

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: CARLOS A. ABELÉDO

Primer Redactor: ROBERTO RECODER

Administrador: CARLOS GRIOT

SECCIÓN CIENTÍFICA

LA CUARTA CONFERENCIA INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA Y APLICADA

En Junio de 1923 se reunió en Cambridge la cuarta conferencia internacional de Química, bajo la presidencia de Sir William Pope, F. R. S. profesor de la Universidad de Cambridge y presidente de la *Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquee*.

Veinte países, de los veinticinco que componen la *Union* enviaron sus delegados.

Juzgamos interesante reproducir las conclusiones adoptadas referentes a la nomenclatura química (inorgánica, orgánica y biológica).

Todas las conclusiones sometidas a la aprobación del Consejo, por las comisiones respectivas fueron aprobadas por unanimidad.

La Comisión de reforma a la nomenclatura de Química Inorgánica propuso que el trabajo futuro sea encomendado a la redacción de las principales revistas y particularmente a *The Journal of the Chemical Society*, *Chemical Abstracts*, *Gazzetta Chimica Italiana*, *Helvetica Chimica Acta*, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* y *Bulletin de la Societé Chimique de France*. En virtud de esto las resoluciones siguientes deberán considerarse como provisionales:

1.º Con relación a la unificación de los símbolos químicos, la Comisión no ha querido — por su propia autoridad, impo-

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

SUMARIO DEL N° 15.

I... — Sección Científica:

- a) La Cuarta Conferencia Internacional de química
pura y aplicada LA DIRECCIÓN
- b) Mecanismo de las transformaciones pinacolicas
y de Wagner-Meerwein. SR. CHRISTOPHER KELK INGOLD

II.. — Sección Apuntes:

- a) Apuntes de Mineralogía. Obtención de la luz po-
larizada DR. FRANCO PASTORE
- b) Aguas industriales. Su purificación DR. ANTONIO SASSI
- c) Nota sobre las reacciones de orden cero SR. ENRIQUE SAVINO

III. — Sección Bibliográfica: Bibliografía química DR. E. HERRERO DUCLOUX

IV. — Sección Práctica de Laboratorio: Sobre el sulfuro de etilo diclorado SR. JUAN RAUL HOSTEIN

E. MERCK (DARMSTADT)

**LOS MEJORES PRODUCTOS QUIMICOS PARA
ANALISIS — COLECCIONES DE MINERALES,
: : GLUCOSIDOS, ALCALOIDES, Etc. : :**

Depositarios y Representantes:

BUDDENSIEG Y VERARDO
CANGALLO 1962

U. T. 5665 Libertad
U. T. 6224 Rivadavia

BUENOS AIRES

LIBRERIA CIENTIFICA Y LITERARIA

Casa Central:
FLORIDA 371
 U. Tel. 2801, Avenida

El Ateneo

Sucursal:
CÓRDOBA 2099
 U. Tel. 3063, Junca!

DE PEDRO GARCÍA

Últimas Novedades de Química, Física y Farmacia.

CAMPREDON, Guide pratique du chimiste metallurgiste et de l'essayeur. — Enc.	\$ 21.—
DUCLAUX, Les colloïdes. — 1922 Rust.	3.—
LEDUC, Thermodynamique energetique. Theorie cinetique des gaz. — 1924 R.	7.50
MOELLER y THOMS, Enciclopedia completa de farmacia. Tomo 15. Iluminación sobre campo obscuro. Indice general. — Enc.	15.—
ACHALME, Les edifices physico-chimiques. L'atome Sa structure. Sa forme. — 1921 Rust.	4.50
ACHALME, Les edifices physico-chimiques. La moleculc. Equilibres et réactions chimiques. — 1922 Rust.	4.50
ACHALME, Les edifices physico-chimiques. La moleculc minérale. — 1924 Rust.	6.00
IPIENS LACASA, Elementos de química. Tomo 1º Química inorgánica. Tomo 2º Química orgánica. — 2 Tomos 1923 R.	25.—
MAZZUCHELLI, Elementi di chimica fisica. — 1923 Rust.	10.—
ZSIGMONDY, Coloidequímica. — 1924 Enc.	20.—
MEUNIER, Chimie des colloïdes et applications industrielles. — 1924 Rust.	9.—
METZGER, Les doctrines chimiques en France du début du XVII a la fin du XVII siècle. — 1923 Rust.	7.50
PREGI, La micro-analyse organique quantitative. — 1923 Rust.	5.—
POINCARÉ, Thermodynamique. — 1923 Rust.	9.50
LABOUREUR, Cours de chimie. Chimie minérale. Leçons de chimie a l'usage des ingenieurs. — 1924 Rust.	9.—
ARRHÉNIUS, Chimie physique et cosmique. — 1923 Rust.	3.—
BAVINK, L'atomistique. — 1924 Rust.	3.60
MICHAELIS, Manuel de techniques de physico-chimie et spécialement de chimie des colloïdes. — 1923 Rust.	3.60
RATTI-KÁMEKE, Ejercicios de terminología química alemana. — 1923 Enc.	4.50
BOURION, Thermochimie. — 1924 Rust.	7.50
ESCRICHE, Elementos de química. — 1923 Rust.	10.—
VILLIERS, Tableaux d'analyse qualitative des sels par voie humide. — 1924 Rust.	4.—

ner inmediatamente símbolos definitivos para el *Glucinio* (*Gl*) o *Berilio* (*Be*) ni para el *Niobio* (*Ni*) o *Colombio* (*Cb*). Se desea sin embargo — que el año próximo se tome una decisión definitiva, después de consultar las diferentes naciones representadas.

2.º La Comisión propone que la escritura de las fórmulas de los ácidos, bases y sales, podría en cada país hacerse conforme a su enunciación en lenguaje ordinario; es decir que en los países anglosajones se escribiría HCl , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, etc., mientras que los países latinos escribirían ClH , SO_4H_2 , SO_4Na_2 , $(\text{HO})_2\text{Ba}$; en un mismo idioma no se deberá escribir tanto NaCl como ClNa , etc.

3.º La palabra hidrato se reservará para las combinaciones que contengan H_2O , como el hidrato de cloro $\text{Cl}_2, n\text{H}_2\text{O}$, el hidrato de sulfato de sodio $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$; la palabra hidróxido se empleará para las combinaciones que contengan OH , hidróxido de aluminio $(\text{HO})_3\text{Al}$, hidróxido de bario $(\text{HO})_2\text{Ba}$.

4.º La Comisión adopta los nombres de la lista de ácidos enumerados en el informe francés, comunes con el informe danés y el de los Estados Unidos (1).

(1) Estos ácidos son:

ClOH ; BrOH ; IOH .	Acido hipocloroso; — bromoso; — iodoso
ClO_2H ; BrO_2H ; IO_2H .	— cloroso; bromoso; iodoso
ClO_3H ; BrO_3H ; IO_3H .	— clórico; brómico; iódico
ClO_4H ; BrO_4H ; IO_4H .	— perclórico; — brómico; — iódico.
SO_3H_2 ; SeO_3H_2 .	Acido sulfuroso; selenioso
SO_4H_2 ; SeO_4H_2 .	— sulfúrico. selénico.
$\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$	— persulfúrico
$\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$	— ditiónico
$\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_2$	— tritiónico
$\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$	— tetratiónico
$\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$	— pentatiónico
$\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$	Acido hiponitroso
NO_2H	— nitroso
NO_3H	— nítrico
PO_3H_3	Acido hipofosforoso
PO_3H_3 ; AsO_3H_3	— fosforoso; arsenioso
$\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$	— hipofosfórico
PO_4H_3 ; AsO_4H_3	— fosfórico; arsénico
PO_2H	— metafosfórico
BO_3H_3	— bórico
CO_2H_2	— carbónico.

Se puede agregar a la lista adoptada: Acidos crómico, molibídico, túngstico, mangánico y permangánico: $\text{Cr O}_4 \text{H}_2$, $\text{Mo O}_4 \text{H}_2$, $\text{Mn O}_4 \text{H}_2$ y $\text{Mn O}_4 \text{H}$.

Las partes no comunes de las diversas listas serán objeto de decisiones ulteriores.

Ejemplos: Hiposulfito (por hidrosulfito), Acidos piro-sulfúrico, heptamolibídico, etc.

Los ácidos condensados, como el piro-sulfúrico, el heptamolibídico, etc., se examinarán ulteriormente; parece sin embargo que podría basarse en el informe español de designar tales ácidos por el prefijo *anhidro* acompañado de una indicación numérica y seguido del nombre específico del ácido, precedido — él también — de la indicación numérica adecuada.

Ejemplos: Acido crómico $\text{Cr O}_4 \text{H}_2$; dianhidro tricromato $\text{Cr}_3 \text{O}_{10} \text{K}_2$; Acido iódico $\text{IO}_3 \text{H}$; monoanhidro tetraiodato $\text{I}_4 \text{O}_{11} \text{K}_2$.

Será posible — por lo demás — conservar algunos nombres para ciertos ácidos que dominan a los otros, por la abundancia de sus derivados como el hexácido: $\text{Mo}_7 \text{O}_{24} \text{H}_6$ designado exclusivamente por ácido heptamolibídico.

5.º Las sales ácidas se designarán inspirándose en las proposiciones del informe francés (1).

(1) La parte pertinente del informe francés dice:

« Se podría suprimir ciertas locuciones defectuosas todavía empleadas muy a menudo — por lo menos en francés — para designar las sales ácidas, es decir que contienen hidrógeno típico aún no reemplazado por metales.

