

CAPÍTULO III

COLORES DE ANTRACENO, CINCONINA, RESORCINA, ÁCIDO ÚRICO, ETC.

1. Antraceno.—2. Alizarina artificial.—3. Fabricacion industrial de la alizarina.—4. Antrapurpurina.—5. Nitroalizarina ó naranjado de alizarina.—6. Alizarina azul y alizarina parda.—7. Purpurina artificial.—8. Colores de cinconina.—9. Colores de resorcina.—10. Colores de ácido úrico.—11. Colores de marcapan ó cachunde de Laval.

1. ANTRACENO. El *antraceno* (paranaftalina, foteno) $C^{14}H^{10}$, que se encuentra en el alquitran de hulla en la proporcion de 0'75 á 1 por ciento, fué descubierto en 1831 por *J. Dumas* y empleado la vez primera en 1869 por *C. Graebe* y *C. Liebermann* para la fabricacion del rojo de antraceno (alizarina artificial). Se le puede preparar sintéticamente calentando benzina con estileno ($2C^6H^6 + C^2H^4 = C^{14}H^{10} + 3H^2$), benzina con estiroleño ($C^6H^6 + C^8H^8 = C^{14}H^{10} + 2H^2$), y además calentando á 180 grados cloruro de benzilo con agua ($2C^6H^5(CH^2Cl) = C^{14}H^{10} + 2HCl + 2H$). Segun *Th. Zincke* (1874), el antraceno sería un producto del desdoble de un hidrocarburo poco elevado, cuya fórmula probable sería nC^7H^6 . Parece con efecto que el antraceno no está contenido tal como es

en el alquitran, sino que se forma tan sólo durante la destilacion de este último. El antraceno se encuentra en los últimos productos de la destilacion del alquitran de hulla y principalmente se halla en los productos espesos que pasan en último término á la destilacion, y que antiguamente se empleaban mucho en Inglaterra para engrasar, con el nombre de *grasa verde*. La grasa verde se compone de aceites pesados, un poco de naftalina y próximamente un 20 por ciento de antraceno, que se estrae, conforme se ha dicho (pág. 336), en virtud de la fuerza centrífuga y de una fuerte presion. El antraceno bruto que así se obtiene, encierra cierto número de carburos de hidrógeno, que tienen un punto de ebullicion muy elevado (fluoreno, eriseno, pireno, reteno), y tres ó cuatro

hidrocarburos isómeros del antraceno, que son impropios para la produccion de la alizarina y dan márgen á la formacion de productos secundarios en la alizarina. El antraceno no solamente se estrae de la grasa verde, sino que igualmente sirve para su preparacion aceite de cok obtenido por destilacion de la brea seca hasta la carbonizacion (véase pág. 335).

En 1872 se entregaron al comercio 750 mil kilogramos de antraceno al 40 por ciento, que representaban un valor de más de 3,750.000 pesetas, cantidad que procedía en su mayor parte de Inglaterra, y el resto de Holanda, Alemania y Francia.

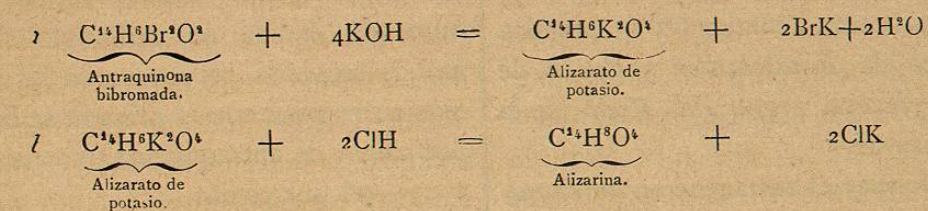
Para purificar el antraceno bruto se introduce en un aparato de desplace, y se agota con el aceite de alquitran ligero; la masa agotada se turba enseguida y luego se calienta en un alambique, hasta entrar en fusion; las últimas porciones del aceite ligero se eliminan, y queda una materia blanca verdosa análoga á la parafina, que ofrece una hermosa fractura cristalina; esa materia contiene unos 95 por ciento de antraceno puro, y se funde entre 205 y 208 grados. Haciendo cristalizar en varias veces este producto en el alcohol hirviendo, y comprimiendo los cristales obtenidos y sublimándolos, se obtiene el antraceno enteramente puro.

