, se interrumpe la destilación cuando todo el alcohol metílico ha sido espulsado, se deja enfriar el aparato y se vacía el *ácido pirolignoso* aun impuro que encierra, por la espita de que está provisto en su parte inferior, procurando poner aparte la capa alquitranosa que había en el fondo del alambique.

5. ACETATO DE CALCIO Y ÁCIDO ACÉTICO PARA LAS ARTES. Para preparar el *acetato de calcio* (pirolignito de cal), se satura el ácido pirolignoso con cal apagada y se evapora el líquido en calderas de hierro colado calentadas á fuego directo, hasta que la masa quede reducida á una especie de pasta, cuya desecacion se termina en otras calderas planas, donde se agita de continuo la materia con una espátula de hierro. Pero ese producto no puede emplearse en modo alguno para los usos relativos á la alimentacion.

Descomponiendo el pirolignito de cal con el ácido clorhídrico, se obtiene el *ácido acético* llamado de *mal gusto*, destinado á los usos industriales. Al efecto se mezcla la sal calcárea con una cantidad de ácido clorhídrico suficiente para descomponerla por completo (90 á 95 partes de ácido á 20 grados Baumé por 100 de acetato), y se deja la mezcla en reposo por espacio de 12 horas; se quitan á la sazón las materias alquitranosas que se han reunido en la superficie, y luego se destila á fuego directo la mezcla en un alambique de cobre, á fin de separar el ácido acético que ha quedado libre. El ácido así obtenido contiene un poco de ácido clorhídrico y materias oleosas; mas para purificarlo, se rectifica, destinándolo en un alambique de cobre calentado al vapor. A pesar de esa rectificacion, ese ácido acético conserva siempre un gusto empireumático desagradable, que se opone á su empleo en los usos culinarios, por lo cual se reserva exclusivamente para las necesidades de la industria (fabricacion del albayalde, cardenillo, anilina, etc.)

5. ACETATO DE SODIO Y ÁCIDO ACÉTICO DE BUEN GUSTO. La preparacion del acetato de sodio se efectúa del siguiente modo; satura-se el ácido pirolignoso con carbonato de sodio purificado seco, se deja reposar, se le quita las materias alquitranosas reunidas en la superficie, y se evapora el líquido en calderas de hierro colado ó de palastro, y luego se

vierte en cristalizadores: los crisoles formados en esos vasos vuelven á disolverse al vapor en un poco de agua, y se abandona el licor á la cristalizacion. Entonces se tienen cristales más puros que los primeros, pero que todavía están manchados por materias alquitranosas, y que en algunas fábricas se mojan con una disolucion de acetato de sodio blanco, despues de escurrirlos en un enjugador, y se emplean en ese estado para preparar el ácido acético por destilacion con el ácido sulfúrico.

Para conseguir acetato de sodio blanco, se derrite la sal de segunda cristalizacion en una caldera de hierro colado; luego se calienta á 380 ó 400 grados por pequeñas porciones ese acetato fundido en su agua de cristalizacion, en otra caldera denominada *frita* y cerrada durante la operacion. Cuando ha terminado ésta, o sea al cabo de hora y media próximamente, se vacia el acetato fundido y fritado en una caldera de hierro colado y cerrada y que contenga agua: la solucion que así se consigue, filtrada primero por un lienzo, luego por negro animal y evaporada á 24° Baumé, da por enfrio cristales de acetato de sodio que ofrecen un matiz ligeramente rubio. La cristalizacion suele efectuarse en vasos de cobre poco hondos, en los cuales se mueve sin cesar un agitador mecánico, á fin de estorbar la cristalizacion, y producir solamente pequeños cristales, obteniéndose así un producto más blanco y puro, que se pone á escurrir en una caldera de cobre taladrada de agujeros, despues de lavarlos con una solucion muy pura de acetato de sodio, que se deja escurrir otra vez y que en fin se pone á secar. La sal que se logra de ese modo es muy pura; pero su preparacion es larga y delicada; por cuya razon se prefiere en algunas fábricas disolver acetato de segunda cristalizacion en el agua hirviendo, de modo que se obtenga un licor que marque 15 á 16 grados Baumé, que se hace filtrar despacio por negro animal en granos.