Así, en las expresiones:

Bifosfato de calcio	$(\text{PO}_4 \text{H}_2)_2 \text{Ca}$
Bisulfato de potasio	$\text{SO}_4 \text{H K}$
Bicromato de potasio	$\text{Cr}_2 \text{O}_7 \text{K}_2$

El prefijo *bi* tiene en cada caso, distinto significado; se podría encontrar el origen en la antigua notación en equivalentes.

Sería deseable no conservar prefijos numéricos sino para los ácidos condensados cuya nomenclatura se establecería más tarde; pero, desde ya, se puede nombrar las sales ácidas expresando el número de átomos de hidrógeno no reemplazados en una molécula de ácido plurivalente (o varias moléculas de ácido monovalente) por la palabra ácido, diácido, triácido, etc. El número de átomos metálicos se deduce entonces necesariamente, según la valencia del radical electro negativo. Ejemplos:

Ejemplos:

$\text{PO}_4 \text{H Ca}$	Fosfato de calcio
H Ca PO_4	Hydrogen calcium phosphate
$\text{H}_2 \text{K PO}_4$	Dihydrogen potassium phosphate.

La Comisión de Reforma a la nomenclatura de Química Orgánica presentó las resoluciones siguientes:

1.º El Comité de Trabajo instituido en la Conferencia de Lyon formado por los redactores del *Journal of the Chemical Society*, *Chemical Abstracts* y *Bulletin de la Societé Chimique de France*, se aumentará a seis miembros por la incorporación de los redactores de la *Gazzeta Chimica Italiana*, *Helvetica Chimica Acta*, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*.

2.º Las cuestiones de nomenclatura en discusión se someterán al Comité de los seis redactores. Toda sugestión individual o proveniente de Comités nacionales o de Asociaciones Químicas se someterá a este Comité. Las decisiones deberán tomarse por unanimidad y serán sometidas a la aprobación de la Conferencia de la Unión.

3.º La nomenclatura de Ginebra será la base de las nuevas discusiones; esta resolución se transmitirá al comité de los seis redactores.

Las proposiciones adoptadas por la Comisión de Reforma de la Nomenclatura de Química Biológica, se refieren a los denominaciones más generales:

1.º El nombre de un principio inmediato cuya constitución

$\text{CO}_3 \text{H K}$	Carbonato ácido de potasio
$(\text{CO}_3 \text{H}) \text{Mg}$	— — de magnesio
$\text{SO}_4 \text{H K}$	Sulfato ácido de potasio
$\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{K}$	Fosfato diácido de potasio
$(\text{PO}_4 \text{H}_2)_{1/2} \text{Ca}$	Fosfato diácido de calcio
$\text{PO}_4 \text{H Ca}$	Fosfato ácido de calcio
$(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_2$	Fosfato de calcio
$[\text{Fe} (\text{CN})_6] \text{H}_2 \text{K}_2$	Ferrihexacianuro diácido de potasio
$\text{F}_2 \text{H K}$	Difluoruro ácido de potasio
$(\text{CH}_3 \text{CO}_2)_3 \text{H}_2 \text{K}$	Triacetato diácido de potasio.

química se conoce se formará según las reglas de la nomenclatura de química orgánica.

2.º Por el término *glucidos* se designa el grupo de sustancias que comprende los azúcares reductores simples y las sustancias que dan uno o varios de estos azúcares por hidrólisis.

3.º Se suprime el término *lipoides*.

4.º Por el término *lipidos* se designa el grupo de sustancias que comprende las materias grasas y los ésteres que poseen propiedades análogas (lecitinas, fosfatidos, etc.).

5.º Para el término *protidos* se designa el grupo de sustancias que comprende los ácidos aminados naturales y las sustancias que dan por hidrólisis uno o varios de estos ácidos aminados.

LA DIRECCIÓN.

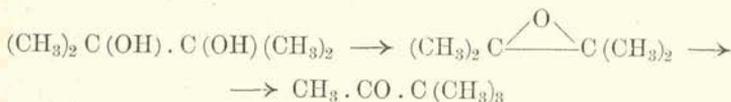
Christopher Kelk Ingold

MECANISMO DE LAS TRANSFORMACIONES PINACOLICAS

Y DE WAGNER-MEERWEIN (1)

La investigación de las transformaciones del esqueleto de átomos de carbono, que tan frecuentemente acompaña la deshidratación de los alquilarbinoles terciarios, ha sido activamente efectuada durante largo tiempo, y en estos últimos años ha adquirido mayor interés e importancia, debido a los notables éxitos obtenidos por Meerwein y sus colaboradores, al basar muchos de los complejos cambios de estructura que ocurren en la química de los terpenes, en transformaciones de este tipo.

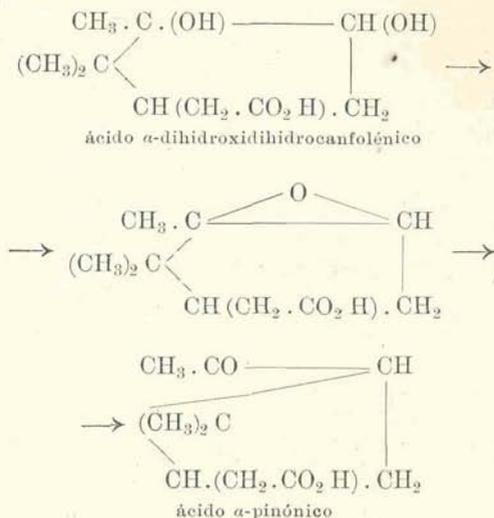
La idea primera del mecanismo de esas transformaciones parece ser aquella que hace intervenir un compuesto cíclico intermediario formado por la eliminación de los elementos del agua, el cual sufre entonces una nueva ruptura, en manera tal de producir el esqueleto carbonado que se obtiene finalmente. Aplicando la idea a la transformación de la pinacona en pinacolina (véase V. V. Richter, «Organische Chemie», 11te Aufl, p. 243), se obtiene el siguiente resultado:



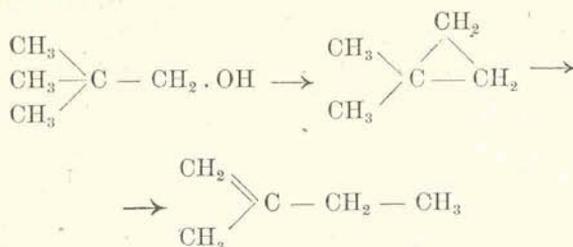
La objeción opuesta a esta interpretación es que la dificultad real, se transfiere a la segunda faz de la reacción, por no existir ninguna comprobación que permita asegurar que si se formara el óxido de etilene que se requiere, este su-

(1) Del *Journal of the Chemical Society*, tomo 123, pág. 1706 y sig., 1923.

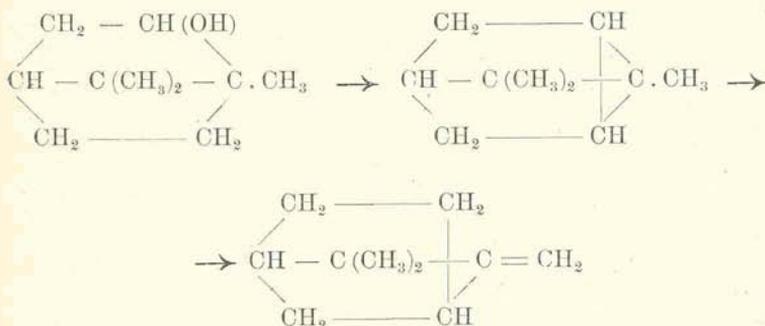
friría la isomerización en el sentido necesario para producir la pinacolina. Además, aunque es posible aceptar la formación de un óxido análogo en el caso de ciertas reacciones intramoleculares de las series terpénicas, por ejemplo la conversión del ácido α -dihidroxi-dihidrocanfolénico en ácido α -pinónico,



otras transformaciones perfectamente similares a las anteriores en su carácter general, no pueden introducirse en el esquema propuesto, pues siendo la sustancia inicial un monoalcohol y no un dialcohol, no puede dar lugar a la formación del óxido de etilene. Para explicar estos casos, se ha supuesto (Ruzicka, *Helv. Chem. Acta*, 1918; t. 1, p. 110; Ruzicka y Liebel, *ibid.* 1923; t. 6 p. 267, además de otros trabajos), que se forma primeramente por eliminación de agua, un derivado ciclopropánico, el cual sufre luego la isomerización intramolecular. En el caso más simple posible, por ejemplo, la deshidratación del alcohol butílico terciario (Robinson, *comunicación privada*), el compuesto intermediario sería el 1:1 dimetil-ciclo propane:



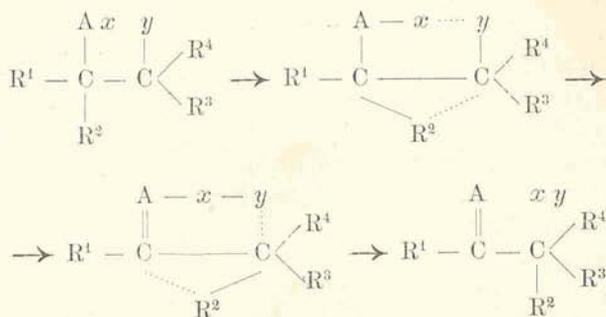
mientras que en la conversión del isorneol en canfene sería un triciclene



y así en los demás casos. Al contrario del esquema de la deshidratación de los dialcoholes, este último no ofrece una explicación plausible del mecanismo para la isomerización del esqueleto carbonado; habiendo por otra parte una cierta seguridad, que en este caso las substancias cíclicas que se suponen estados intermedios son demasiado estables para sufrir en las condiciones en que se opera, reacción intramolecular alguna. Así, mientras el 1:1 dimetilciclopropane, puede ser convertido en su isómero el isopentene pasando sus vapores a 400° sobre catalizadores; (Ipatief y Hahn, *Ber.* 1903; t. 36, p. 2014), no se ha observado que sufra reacción alguna en las condiciones en que se trabaja al producirse una reacción de Wagner - Meerwein; por otra parte el triciclene puede ser convertido en canfene, pero dicho cambio no tiene lugar en manera apreciable, en condiciones bajo las cuales el

isoborneol es totalmente convertido en canfene (Meerwein y van Emster, *Ber.* 1920, t. 53 (B) p. 1815).