El antraceno puro se presenta en forma de pequeñas hojuelas romboidales blancas,

inodoras é insípidas, que se funden á 210 grados y no comienzan á destilar hasta 315—320; el antraceno es poco soluble en el alcohol y bastante soluble en la benzina y en el éter; se disuelve más fácilmente en el sulfuro de carbono y en el ácido acético concentrado; con el ácido pícrico forma una combinacion cristalina de color rojo de rubí.

2. ALIZARINA ARTIFICIAL. Cuando se somete el antraceno á la influencia de los agentes oxidantes se convierte en antraquinona (oxantraceno, oxifoteno) $C^{14}H^8O^2$, que por via indirecta se ha convertido en *alizarina* (rojo de antraceno dihidroxilantraquinona, $C^{14}H^8O^4 = C^{14}H^6 \begin{matrix} O^2 \\ (OH)^2 \end{matrix}$). Por más que, como lo demostró *V. Wartha* (1870), sea posible convertir la antraquinona en alizarina por oxidacion directa, la via indirecta parece, sin embargo, ser siempre preferible en la práctica.

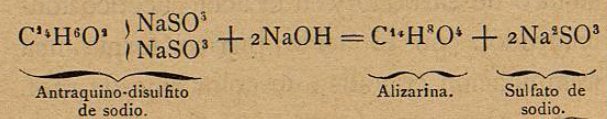
Segun el método primitivamente empleado para la preparacion de la *alizarina* la *antraquinona* $C^{14}H^8O^2$ obtenida por la accion de agentes oxidantes, como el ácido azoico sobre el antraceno, se trasformaba en antraquinona bibromada $C^{14}H^8Br^2O^2$; y esa última calentada con potasa ó sosa cáustica á la temperatura de 180 á 200 grados, se convertía en alizarato de potasio, del cual se precipitaba la alizarina con el ácido clorhídrico.



En virtud de un *segundo* procedimiento (que es actualmente el que más se emplea), prepárase la alizarina tratando 1 parte de antraquinona con 4 ó 5 de ácido sulfúrico (de peso específico=1'84) á una temperatura de 270 á 290 grados; el ácido *antraqui-*

no disulfuroso $C^{14}H^8O^2 \begin{matrix} HSO^3 \\ HSO^3 \end{matrix}$ que así se obtiene, se neutraliza enseguida con el carbonato de calcio, y el sulfato de calcio se separa por filtracion, mezclándose el líquido con carbonato de potasio, hasta que se haya

precipitado toda la cal. El líquido claro se evapora en seco, y calentando la masa salina obtenida así con sosa cáustica, se convierte en alizarato de sodio, del cual se separa la alizarina con ácidos:



Segun un *tercer* procedimiento, se evita fácilmente la formación de la antraquinona y se utiliza directamente el antraceno, que se convierte en ácido antraquino-disulfuroso

$C^{14}H^8 \left(\begin{matrix} HSO^3 \\ HSO^3 \end{matrix} \right)$, calentándolo por espacio de tres horas á 150 grados con 4 partes de ácido sulfúrico concentrado. El ácido antraquino-disulfuroso se diluye con agua y se trata con ciertas sustancias oxidantes (peróxido de manganeso, peróxido de plomo, ácido crómico, ácido azoico). El líquido ácido se mezcla con carbonato de calcio que precipita el ácido sulfúrico libre, así como el manganeso cuando se emplea el peróxido de ese metal. Por filtración y prensadura se separa todo lo que es insoluble, y se consigue una solución de antraquinodisulfito de calcio, que con el carbonato de sodio se convierte en la combinación sódica correspondiente. Esta última se trueca en alizarina por fusión con hidróxido de sodio.

3. FABRICACION INDUSTRIAL DE LA ALIZARINA. La preparación en grande escala de la alizarina tal como actualmente se practica en la fábrica de *Bindschedler y Busch*, de Basilea, se efectúa, segun *Ad. Kopp*, de la manera siguiente:

Para transformar el antraceno en *antraquinona*, se mezclan en una gran pila de madera forrada de plomo y provista de un agitador, 200 kilogramos de antraceno á 50 ó 60 por ciento, sublimado y molido en estado de pasta, con 3.000 litros de agua calentada hasta la ebullición y que contenga en disolución 192 kilogramos de bicromato de po-