La solucion así decolorada, y luego evaporada, da acetato de sodio perfectamente blanco.

La preparacion del acetato de sodio puede tambien efectuarse calentando en un alambique el ácido pirolignoso bruto, cuyos vapores se dirigen á un segundo alambique que contenga sulfato de sodio, cal apagada y agua. Terminada la saturacion, se trasiega la mezcla del segundo alambique á un recipiente de palastro, se deja depositar el sulfato de calcio que ha tomado nacimiento, se decanta el líquido claro y se evapora hasta la cristalizacion.

Para preparar *ácido acético de buen gusto*, se mezclan en un alambique de cobre el acetato de sodio de segunda cristalizacion con 2 equivalentes de ácido sulfúrico concentrado, y despues de algunas horas de contacto, se procede á la destilacion á fuego directo ó más bien al vapor. Primero pasa ácido acético fuerte que marca 8 á 11 grados B., que se recoge separadamente; luego, á medida que avanza la operacion, el ácido se va haciendo más flaco, y cuando ya no pasa más que agua, se para la destilacion, quedando en el alambique bisulfato de sodio. El ácido acético que se consigue de este modo, no es puro todavía; para despojarlo de las materias estrañas que encierra (ácido clorhídrico, ácido sulfuroso, materias empireumáticas, acetato de cobre), se destila al vapor en un alambique de cobre, provisto de un refrigerante de plata, sobre acetato de sosa, calminio ó bicromato de potasio. Los primeros productos de esa rectificacion son los más débiles, y se emplean para los usos culinarios: los que pasan en seguida, son más y más ricos hasta marcar 10 grados B: sirven para la preparacion del ácido acético cristalizable. El ácido acético así rectificado ofrece siempre un gusto peculiar, pero leve, que en parte puede disimularse añadiéndole alcohol que se eterifica poco á poco. Cuando se quiere tener un ácido de todo punto exento de sabor es-

traño, es preciso prepararlo en frio segun el método de los hermanos *Mollerat*.

A dicho efecto se mezclan en un cubo de madera, provisto de doble fondo taladrado de agujeros, acetato de sodio blanco en pequeños cristales, con 35 por ciento de su peso en ácido sulfúrico á 66 grados B.; al cabo de unas 12 horas el ácido sulfúrico ha puesto en libertad el ácido acético; y el sulfato neutro de sodio que al propio tiempo se ha originado, cristálizase casi en totalidad por efecto de su exígua solubilidad en el ácido acético. Abriendo entonces una espita que hay debajo del doble fondo del cubo, se vierte el ácido, y cuando el sulfato está bien escurrido, se mezcla con un poco de agua, y se le saca otra cantidad de ácido acético que contiene un poco más de sulfato que la primera. Para despojar el ácido acético así obtenido del sulfato de sodio que tiene en disolucion, se le vierte en grandes vasos de arcilla colocados en un baque, por donde se hace pasar durante ocho ó diez días una corriente de agua tan fria como se pueda; y al cabo de ese tiempo la mayor parte del sulfato se ha depositado en cristales dentro de las vasijas de arcilla; decántase el ácido y para concluir su purificacion, se mezcla con una cantidad de acetato de calcio puro suficiente para descomponer todo el sulfato que todavía queda: se forma sulfato de calcio que se deposita poco á poco, y el acetato de sodio resultante de la doble descomposicion se disuelve en el ácido; su presencia no ofrece el menor inconveniente. Sácase entonces el ácido claro, se le diluye con agua á fin de ponerlo á un grado conveniente para los usos culinarios y se expide al comercio.

7. ÁCIDO ACÉTICO CRISTALIZABLE. En la industria se prepara el *ácido acético cristalizable* (ácido acético mono hidratado) conforme al procedimiento ideado por *Melsens*. En un alambique de cobre, provisto de un serpiente de plata, se mete acetato de potasio