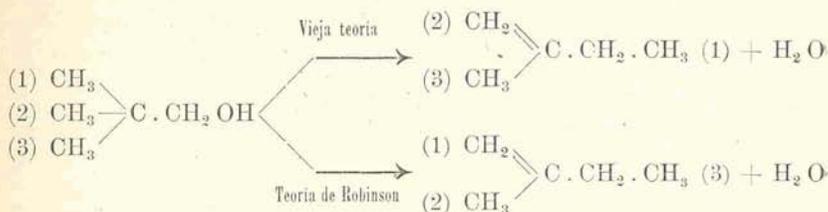
Recientemente una explicación que es aplicable no sólo a la transformación pinacólica, sino también a la de Wagner - Meerwein (es decir la deshidratación de mono y de dialcoholes), ha sido propuesta por Robinson (*Mem. Manchester Phil. Soc.* 1920, t. 64, N° 4), y puede expresarse por los siguientes símbolos (2):



En la expresión anterior R¹, R², R³ y R⁴ representan grupos alquílicos; A, un átomo o grupo bivalente (O< en la reacción pinacólica y CH₂< en la de Wagner - Meerwein) y x-y un compuesto tal (generalmente H-OH o H-Br) que haya una gran tendencia a su formación. La faz inicial de la reacción, que conduce finalmente a la eliminación de x-y, consiste en la formación de un ciclo de seis átomos, por medio de valencias parciales o totales. Interviene así el resto R² en una forma tal, que cuando se elimina la molécula x-y, el residuo R² se transfiere al átomo de carbono próximo al que estaba unido primeramente.

Se observa inmediatamente, que dejando aparte los estados intermedios, el esquema anterior es fundamentalmente diferente de los primeramente propuestos. Considerando el caso simple de la deshidratación del butilalcohol terciario, por ejemplo, se ve inmediatamente que de acuerdo a la vieja teoría, el grupo metílico (numerado 1), que proporciona el átomo de hidrógeno eliminado como agua, es el que se transfiere al átomo de carbono próximo durante la deshidrata-

ción, mientras que de acuerdo a la teoría de Robinson, no es propiamente este, sino alguno de los otros.



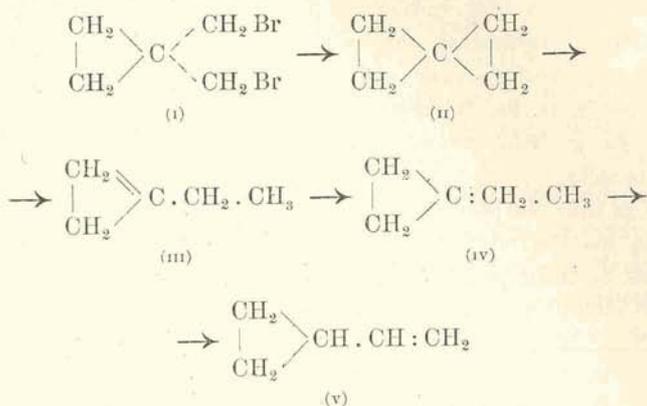
Naturalmente no se puede efectuar una distinción experimental en estos dos casos así como en muchos otros, porque eliminada la molécula de agua, de hidrácido, etc., el producto de reacción es igual cualquiera que sea el mecanismo.

Es posible sin embargo imaginar algunas transformaciones, similares en sus detalles esenciales a la de Wagner - Meerwein, que darían lugar a productos diversos según el mecanismo utilizado, permitiendo así decidir fácilmente entre la vieja teoría y la recientemente propuesta por Robinson.

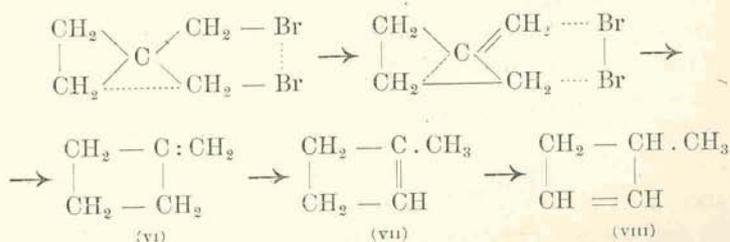
Se ha estudiado a este respecto un ejemplo que ha decidido en favor de la teoría de Robinson en contra de la otra, por lo menos en lo que se refiere a los productos últimos resultantes de la reacción.

Zelinsky ha demostrado (*Ber.* 1913; t. 46, p. 16) que la eliminación de bromo del $\omega\omega$ -dibromo 1:1-dimetilciclopropane (I), tiene lugar con gran facilidad obteniéndose un hidrocarburo C_5H_8 . Según la teoría que se forma primeramente un núcleo ciclopropánico que luego se rompe, el compuesto intermediario sería un espirohidrocarburo (II), y el producto último (suponiendo que el compuesto intermedio fuera lo suficientemente inestable para sufrir fácilmente la isomerización intramolecular), sería el etilciclopropene (III).

Sin embargo, como en algunos ejemplos dados por Meerwein, podría producirse en este caso una nueva isomerización del producto normal dando por migración de la doble ligadura, o etilidenciclopropane (IV) o vinilciclopropane (V):



El mecanismo ideado por Robinson conduce a un resultado muy diferente, el producto normal sería el metileneclobutane (VI), que podría sufrir una nueva isomerización en cualquiera de los dos metilciclobutenes (VII y VIII).



Así de acuerdo a la vieja teoría todos los productos obtenidos serían del tipo ciclopropánico, mientras que de acuerdo a la formulada por Robinson, pertenecerían a la serie ciclobutánica, de manera que una simple comprobación de la estructura de los hidrocarburos obtenidos, bastaría para decidir entre cualquiera de ellas. Debemos hacer notar que Zelinsky no oxidó, ni determinó en manera alguna la estructura del hidrocarburo por el obtenido, al cual le atribuyó una fórmula espiránica (II), pero supuso que la sustancia era igual a un hidrocarburo obtenido por Gustavson (*J. Pr. Chem.* 1896 (ii) t. 54 p. 97) a partir del bromuro de pentaeritritol. Apoyó esta afirmación tan sólo en la similitud de

la densidad y del índice de refracción medios ambos no adecuados tratándose de isómeros de una estructura tan semejante, aun en casos de ser sustancias puras, pues por otra parte, se ha demostrado (Phillipow, *J. pr. Chem.* 1916 (ii), t. 93, p. 162), que el producto obtenido por Gustawson era una mezcla.

Es posible sin embargo distinguir los varios isómeros, oxidando los hidrocarburos y estudiando los productos resultantes. Se indican a continuación estos últimos según se trate de los ciclopropánicos o de los ciclobutánicos.

	Hidrocarburo	Primeros productos de oxidación	Ultimos productos de oxidación
Serie ciclopropánica	III....	Acido propionilacético...	Acido acético + ácido malónico, o ác. oxálico + ác. propiónico
	IV	Acido acético + ciclopropanona	
	V.....	Acido ciclopropane monocarboxílico	Acido ciclopropane monocarboxílico.
	VI....	Ciclobutanona	Acido succínico.
Serie ciclobutánica...	VII....	Acido levúlico	Acido succínico o ácido acético + ácido malónico.
	VIII...	Acido metilsuccínico....	Acido metilsuccínico.

Además, en todos los casos debía esperarse la producción de ácido oxálico y carbónico, cualquiera que fuese la constitución del hidrocarburo.

Los productos de oxidación que se obtuvieron del hidrocarburo no saturado C_5H_8 obtenido del dibromo-dimetilciclopropane fueron, ácidos levúlico y succínico, junto con pequeñas cantidades de ácido oxálico y carbónico. El ácido acético, propiónico, malónico, ciclopropanemonocarboxílico y metilsuccínico, cetonas y ácidos cetónicos fuera del levúlico fueron cuidadosamente investigados no encontrándose entre los productos de la reacción. Se puede concluir entonces que el hidrocarburo obtenido consiste especialmente de metil- Δ^1 -ciclobutene (XII), sin estar acompañado de ningún isómero

que ha atravesado, su composición será variable. Así las aguas que provienen de un terreno granítico serán más puras que las que emerjan del secundario o de un calcáreo.

Generalmente contienen una fuerte proporción de carbonato y sulfato de calcio que las vuelven impropias para usos industriales y domésticos.

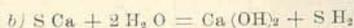
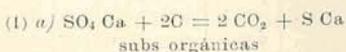
Pocas veces contienen potasio, a veces contienen hidrógeno sulfurado debido a la formación de sulfuros por descomposición del sulfato de calcio en presencia de las substancias orgánicas (1) y si éstas fuesen nitrogenadas se transformarían bajo la acción de ciertos microorganismos, en amoníaco nítricos y nítratos.

Aguas corrientes. — Después de haberse constituido en napas subterráneas y salido a la superficie del suelo bajo forma de fuentes surgentes, continúan su camino arrastrando mecánicamente toda clase de materias y detritus.