tasio. Despues se deja fluir, agitándola continuamente, en un hilo muy delgado la cantidad de 272 kilogramos de ácido sulfúrico de 66 grados diluido y á 30 Baumé. Cuando todo el bicromato está descompuesto, se filtra la masa para separar la antraquinona. Así se consiguen unos 230 kilogramos de antraquinona bruta, que despues del turbinaje, lavado y desecación se presenta en forma de un polvo rojo-amarillento. Las aguas madres, que contienen los sulfatos de cromo y de potasio, se evaporan y tratan para regenerar el cromo. A fin de purificar la antraquinona se calienta en una caldera de hierro colado á la temperatura de 80 grados 600 kilogramos de ácido sulfúrico á 66 grados Baumé, y se añaden poco á poco 220 kilogramos de producto bruto; la temperatura se eleva á 100 grados, manteniéndola en ese calor sin elevarlo más, hasta que la antraquinona esté disuelta y una muestra de la masa proyectada en el agua dé un precipitado blanco. Viértese entonces el contenido de la caldera en moldes de plomo, y se consigue despues del enfriamiento una masa cristalina negra que se hace hervir con 20 veces su peso de agua; la solución se somete á la acción de un filtro-prensa y la antraquinona que queda se lava. El producto que así se logra, ofrece un tinte gris y una estructura cristalina, encerrando 90 grados de antraquinona pura. La antraquinona bruta puede tambien purificarse por sublimación ó por lavado con una solución hirviendo diluida de carbonato de sodio; ambos métodos proporcionan un producto más puro, pues con el primero se llega al 98 por ciento de antraquinona y con el segundo á 93—96 por ciento.

Para preparar los *derivados sulfo-conjugados de la antraquinona* se procede de la manera siguiente: en una caldera esmaltada, provista de un agitador y calentada en el baño de aceite, se mezcla si se quiere obtener despues la *alizarina de reflejo azul*, 100 kilogramos de antraquinona con 100 de áci-

do sulfúrico á 45 por ciento de anhídrido. Elévase poco á poco la temperatura manteniéndola por espacio de una hora á 160 grados, luego se vierte el contenido de la caldera en el agua hirviendo, se hace hervir todavia algun tiempo más y se hace pasar el líquido á un filtro-prensa, á fin de separar la antraquinona no disuelta. Las soluciones que manan de la prensa contienen especialmente ácido antraquino-monosulfuroso y muy poco ácido disulfuroso. Para separar esos ácidos saturarse las soluciones con una lejía de sosa cáustica, y se deposita en agujas ó pajuelas blancas nacaradas la sal sódica del ácido antraquino-sulfuroso, que despues de varias recristalizaciones, se transforma en alizarina de reflejo azul por fusión con sosa cáustica. Las aguas madres contienen la combinación sódica del ácido disulfuroso con un poco de monosulfito; luego se concentran, y el antraquino-monosulfito de sodio se precipita por enfriamiento. Las últimas aguas madres que se obtienen, encierran á más del sulfato de sodio antraquino-disulfito de sodio casi puro; concentrándolas á 30 grados Baumé, la mayor parte del sulfato se separa por cristalización, y la solución filtrada y evaporada se emplea para la preparación de la alizarina de viso amarillo. Cuando únicamente se quiere obtener *alizarina de reflejo amarillo*, se calientan, agitándolos de continuo, á la temperatura de 160—170 grados, 100 kilogramos de antraquinona con 200 de ácido sulfúrico humeante á 45 por ciento de anhídrido, y se mantiene la mezcla en esa temperatura hasta que algunas gotas se disuelven completamente en el agua. Se sigue calentando todavia por espacio de una hora y se vierte la masa en el agua cuando el todo está disuelto, neutralizase el ácido antraquino-disulfuroso así obtenido con sosa cáustica.

La fusión con la sosa cáustica de las sales de ácido sulfoconjugadas preparadas como acaba de decirse, en vista de su transforma-

ción en *alizarina*, se efectúa en calderas de hierro colado calentadas en el baño de aceite, ó mejor, bajo presión en autoclaves armados de agitadores mecánicos. Se introduce en estos vasos 1 parte de las sales y 3 de sosa cáustica, luego 2 ó 14 por ciento de clorato de potasio, segun se trate del antraquino-disulfito ó del antraquino-monosulfito; por último, se añade bastante agua para obtener una pasta líquida. El agitador se pone en movimiento y la temperatura de la mezcla se eleva á 150—170 grados. Al cabo de dos ó tres días se sacan de vez en cuando muestras para cerciorarse de que ya no existen productos intermedios (oxiantraquinona, etc.) entre la quinona y la alizarina, y al efecto se añade cal á la muestra, se calienta, se filtra y la oxiantraquinona se disuelve, en tanto que la alizarina es insoluble en la lechada de cal. El contenido de la caldera se vierte entonces en grandes vasos, donde hay bastante agua para que despues de la disolución completa del alizarato de sodio se tenga una solución que marque 10 grados Baumé. Se hace correr esta última á grandes cubos de madera, y se precipita en caliente la alizarina por medio de ácido sulfúrico ó clorhídrico; el precipitado que debe ser de un hermoso color amarillo, se exprime en filtros-prensas, donde se lava hasta la completa neutralización, y se espande al comercio en forma de pasta encerrada en cajas de zinc como la alizarina á 10 ó 20 por ciento.