La actividad química de las aguas subterráneas y de los cuerpos que han entrado en disolución confierele una composición sumamente variable y distinta a medida que se aleja de la fuente.

Ciertas sales solubles quedarán retenidas al cruzar terrenos silíceos. Los elementos de arrastre se depositarán gradualmente al llegar estas a la superficie. El ácido carbónico, que por su presencia ha permitido la disolución de las rocas calcáreas y aumentado la solubilidad de ciertas rocas salinas, se desprende y por tal motivo no pudiendo quedar ya en disolución, se depositarán. Es por esta razón que las aguas de fuentes y arroyos tienen más sales disueltas en los puntos de origen que en las riberas y en éstas más que en los ríos.

El carbonato de calcio es una de las sales cuya disminución se hace más rápidamente, sin embargo, las aguas corrientes siempre contienen, y su proporción decrece a medida que esas aguas se acercan al mar.



Difícilmente se encuentran nitritos y amoníaco (1). En caso de existir este último daría lugar a la formación de carbonato de amonio, enteramente soluble e inofensivo.

Podrían contener sulfuros por reducción de los sulfatos en presencia de substancias orgánicas, pero debemos hacer notar que si el agua de un río puede contener nitritos el agua de mar está exenta completamente.

Aguas selenitosas y aguas calcáreas. — Según sea la naturaleza del terreno por el que atraviesan las aguas surgentes de pozos o corrientes, llevarán en disolución cantidades variables de sales de calcio.

Se llaman selenitosas cuando contienen una fuerte proporción de sulfato de calcio, más o menos 0,20 gr. por litro, el que ha entrado en solución gracias a la acción disolvente ejercida por el agua a través de terrenos con yeso y calcáreos simples (*aragonita*) o complejos (*dolomita etc.*), favorecida por la presencia de CO₂ disuelto.

Esta clase de agua no sirve para usos industriales ni domésticos y ni expuestas al aire abandonan el sulfato de calcio disuelto.

(1) Análisis del agua del Riachuelo. (Tesis del doctorado en Química por el doctor Luciano P. J. Palet).

	Confluencia con la Dársena Sud	Puente Barracas	Puente Alsina	Observaciones
Residuo a 110°	0,520	0,925	0,826	analizados el día 15 de Octubre de 1912. Temperatura de 24°C.
Residuo después de calcinar	0,386	0,555	0,536	
Pérdida por calcinación	0,134	0,370	0,290	
Amoníaco libre y salino	0,0003	0,0012	0,0019	
» albuminoide	0,0001	0,0010	0,0022	
Nitratos	vestig.	0	0	
Nitritos	—	0	0	
Hidrógeno sulfurado	0	0	0	
Mat. orgánica en O. sol. ácida	0,0127	0,0130	0,0278	
Mat. org. en O. solución alcalina	0,012	0,0240	0,0220	
Permanganato consumido en sol. ácida	0,0508	0,1252	0,112	
» » en sol. alcalina	0,048	0,096	0,088	
Cloruro de sodio	0,090	0,26	0,25	

En caso de utilizarse es completamente necesario corregirlas de un modo especial.

En las aguas calcáreas, que contienen arriba de 0,5 gr. por litro, al desprenderse el anhídrido carbónico en exceso dejan precipitar los carbonatos haciéndose también inaptas para ciertos usos industriales.

3.º *Aguas de mar.* — Dada la composición de éstas aguas, que es extremadamente variable por otra parte, pues contienen cloruros, sulfatos, bromuros, ioduros, etc., en la proporción de 35 a 36 gr. de sales por litro — de los cuales 30 gr. son de cloruro de sodio — y su proporción aumenta hacia el Ecuador. Contienen además, sulfatos y carbonatos provenientes de las aguas dulces y el aporte continuado no tardaría en saturar el agua de mar si no fuese aprovechado por los corales, moluscos, foraminíferos y equinodermos.

Desde el punto de vista de su utilización industrial no deberán emplearse sin despojarlas previamente de la mayor parte de sus sales.

4.º *Aguas destiladas.* — Cualquiera que sea el origen de un agua natural, siempre tiene sustancias extrañas en disolución o en suspensión; y como ciertas industrias químicas, fotográficas y farmacéuticas las requieren completamente puras, y recurren al agua destilada obtenida por condensación del vapor de agua, durante la vaporización en condiciones especiales de un agua más o menos pura también.

La destilación se hace en alambiques o en aparatos especiales, no sin cierto cuidado, a fin de obtener económicamente, aguas en condiciones normales de pureza.

Se deberán desechar las primeras porciones que se destilen y no se aprovecharán más que las $\frac{3}{4}$ partes de la porción destilada. En ciertos casos convendrá corregirlas antes de someterlas a la destilación; así por ejemplo, para un agua amoniacal se le agregaría fosfato de magnesio, y si tuviese anhídrido carbónico disuelto, se le añadiría una lechada de cal, etc. Otras veces, cuando tuviesen sustancias orgánicas, además de recogerse solamente $\frac{3}{4}$ partes, es decir, detener

la destilación cuando se haya recogido esa cantidad, se aconseja poner permanganato de potasio en la cucúrbita del alambique, y en los casos en que se necesiten aguas completamente puras, se haría una redestilación en presencia de sulfato de aluminio.

En la industria, éstas aguas se obtienen por condensación del vapor que proviene de las calderas y máquinas, o de evaporadores de múltiples efectos, y aunque casi siempre no resultan de inmediato tan puras como sería de desear, debido al uso de desincrustantes u otros productos destinados a la lubricación de esos mismos aparatos, resultan ser los mejores aguas industriales.

SOLUBILIDAD DE LAS SALES.

Se admite que la disolución de los cuerpos producen ciertos cambios del estado exterior; así, un cuerpo sólido que se disuelve en el agua, pasa al estado líquido absorbiendo una cierta cantidad de calor y por consiguiente se producirá una disminución de temperatura en la solución, sucediendo lo contrario, es decir, elevando su temperatura cuando el cuerpo a disolver, ejerce una acción química sobre el disolvente. Puede decirse entonces que la disolución está regida por las siguientes reglas generales:

1.º La cantidad de un cuerpo susceptible de disolverse en un líquido, está bien determinada y permanece invariable para una misma temperatura.

2.º Un líquido saturado por la disolución de un cuerpo puede disolver otro.

3.º La solubilidad de un cuerpo aumenta con la temperatura.

Influencia sobre la ebullición del agua. — Cuando se calienta un líquido y eleva la temperatura correspondiente a la que se necesita para obtener vapores con una tensión igual a la que soporta, el líquido entrará en ebullición y se producirá en su seno burbujas de vapor que irán a estallar en la superficie del mismo. Este fenómeno de la ebullición

está regido por leyes especiales que no vamos a estudiar aquí, pero recordaremos solamente que si la presión ejercida en su superficie aumenta, el punto de ebullición del líquido se retarda y lo sería cada vez más a medida que sea mayor la presión que soporta.

El cuadro siguiente, nos dá una idea de las temperaturas correspondientes:

Fuerza elástica en atmósferas	Presión en kilogramos sobre 1 cm ²	Temperatura correspondiente
1	1.033	100°C
2	2.066	121.4°
3	3.099	135.1°
4	4.132	145.4°
5	5.165	153.08°
6	6.198	160.2°
7	7.231	166.5°
8	8.264	172.1°
9	9.267	177.1°
10	10.330	181.6°

Las sustancias en suspensión en un líquido como el agua, no alteran su punto de ebullición, pero si están disueltas su punto de ebullición cambia, elevándose.

Cuanto mayor sea la concentración salina, mayor será el retardo, y el punto de ebullición crece a medida que aumenta su riqueza salina.

Agua pura hierve a	100°C
» con 5 % de Cl Na hierve a	101.5°
» » 10 » » » » »	103°
» » 15 » » » » »	104.6°
» » 20 » » » » »	106.3°
» » 25 » » » » »	107.9°

Y las temperaturas varían de acuerdo con las sales y sus mezclas: así por ejemplo

Agua con 30 % de $\text{Cl}_2 \text{Mg}$ hierve a 115.6°

ALIMENTACIÓN DE AGUA EN LOS GENERADORES A VAPOR.

Aquí recobra muchísima importancia debido al uso cotidiano y a la cantidad enorme en que se emplea y para su estudio hacemos la siguiente clasificación:

- 1.º Aguas incrustantes.
- 2.º Aguas incrusto-corrosivas.

1.º — *Aguas incrustantes.* — Debido a la ebullición prolongada de un agua natural, se concibe fácilmente que producirá un depósito cada vez más abundante y estrechamente ligado al origen de ésta, y su magnitud dependerá del grado hidrotimétrico, así como de la solubilidad de las sustancias salinas que contenga.

La dureza o consistencia de la incrustación formada variará con la naturaleza de esas sales, sean calcáreas, magnesianas, ferruginosas, etc., dando lugar a: a) *formación de espuma*, cuando además de sales contenga sustancias orgánicas b) *aglomeraciones salinas*, de poca dureza, suaves al tacto (calcáreas), c) *masas sólidas*, duras, adherentes y estratificadas (selenitosas) (1).

Las incrustaciones son depósitos duros, formados en su mayor parte por sales de calcio y de magnesio de composición sumamente variable. La temperatura reinante en el interior de las calderas, influye de una manera notable en la naturaleza de esas incrustaciones. Para las aguas selenitosas, cerca de los 140°C ya existe transformación de los sulfatos en sulfato monohidratado de calcio que se deposita cristalizado, otras veces debido a la presencia de carbonatos precipitarían conjuntamente con aquel.

(1) Las aguas que alimentan los generadores de vapor de la fábrica La Vascongada (situada en la calle Pueyrredón de esta ciudad) tienen esa característica.

Serán más o menos complejas, varían debido a la presión, con el sistema de la caldera y hasta con el sitio en que se forman. Son malas conductoras del calor y en cualquier sitio en que se incrusten disminuirán el rendimiento del generador de vapor, aumentarán los gastos de combustible o darán lugar a desgracias de distinto orden.

2.º — *Aguas incrusto-corrosivas.* — Puede decirse de un modo general que todas las aguas naturales son corrosivas y la presencia de CO_2 y O que siempre tienen en solución, daría lugar a corrosiones más o menos apreciables, aún con aguas exentas de sustancias salinas (caso del agua destilada). El poder de corrosión siempre sería una resultante del contenido en sales ácidas, anhídrido carbónico y oxígeno (1).

La eliminación de los gases del agua tiene una importancia capital y hoy día se efectúa ya por procedimientos físicos o por acciones químicas. En el primer caso se recurre a un aumento de temperatura o a una disminución de presión, también modificando el equilibrio, desde que los gases disueltos estarían casi siempre en un estado de sobresaturación; para ello se procede a una agitación violenta del agua, se extiende en superficies o se pulveriza mediante aparatos especiales y muy sencillos. Pero todo esto no está exento de inconvenientes, por ser muy difícil la separación de los gases disueltos. Mediante la acción del vacío no es completa y únicamente se lo consigue a la ebullición prolongada.

Las acciones químicas en cambio, darían mejores resultados, toda vez que requieren aparatos sencillos y procedimientos económicos, como el de hacer circular el agua antes de introducirla en la caldera sobre una sustancia reductora determinada.

En la práctica se recurre al hierro y a sus óxidos inferiores. Bajo la acción del oxígeno del agua, el hierro se cubre de herrumbre y los óxidos al mínimo se transforman en óxido

(1) Se ha comprobado que la conductibilidad de una mediana incrustación 6-7 milímetros de espesor, es $1/37$ de la del hierro y ocasionaría un aumento del 63-70 % del combustible necesario.

trinas. Igual cosa sucede con los taninos colorantes del campeche, etc., que dan lugar a reacciones complejas y poco definidas debido a su propia naturaleza y a la presión reinante, formando lacas solubles (1) (galatos, digalatos y pirogalatos de calcio y magnesio) con las sales alcalino terrosas del agua.

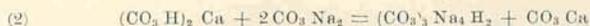
Generalmente se emplean en la proporción de 500 gramos por HP y por mes.

Otros utilizan desincrustantes especiales, que no son más que virutas de castaño, roble o campeche, gelatina y lejías jabonosas, melaza de refinería, etc. La proporción que usa es más o menos de 1 kilo por HP y por mes. También se recurre al carbonato de sodio y su empleo es económico dado que precipitaría cantidades enormes de $\text{CO}_3 \text{Ca}$. (2) Sin embargo debido a la presencia de otras sales como sulfatos y cloruros, (3) deja de ser un desincrustante ideal.

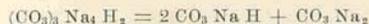
Para las aguas que contienen poco $\text{SO}_4 \text{Ca}$, bastaría 100 gr. de $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ por HP y por mes, y en caso de tener mucho, se agregarían 78 gr. de $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ por cada 100 gr. de sulfato de calcio anhidro.

Silicatos alcalinos. — También se han propuesto esta clase de sales como desincrustantes; el que más se usa es el silicato de sodio.

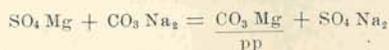
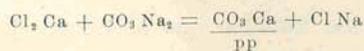
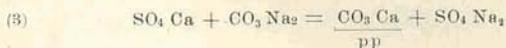
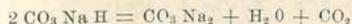
(1) Según H de la Coux, «*L'Eau dans l'Industrie*».

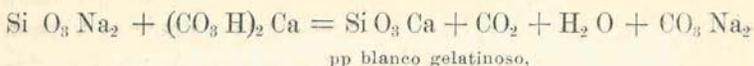


que se descompondría, a su vez, según Kuhlmann



y calentado a la ebullición, se tendría



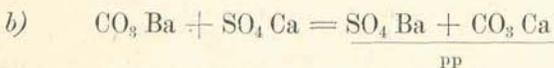
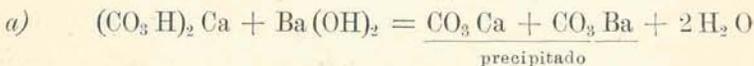


este $\text{CO}_3 \text{ Na}_2$ daría lugar a las reacciones cíclicas que vimos ya.

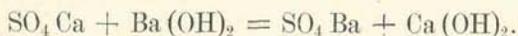
El silicato de sodio en presencia de sulfatos de calcio daría lugar a la formación de $\text{Si O}_3 \text{ Ca}$ y sulfato de sodio soluble, inactivo. Igual cosa acontecería con el sulfato de magnesio, que daría silicato de magnesio y sulfato de sodio. Por consiguiente, si el agua tuviese mucha cantidad de sulfatos se perdería otro tanto de reactivo, por consiguiente convendría establecer rigurosamente la cantidad de silicato de sodio que se debe incorporar.

En general este reactivo da excelentes resultados para la mayoría de las aguas. Se emplea en soluciones de 35°Be y para cualquier tipo de caldera se agregaría 600 gr. de esta solución de silicato de sodio por cada HP y por mes.

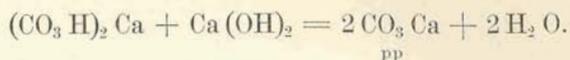
Barita. — También suele emplearse este producto como reactivo desincrustante, obteniendo $\text{CO}_3 \text{ Ca}$ que precipita y $\text{CO}_3 \text{ Ba}$ también poco soluble, sin embargo este reaccionaría lentamente sobre los sulfatos, dando sulfato de bario que precipitaría a su vez.



y además de esta faz que llamaremos secundaria, actúa directamente sobre $\text{SO}_4 \text{ Ca}$



Debemos hacer notar también que el hidrato de calcio puede actuar sobre el bicarbonato de calcio



Con cualquiera de los reactivos preconizados para corregir las aguas en los generadores de vapor nunca se obtendrían resultados completos, sino que una vez obtenidos esos precipitados en condiciones más o menos cuantitativas, es necesario efectuar purgas especiales para sacarlos al exterior de la caldera y que si alejan todo peligro de explosiones ú otros accidentes, siempre lo hacen con detrimento al mayor rinde de la misma.

(Continuad).

Enrique Savino

NOTA SOBRE LAS REACCIONES DE ORDEN CERO (1)

La velocidad de reacción de un proceso químico está dada por la ecuación general:

$$\frac{dx}{dt} = k (a_1 - x)^m (a_2 - x)^n \dots (a_n - x)^p \quad [1]$$

Siendo $a_1; a_2; \dots a_n$ la concentración inicial de las masas activas, poder rotatorio de cada una de ellas, etc., $m; n; \dots p$ el número de moléculas de cada una de ellas que entran en la reacción, x la variación de $a_1, a_2 \dots$ etc., en el tiempo t —.

El orden h de una reacción es igual a la suma del número de moléculas de cada una de las masas activas que entran en reacción, es decir:

$$h = m + n + \dots + p$$

Una reacción de orden 2 sería

$$\frac{dx}{dt} = k (a_1 - x) (a_2 - x)$$

de orden 1:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)$$

y de orden 0:

(1) Publicamos la presente nota para aclarar algunas dudas suscitadas por la Conferencia de Rideal publicada en el número anterior de *Chemia*, pág. 111. — *N. de la D.*

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^0$$

como $(a - x)^0 = 1$

$$\frac{dx}{dt} = k. \quad [2]$$

Ecuación que nos dice que en una reacción de orden 0 la velocidad de reacción es constante. En tiempos iguales se transforman cantidades iguales de substancia.

De la [2] se tiene:

$$\int_0^x dx = k \int_0^t dt$$

$$x = kt.$$

La relación que une x con t es una simple ecuación de 1.^{er} grado que podríamos representar gráficamente.

Sería un segmento de recta, de origen 0, de coordenadas $x = 0, t = 0$ y terminación en A de coordenadas $x = a, t = t_1$, siendo a la concentración, rotación del plano de polarización, etc. inicial.

Además:

$$k = tg \alpha$$

en el caso de una velocidad infinitamente grande se tendrá:

$$\alpha = 90^\circ - \varepsilon.$$

Y en el caso de una velocidad infinitamente pequeña

$$\alpha = 0^\circ + \varepsilon$$

siendo ε una cantidad infinitamente pequeña.

El valor absoluto de k depende de las unidades que se tome para x y además es función de la temperatura.

SECCIÓN BIBLIOGRÁFICA

Dr. Enrique Herrero Ducloux

BIBLIOGRAFIA QUIMICA

Combustibles.

Nuestra situación en lo que a combustible se refiere, ha cambiado radicalmente en la última década: éramos consumidores forzosos, importadores obligados, a merced de las imposiciones y exigencias del extranjero; hoy podemos, sino bastar a nuestras necesidades crecientes, suplir desequilibrios del mercado y abastecer una gran parte de las usinas indígenas, así como las estaciones de ferro-carril y los talleres oficiales.

Este cambio de nuestra situación presta un valor especial a los estudios de combustibles que en el país se hagan, obliga a un contralor más severo de los que todavía se importan e invita a orientar esfuerzos hacia el conocimiento más exacto de los ya estudiados.