No es dudoso que el antraceno pueda, no solamente transformarse por otros medios en alizarina, sino que tambien se logrará en tiempo más ó menos lejano preparar á poca costa el antraceno y el rojo de antraceno con los otros hidrocarburos del alquitran de hulla (acetileno, benzina, tolueno, naftalina). La formación sintética de la alizarina con el ácido ftálico y la pirocatequina (véase página 353) efectuada por *Baeyer y Caro*, ofrece un grande interés.

La fabricacion al por mayor de la alizarina artificial, de la cual se han ocupado á más de los inventores *Graebe* y *Liebermann*, *J. Gessert*, de Elberfeld (actualmente la Sociedad industrial de productos químicos), *Bronner* y *Gulzkow*, de Francfort del Mein, *Brüning*, de Höchst, *Greiff*, de Colonia, *Perkin*, de Lóndres, y otros, constituye una de las páginas más hermosas de la historia de la tecnología química, y se puede pronosticar que dentro muy corto número de años hará una competencia temible al cultivo de la rubia ó azalea y á la fabricacion de la azaleína. Alemania cuenta actualmente (1878) ocho fábricas de alizarina; hay una en Bohemia, otra en Suiza, otra en Francia y otra en Inglaterra. La produccion total se elevó en 1873 á 1,100.000 kilogramos de alizarina en pasta á 10 por ciento, que representan un valor de 15 millones de pesetas; 750.000 kilogramos se habian fabricado en Alemania y 300.000 poco más ó menos en Inglaterra. En 1874 el valor de la alizarina producida artificialmente alcanzó próximamente de 22,500.000 á 26,750.000 pesetas. En 1876 Alemania sola proporcionó 4 millones de kilogramos de alizarina á 10 por ciento, lo cual representa al precio medio de 5 pesetas el kilogramo, una suma de 20 millones de pesetas. En la actualidad esa produccion ha duplicado casi á la que se hacia en 1878.

4. ANTRAPURPURINA. La alizarina artificial preparada con el antraceno contiene, á más de la alizarina y de los derivados de los hidrocarburos isómeros encerrados en el antraceno bruto, una segunda materia colorante, isómera de la purpurina de la azalea (véase *Rubia*); esa materia descubierta por *Perkin* y llamada por él *antrapurpurina* $C^{14}H^8O^5$, puede conceptuarse como antraquinona, en la cual 3 átomos de H están reemplazados por 3 moléculas de OH, y por consiguiente $C^{14}H^8O^5 = C^{14}H^5O^5, (OH)^3$. Para aislar la antrapurpurina se disuelve la

pasta de alizarina en el carbonato de sodio diluido, se filtra y se agita la solución con alúmina recién precipitada y lavada. La alizarina se separa en estado de laca insoluble, á la vez que la antrapurpurina queda en solución; el licor filtrado y sobresaturado con el ácido clorhídrico deja depositar copos de antrapurpurina impura, que se recogen en un filtro y se ponen á hervir con alcohol; el residuo se trata por una solución alcohólica hirviendo de sosa y así se convierte en una combinación de antrapurpurina y de sosa, que se lava con sosa alcohólica, se disuelve en el agua hirviendo y luego se precipita con el cloruro de bario. La combinación barítica así producida se recoge en un filtro, se lava varias veces en agua caliente y se descompone con el carbonato de sodio, teniendo entonces una solución purpúrea que se filtra y de la cual se precipita la antrapurpurina con el ácido clorhídrico. La antrapurpurina pura que así se consigue, se disuelve en el ácido acético hirviendo, de donde se separa en agujas naranjadas. La antrapurpurina es poco soluble en el alcohol y el éter, más soluble en el ácido acético y poco soluble en el agua; los álcalis cáusticos la disuelven dándole un hermoso color violeta que el calor trueca en azul. Empleada en la tintorería, mayormente para el rojo turquí, da matices escarlatas magníficos de suma estabilidad.

La *isopurpurina*, descubierta por *G. Auerbach* en la alizarina de reflejos amarillos, es idéntica á la antrapurpurina.