Por otra parte, los trabajos que en Europa y Norte América se han hecho en estos últimos años — muchos de los cuales no han terminado todavía — tratando de resolver problemas geológicos o de técnica por el estudio íntimo de los combustibles, ofrecen atractivo indudable al investigador desinteresado y al práctico especialista, por lo cual estimo doblemente útil la divulgación de la bibliografía moderna sobre la materia.

He adoptado como más cómoda, sino como más racional, la clasificación de los combustibles en sólidos, pastosos, líquidos y gaseosos, incluyendo en los primeros los carbones fósiles y productos industriales del mismo estado físico, en los segundos englobo asfaltos y betunes, doy en los terceros lugar a los petróleos y sus derivados, dejando en el último grupo los gases

combustibles propiamente dichos y los líquidos gaseificables, es decir, alimentadores de motores de explosión.

No he creído necesario hacer una enumeración de trabajos argentinos, limitándome a citar particularmente los que poseen un carácter general, porque ellos han sido registrados en forma amplia en dos publicaciones mías que pueden dar al lector curioso cumplida información de los ensayos y estudios realizados desde 1810 hasta 1910 y desde este año hasta 1922, fecha del cincuentenario de la Sociedad Científica Argentina, en ocasión del cual se hizo una de aquéllas, con el título de *Evolución de las Ciencias en la República Argentina. III. Ciencias Químicas.*

Se han agrupado las publicaciones en seis divisiones, cuyos títulos merecen ser explicados siquiera someramente para justificarlos y hacer más fácil la búsqueda ante una cuestión concreta planteada.

Bajo la denominación de *tratados y estudios generales* agrupo los libros y monografías que han encarado el tema con criterio amplio, aunque con carácter diferente, atendiendo en unos casos a las relaciones de los combustibles con la marcha evolutiva de la civilización, en otros a la vinculación de su origen con las teorías geológicas, en otros a sus aplicaciones actuales y en fin en los más, a los métodos analíticos, desde que esta bibliografía está destinada a servir en el curso de química analítica especial que desarrollo.

Con el nombre de estudios sobre la *clasificación, constitución y oxidabilidad de combustibles*, presento memorias y monografías, auxiliares preciosos del analizador, cuando éste no debe realizar un análisis sumario o un ensayo industrial solamente, sino que debe responder a las consultas del geólogo, resolver cuestiones relacionadas con el almacenamiento prolongado de grandes cargamentos, dictaminar respecto de alteraciones que modifican el valor del material o establecer relaciones entre los carbones y las sustancias húmicas del suelo arable.

En los *métodos analíticos* reuno procedimientos de carácter internacional, modos operatorios convencionales para el controlador de laboratorio o la exploración en el campamento e investigaciones especiales como la valoración del azufre en sus distintas formas, que no se encuentran en los tratados clásicos.

Doy una importancia señalada a la determinación del *poder calorífico*, por su propia naturaleza y por haberme preocupado personalmente, siendo para mí un placer poder incluir trabajos que se deben a mis alumnos, de indudable valor y de utilidad innegable. Es este grupo de estudios el que permite apreciar mejor que cualquier otro la evolución de los métodos analíticos aplicados en el país, antes de la introducción de la bomba calorimétrica en los laboratorios y después que los modelos de Mahler - Golaz, Langbein - Kroeker y Heraeus se difundieron entre nosotros.

Parecerá heterogéneo el conjunto de los trabajos reunidos con el título de *asfaltos y petróleos*, porque he dado cabida a memorias que reflejan tendencias nuevas en la obtención de productos que sólo los petróleos podían proporcionar a la industria, critican métodos analíticos clásicos o dan normas para el ensayo de fracciones de destilación de especial importancia. Es aquí donde la bibliografía argentina adquiere un valor extraordinario e insisto sobre la necesidad y conveniencia de consultar los repertorios míos a que ya he hecho referencia.

Y en el último grupo, figuran entre los *combustibles gaseosos*, mezclas destinadas a motores de explosión cuya preparación constituye un problema de interés mundial, y para el cual se han propuesto soluciones más o menos eficaces.

He aquí las fichas o cédulas clasificadas:

NOTA. — Considero oportuno agregar la explicación de algunas abreviaturas empleadas, al indicar las publicaciones periódicas;

- B. S. Ch. F.* . . . Bulletin de la Société Chimique de France.
- C. R.* . . . Comptes Rendus.
- R. G. S.* . . . Revue Générale des Sciences.
- A. S. E. F. Q.* . . . Anales de la Sociedad Española de Física y Química.
- A. S. Q. A.* . . . Anales de la Asociación Química Argentina.

Las demás no exigen aclaración alguna.

* * *

a) Tratados y estudios generales.

- KRAEMER (H.). — Utilisation des forces naturelles en service des peuples. Paris, V^o vol. de la obra L'Univers et l'Humanité, éd. Bong y Cie.
- ARTH (G.) 1897. — Essai et analyse des combustibles. Paris, Recueil des procédés de dosage, 1-83.
- FISCHER (F.) 1902. — Manuel pour l'essai des combustibles. Paris, 1 vol. in. 12, VI + 253 p.
- MAHLER (P.) 1903. — Etudes sur les combustibles solides, liquides et gazeux. Paris, 24 × 16, X + 945 p.
- CARNOT (Adolphe) 1904. — Traité d'analyse des substances minerales, Combustibles, vol. II, 184-263. Paris, 3 vol. 24 × 16; I, 992 p.; II, 821 p.; III, 903 p.
- GHERARDI (doctor Guglielmo) 1906. — Carboni fossili inglesi. Milán, 1 vol. XVI + 586 p. (Contiene una bibliografia interesante sobre la materia, p. 555-559).
- KEILHACK (Konrad) 1908. — Untersuchung von Mineralkohlen. Stuttgart, Lehrbuch der Praktischen Geologie, 741-745.
- MEURICE (Albert) 1911. — Note sur les essais des charbons. Bruxelles, Annales des Mines, XVI (1 foll. 27 p.).
- DAMOUR (E.), CARNOT (J.) y RENGADE (E.) 1912. — Les sources de l'énergie calorifique. Paris, 1 vol. éd. Ch. Béranger.
- VILLAVECCHIA (Vittorio) 1916. — Combustibili. Milán, Trattato di Chimica Analitica Applicata, I, 399-437.
- BONE (William A.) 1918. — Coal and its scientific uses. Londres, 1 vol. in. 8, 491 p. + 11 pl.
- ALVAREZ (Héctor H) 1920. — Combustibles sólidos de la República Argentina. Buenos Aires, Bol. núm. 12, serie D, de la Dirección General de Minas, Geología e Hidrología.
- WITZ (Aimè) 1920. — La Houille, ses succédanés, ses adjuvants. Paris, R. G. S., XXXI, 70-79.
- FOURNIOLS (M.) 1920. — Le chauffage industriel par le charbon pulvérisé. Paris, R. G. S., XXXI, 112-121.

b) Clasificación, constitución y oxidabilidad de combustibles.

- DEMENGE (Emile) 1898. — Combustibles minérales par les rayons X. Paris, R. G. S., IX, 878. (Proced. M. Courriot).

- DELAUNAY (L.) 1910. — Clasificación des combustibles. Paris, La Nature, XXXVIII, 26.
- DESMARETS (M.) 1912. — Caractérisation des combustibles. Paris, R. G. S., XXIII, 495. (Datos de Donath y Bräunlich).
 Ensayos:
 a) Ataques con HNO_3
 b) » con $(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3)$: formación de θ ;

$$\text{liq} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ppdo.} \begin{cases} \nearrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \\ \searrow \text{K(OH)} \end{cases}$$

 c) Fusión con K(OH) o Na(OH)
 I 8' a 200-250°;
 II 4' a 190-200°; coloraciones diferentes.
- SCHUSTER (Julio) 1912. — Zur Mikrostruktur der Kohle. Stuttgart, N. Jahrbuch für Mineralogie. etc., II, 33-42.
- WAHL (A.) y BAGARD 1913. — Etudes sur la constitution de la houille. Paris, B. S. Ch. F., XII, 781. (Utilizando el método metalográfico, atacando con $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Wahl et Leloup estudian las hullas agotando con $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ y fraccionando los extractos. Frazer y Hoffmann, lo hacen con $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).
- VIGNON (Léo) 1914. — Sur les dissolvants de la houille. Paris, B. S. Ch. F., XVI, 540-544. (La $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ permite distinguir las hullas grasas, semigrasas, y secas; las sust. sol. son pp por ácidos; la parte sol. pp. por los ác. es más rica en H que la ins., más pobre en cenizas y da un coke hinchado; las hullas grasas ceden mucho a la quinoleína hirviente).
- GALLARDO (Miguel) 1916. — Acción del HF sobre las substancias minerales y orgánicas del carbón mineral. Madrid, A. S. F. y Q., XIV, 102-126.
- JONES (D. T.) y WHEELER (R. N.) 1917. — Constitution du charbon. (Chem. Soc., CIX, 707-75). Paris, B. S. Ch. F., XXII, 19.

Los autores establecen como conclusiones:

- a) Los carbones son el resultados de descomp. de mat. vegetales por presión y $\theta < 300$;
 b) Se pueden separar en ellas subst. celulósicas y resinoideas;
 c) Las primeras tienen moléculas de estructura furfúrica y dan fenoles;
 d) Las segundas contienen compuestos cuyos radicales alkilos, naftalénicos e hidroaromáticos, no saturados, están ligados a grupos más complejos;

e) Los hidrocarburos existen en los segundos pero las parafinas en pequeña cantidad;

f) La diferencia de carbones y petróleos, es la ausencia de fenoles en éstos en productos bajos de destilación.

WAHL (A.) 1917. — Sur les dissolvants de l'houille. Paris, B. S. Ch. F., XXI, 76-88.

BONE (W. G) y SARJANT (R. J.) 1919. — Recherches sur la chimie de la houille, I. Action de la pyridine sur la substance du charbon. (Royal Society of London, 15, V, 19). Paris, R. G. S. XXX, 460.

Operan con disolvente anhidro y sin O del aire; sobre dos carbones bituminosos típicos el límite de extracción sobrepasa a las materias volátiles obtenidas a 950° C. A presión mayor, en tubos sellados entre 130 y 150° casi $\frac{2}{3}$ de la substancia carbonosa se solubilizan.

Los resultados indican que ni la piridina ni ésta con cloroformo pueden extraer puros los constituyentes resinicos de la hulla y que la piridina resuelve en compuestos más simples los complejos de la substancia *carbón* con la cual tiene gran afinidad.

TIDESWELL (F. C.) y WHEELER (R. V.) 1920. — Etude chimique d'une houille bitumineuse. (Chem. Soc. CXV, 619-636). Paris, B. S. Ch. F. XXVIII, 2.

La hulla estudiada era « Hamstead Colliery » y se distinguieron 4 capas:

	C + H	O + N + S	Cenizas	Humedad	Sol. C ₆ H ₆ N	Ind. I
1 Vitrain						
2 Clarain	↑	↑	↑	↑	↑	
3 Durain						
4 Fusain	↑	↑	↑	↑	↑	

LESING (R.) 1920. — Sur la constitution du charbon. Paris, R. G. S., XXXI, 196.

SCHELLENBERG (A.) 1921. — L'action de l'NO₃H sur le lignite et les ac. humiques. Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 733. (Brennstoff Chemie, II, 384).

La acción de HNO₃ sobre los ac. húmicos no dará cuerpos con caracteres de oxonium según cree Marcusson.

La hulla, el lignito y las subst. húmicas naturales poseen una estructura aromática.

BONE (W. A.) 1921. — Recherches sur les charbons bruns et les lignites Paris, R. G. S., XXXII, 320. I Amelioration de leur valeur calorifique par traitement thermique audessous de 400°.

- | | | |
|----------|---|---------------------------------------|
| Lignitos | { | 1. Carbones pardos leñosos o fibrosos |
| | | 2. » » amorfos o terrosos |
| | | 3. Lignitos comunes o pardos |
| | | 4. » negros |

Su H_2O es 10-50 %, al aire se desintegran, no sirven para coque y secos y sin cenizas tienen .

$$C < 70 \%$$

$$O < 20 \%$$

Calentándolos comienza a 130° una transformación que sigue hasta que no se producen hidrocarburos condensables.

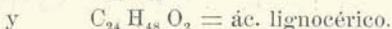
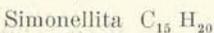
FISCHER (Fr.) y SCHRADER (H.) 1921. — Sur la formation et la structure chimique de la houille. (Brennstoff Chemie, II, 37-45). Paris, B. S. Ch. F., XXX, 880-882.

Conclusiones;

1. Celulosa y lignina, constitución diferente fundamentalmente;
2. Celulosa + ϕ \rightarrow $CO_2 + H_2O$ al formarse la turba;
3. En turbas antiguas la lignina domina con grupos metoxilo y acetilo;
4. Los metoxilos disminuyen en el lignito y desaparecen en la hulla; la lignina neutra por saponificación del grupo acetilo da cuerpos análogos a los fenoles, dominando el ácido húmico.
5. Por oxidación o deshidratación este daría la humina, etc.

CIUSA (R.) y GALIZZI (G.) 1921. — Recherches sur les constituants des lignites. (Gazz. Chim. Ital., LI, 55-60). Paris, B. S. Ch. F., XXX, 744.

Extracción de carburos de fórmula definida



CALCAGNI (C.) 1922. — Une nouvelle hypothèse sur l'origine des combustibles naturels. (Gazz. Chim. Ital., LII, 87). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 1233.

Procederían de carburos simples condensados que se formaron al comenzar el enfriamiento de la nebulosa terrestre.

- FLORENTIN (Daniel) 1922. — Les progrès récents dans la chimie du carbone et de la houille. Paris, B. S. Ch. F., XXXI, 721-749. (Bibliografía muy completa).
- FISCHER (F.) y SCHRADER (H.) 1922. — Contributions nouvelles a l'étude de la formation et de la structure chimique du charbon. Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 1021-1023.
- DRAKELEY (Fl. J.) 1922. — La composition élémentaire des charbons anglais. (Chem. Soc., CXXI, 221). Paris B. S. Ch. F., XXXII, 967.
- BONE (W. A.) 1922. — Recherches sur la chimie du carbone. II. des constituants résiniques et les propriétés cokéfiantes des charbons. Paris, R. G. S., XXXIII, 256.
La extracción de resinas no influye en las propiedades; da una resina de carbonos bituminosos del grupo resenes de Tschirch $C_{31}H_{32}O_3$.
Piridina + cloroformo \rightarrow resinas y « subst. húmicas ».
- PEARSON (A.) 1923. — Quelques nouveaux dérivés du charbon bitumineux (J. Soc. Chim. Ind., XLII, 68). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 1018.
- TIDESWELL (F. V.) y WHEELER (R. V.) 1923. — Sur la dopplérite. Etudes sur la composition de charbon. (Chem. Soc., CXXI, 2345; 1923). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 850.
- DONATH (Ed.) y LISSNER (A.) 1923. — Sur la question de l'origine des charbons. (Brennstoff Chemie, III, 231. Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 33.
- PIETRE (M. E.) 1923. — Relations chimiques entre les matières humiques et la houille: Paris, C. R., CLXXVII, 486.
Hulla + piridina \rightarrow subst. vecina de humus poco azoado o turba.
- STRACHE (H.) 1923. — Definition du terme « charbon » en général et des termes « tourbe », « lignite », « charbon de terre » et « anthracite ». (Brennstoff Chemie, III, 33, 1922). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 654.
- POCH (Pelayo) 1923. — Estudios acerca del carbono. Madrid, A. S. F. y Q., XXI, 291-304.
Valores de combustión.
- | | |
|--------------|-------------|
| C de CO | 7973 — 7992 |
| — carborafin | 8103 — 8048 |
| — CN | 8060 — 8021 |
- CHARPY (G.) et GODCHOT 1917. — Sur l'oxydation des houilles. Paris, R. G. S., XXVIII, 30. (Nota presentada a la Acad. de Sciences, (11, XII, 916) con las conclusiones;

- a) El peso perdido en 3 h. a 100° es igual a la pérdida en el vacío, es decir, corresponde a humedad;
- b) El aumento de peso a 100° por oxidación prolongada va de 3 a 5 % del peso inicial;
- c) La disminución del P. C. por oxidación varía de 3-13 %;
- d) Las cenizas y materias volátiles no se modifican por oxidación,

MAHLER (P.) 1917. — Sur la teneur en N des houilles oxydées, Paris, C. R., Séance 5. XI. 917.

Bajo la acción del aire la oxidación y deshidratación le hacen perder mat. org. y por tanto N.

En hullas muy alteradas puede aparecer un aumento de N llegando a riquezas comparables a las materias úmicas de origen vegetal.

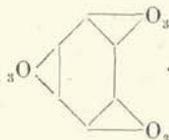
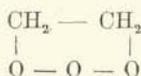
[.] 1917. — Les méthodes d'emmagasinage des charbons. Paris, R. G. S., XXIX, 163-163.

A. P. Bruigum ha demostrado que en el calentamiento espontáneo del carbón actúa más que otra la humina y el ácido húmico.

La humina queda como residuo extrayendo con bencina (betún) y con soda (ác. húmico); es celulosa poco transformada.

El ácido húmico absorbe O₃ y da ozónidos que por la humedad dan CO₂ y calor.

Recordamos que los explosivos más poderosos son ozónidos también



TIDESWELL (F. V.) y WHEELER (R. V.) 1920. — L'oxydation de la houille. (Chem. Soc., CXV, 896-902). Paris, B. S. Ch. F., XXVIII, 70.

TIDESWELL (F. V.) y WHEELER (R. V.) 1920. — L'oxydation des constituants des charbon bitumineux. (Chem. Soc., CXVII, 794-801). Paris, B. S. Ch. F., XXVIII, 854.

El vitrain y el clarain se oxidan más que el durain.

Pero no puede atribuirse a la abundancia de los primeros la susceptibilidad de inflamarse las hullas.

Muchos mineros dicen que la abundancia en fusain pro-

voca la inflamabilidad, pero las experiencias de laboratorio no confirman estas ideas.

El fusain absorbe en frio O más fácilmente lo que provoca un calentamiento del vitrain rico en substancias inflamables.

GODCHOT (Marcel) 1920. — Sur l'oxydation des houilles. Paris, B. S. Ch. F., XXVII, 735-737.

Es muy difícil admitir que la oxidación de las hullas provenga de una acción microbiana, con bacterias preexistentes porque la piridina las hubiese destruido al hacer los extractos.

La oxidación es fenómeno complejo.

GODCHOT (M.) 1920. — Sur l'oxidation des houilles. Paris, R. G. S., XXXI 352.

Estudia la oxidación en hulla bruta, extracto de piridina y residuo de ésta.

La piridina separa dos fracciones, de las cuales una actuaría como transportador de O respecto de la otra.

CHARPY (G.) y DECORPS (G.) 1921. — Sur la détermination du degré d'oxydation des charbons. Paris, R. G. S., XXXII, 691.

Observan el proceso de oxidación a baja temperatura comprobando que puede ser tan profunda como para transformar todo el carbón en subst. húmica sol. en soda.