El ácido *antraflávico* (que tiene por fórmula $C^{13}H^{15}H^4$, según *E. Schunk*), que se halla en ciertas especies de alizarina, está desprovisto de todo poder colorante.

5. NITROALIZARINA Ó NARANJADO DE ALIZARINA. En 1874 *Strobel* observó que un tejido teñido de rojo de rubia ó de rojo de alizarina artificial toma un color anaranjado muy vivo y estable, cuando se le espone á la acción de vapores nitrosos. *Rosens-*

thiehl en 1876 se cercioró de que la alizarina sola es la que da nacimiento á esa coloración; la purpurina y la isopurpurina (que se encuentran en la rubia y en la alizarina artificial, véase más adelante) quedan casi completamente destruidas por los vapores nitrosos; el mismo químico demostró además que la composición de la materia anaranjada (*naranjado de alizarina*) que así se produce, corresponde á la de la *mononitrolizarina* $C^{14}H^7(Az^2O)O^4$. El naranjado de alizarina que se produce hoy en varias fábricas en estado de pasta á 15 por ciento, puede prepararse siguiendo uno de los métodos indicados recientemente (1877) por *H. Caro*. Sobre una capa delgada de alizarina del comercio que se haya extendido en el pavimento de una cámara cerrada se introducen en ésta vapores nitrosos, hasta que la alizarina se haya transformado completamente en la materia anaranjada, ó bien se disuelve la alizarina en el éter, el ácido acético cristalizabile, el ácido sulfúrico (peso específico 1'848), el petróleo ó la nitrobenzina, y se hace pasar á la disolución expuesta á la acción de un calor suave, una corriente de ácido nítrico. Si como disolvente se escoge la nitrobenzina, se toman 20 partes de ella por 1 de alizarina, y se continúa el tratamiento por el ácido nítrico hasta que el gas ya no sea absorbido. Se separa la materia colorante por evaporación del disolvente, ó bien se precipita con una lejía alcalina cáustica, y se descompone el precipitado con auxilio de un ácido. Para purificar el naranjado de alizarina que así se obtiene, se le vuelve á disolver en un álcali cáustico, se precipita de nuevo con un ácido, se filtra y se lava el precipitado: ese tratamiento debe repetirse varias veces si se quiere alcanzar el producto químicamente puro. Cuando para disolver la alizarina se emplea el ácido acético cristalizabile, es preciso añadir á la solución ácido azoico del peso específico de 1'38, y en el caso en que se use el ácido sulfúrico, puede añadirse el ácido azoi-

co ya en estado libre, ya en estado de azoato. La nitroalizarina ó naranjado de alizarina se presenta en forma de laminillas naranjadas de reflejos verdes, solubles en el cloriformo, poco solubles en el agua y solubles en los distintos disolventes neutros y en los ácidos acético y sulfúrico: se funde á los 230 grados próximamente y se sublima á una temperatura más alta destruyéndose en gran parte. Con los mordientes de alúmina la nitrolizarina da un naranjado rojizo bastante mate después de lavado, pero que se vuelve muy vivo después de una jabonadura: con los mordientes de cromo se obtienen granates.

6. ALIZARINA AZUL Y ALIZARINA PARDA. Según *Prud'homme* (1877), la nitroalizarina tratado en caliente por la glicerina anhidra con ácido sulfúrico: á 66 grados Baumé da origen á dos materias colorantes, la más notable de las cuales se prepara en la actualidad industrialmente en la fábrica de alizarina de Ludwigshafen, y se espone al comercio en forma de una pasta fluida de color morado pardusco. Para preparar esa nueva materia colorante, que ha recibido el nombre de *alizarina azul*, se procede, según *Koch*, de la manera siguiente: caliéntanse á 200 grados partes iguales de ácido sulfúrico y glicerina con un quinto de su peso de nitroalizarina secada; y cuando ha terminado la reacción, se vierte el producto en el agua alcalina, se añade polvo de zinc y se calienta: la solución se reduce, y se filtra y se precipita la alizarina azul haciendo pasar una corriente de aire por el licor filtrado. Según *H. Brunck* (1878), la alizarina azul ofrece las siguientes propiedades: se sublima en cristales negros, como los de la indigotina ó anilina, emitiendo vapores de un color de violeta rojo; es casi insoluble en el agua, poco soluble en el alcohol, más soluble en el ácido acético; en los álcalis se disuelve dando una coloración azul; los ácidos concentrados la disuelven con una hermosa coloración roja. Los colores que da