CHARPY (G.) y DECORPS (G.) 1921. — Sur la détermination du degré d'oxydation des charbons. Paris, C. R., CLXXIII, 807.

Este indice por Kg. de carbón es cantidad de O necesario para oxidar en sol. ác. la mat. org. sol. en (HO) Na $\frac{1}{2}$ por 2 h. a 100°.

Indice < 2 para carbones que dan coke resistente.

La acción prolongada del aire aumenta el indice que en condiciones normales será $\leq 5-6$.

Por θ 150° y 2000 h. el indice se hace 860 y el carbón es totalmente soluble en Na(OH) $\frac{1}{2}$.

FLORENTIN (Daniel) 1922. — Sur l'oxydation chromique des différentes variétés de carbone et de houilles. Paris, B. S. Ch. F., XXXI, 1068-1072.

c) Métodos analíticos.

MARCHAL (Jos.) 1913. — Nouvel appareil pour l'analyse de tous les charbons ou combustibles au point de vue de leur sous-produits. Paris, Les Nouveautés Chimiques, 184-197.

CHARPY (G.) y GODCHOT (M.) 1918. — Sur les conditions de formation du coke. (C. R., CLXIV, 906, 1917). Paris, B. S. Ch. F., XXIII, 48.

(Aconsejan determinar condiciones térmicas óptimas para obtener coke en cada caso, probándolo a la compresión en máquina apropiada).

SINKINSON (E.) 1920. — Quelques observations relatives a l'action de la houille sur une plaque photographique. (Chem. Soc., t. 117, p. 165-170). Paris, B. S. Ch. F., XXVIII, 493.

KOLTHOFF (J. M.) 1921. — Estimation du pouvoir absorbant du charbon de bois. (Pharm. Weekblad, LVII, 639-656). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 406.

Regla de Freundlich acepta igual poder de absorción. Medidas exactas muestran:

C de sangre > C vegetal = C medicinal > bactanato > norita. Las subst. más apropiadas son I, Hg Cl₂, Hg Cy₂, Cu SO₄.

BONE (W. G.) y SILVEL (L.) 1921. — Une nouvelle méthode de détermination des matières volatiles données per le charbon à diverses températures. (Chem. Soc., CXIX, 1145-1152). Paris, B. S. Ch. F., XXX, 1612.

En horno eléctrico carbón pulverizado, en tubo de cuarzo, eliminado el aire durante el calentamiento.

MARCHAND (Henri) 1922. — Une installation pour la distillation de la houille à basse température. Paris, R. G. S., XXXIII, 387-389.

MARINOT (G.) 1922. — Dosage de l'eau dans les combustibles. (Ann. chim. an. et chim. appliq., IV, 7). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 968.

WEDGWOOD (G.) y HODSMANN (G.) 1923. — Note sur la détermination des matières volatiles dans les combustibles. (J. Soc. Chem. Ind. XLI, 372). Paris, B. S. Ch. F., XXXI, 963.

Aconsejan:

Crisoles de « monel metal »

» acero dulce tratado con polvo de Al

» » en vaso de hierro lleno de Al.

ZCHETMAYR (A.) 1911. — S en piritas y sulfatos. Zeit. f. angew. Chem., XXIII, 1859-1860. Paris, B. S. Ch. F., IX-X, 48. (Sust.

$0.5 + Fe \text{ red. } Ig + 0r + HCl + I \frac{N}{10}$; es método de

Gröger 1881).

ANELLI (G.) 1912. S por método de Carius. Paris, B. S. Ch. F., XI-XII, 127. (A 189-200° da más de 100 % de S; se agrega al HNO_3 , Ba $(\text{NO}_3)_2$).

WARMIS (Th.) 1912. — C, 1g + Cu O, 2g + Na_2CO_3 , 1g. Paris, R. G. S. XXIII, 419-420.

WIBANT (J. P.) y STOFFEL (A.) 1919. — Recherches sur le soufre minéral et organique de la houille et des transformations pendant la fabrication du coke. Paris, B. S. Ch. F., XXV, 394-395.

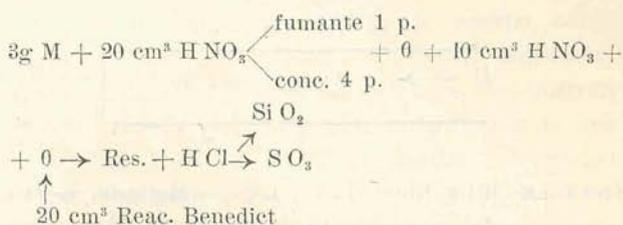
SINNAT (F. S.) y GROUNDS (A.) 1920. — Une nouvelle caractéristique du charbon: la courbe d'agglutination. Paris, R. G. S., XXXI 327-328. (Soc. Angl. de Ch. Industrielle, 6, II, 920).

Utilizando carbón de electrodos pulverizado como materia inerte para mezclar a los carbonos ensayados, los autores construyen curvas estableciendo las cantidades de subst. inerte de distintos grados de fineza que un carbón puede retener dando un coke coherente.

KRIEBLE (V. K.) y MANGUNE (A. W.) 1920. — Le dosage des sulfates dans un électrolyte concentré et la détermination du S dans les aliments. (Am. Chem. Soc., XLI, 1317-1328). Paris B. S. Ch. F., XXVIII, 256.

2-3g. M en crisol Ni de 100 cm^3 + 2-3 cm^3 H_2O + + 5g CO_3Na_2 + 20g Na_2O_2 en peq. porciones, mezclando y la masa + θ + $\theta f \rightarrow$ Res. + H_2O + $\text{HCl} \rightarrow \text{SO}_3$.

HALVERSON (J. O.) 1920. — Méthode Benedict modifié pour le dosage du S dans les matières alimentaires et dans les matières fécales. (Am. Chem. Soc., XLI, 1494-1503). Paris, B. S. Ch. F. XXVIII, 160.



React. Benedict:

$(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ 200
 ClO_3K 50
 $\text{H}_2\text{O a}$ 1000.

GADAIS (L.) 1921. — Dosage du S dans les pyrites. (Ann. Chim. Anal. et chim. appl., (2), III, 330). Paris, B. S. Ch. F., 580.

Estudio del método de Lunge.

LANT (R.) y LANT-EKL (E.) 1921. — La détermination de S dans le charbon. (Brennstoff Chem., II, 330). Paris, B. S. Ch. F., XXXII 774.

CHARPY (G.) y DURAND (J.) 1921. — Sur le point de fusion de la houille. Paris, R. G. S., XXXII, 60.

La hulla moldeada en cilindros es calentada en tubos sellados bajo presión de H seco y se observa una verdadera fusión.

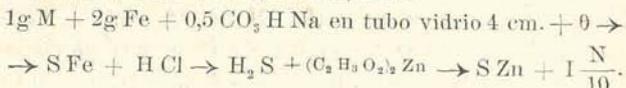
El punto ha variado desde 395-550° en un carbón de Montrabert y otro Americano. La antracita de Mure no funde.

Es pues una característica como la θ de cokefacción.

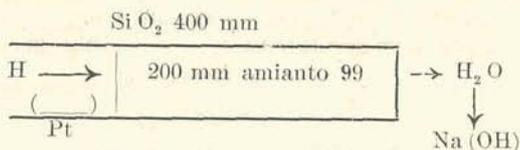
DONATH (E.) 1922. — Le soufre du charbon. (Brennstoff Chemie, III, 120). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 1854. (Carbón de Carpano (Istria) 9 % S total 7.9 % orgánico).

[.] 1922. — (S en distintas formas). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 195.

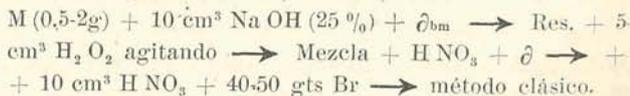
LOSANA (L.) 1922. — Détermination du S. (Giorn. ch. ind. appl., IV 204). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 1850.



MEULEN (H.) 1922. — Une nouvelle méthode de dosage du S dans les composés organiques et dans quelques produits techniques; le pétrole, la houille, le gaz d'éclairage et le caoutchouc. Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 1353.



STOCKOLM (M.) y KOCH (F. C.) 1923. — Méthode de dosage du S total dans les matières biologiques. (Ann. chem. Soc., XLV, 1953). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 2033.



(Continuará)

SECCIÓN PRÁCTICA DE LABORATORIO

Juan Raúl Hostein

SOBRE EL SULFURO DE ETILO DICLORADO

Es interesante el estudio de este compuesto por ser una de las substancias utilizadas durante la pasada Guerra y que pone de manifiesto los inmensos recursos de la química en los modernos métodos de combate como lo es el empleo los « gases tóxicos ».

Las propiedades fisiológicas, manifestadas por una toxicidad muy elevada como las de ser vesicante, lacrimógeno y sofocante, exigió una gran prudencia en su preparación como también en su conservación, siendo necesario trabajar con grandes cuidados pues sus vapores se hacen sentir inmediatamente por mínima que sea la cantidad existente en la atmósfera.

El sulfuro de etilo diclorado fué señalado por primera vez por Guthrie en 1860, pero fué debido a sus estudios, que Víctor Meyer, dió en 1884 una descripción de este cuerpo, como también su modo de obtención distinto al de su antecesor. Los estudios fisiológicos realizados en Francia demuestran que este compuesto siendo por lo demás muy tóxico lo era mucho menos que el HCN y SOCl_2 empleado en mezclas con Cl^3As , Cl^4Sn etc., pero gozando en cambio de una propiedad difícil de proteger, como la de ser vesicante en alto grado, pues pasando sus vapores por las ropas, zapatos, etc., atacan la epidermis produciendo en la piel pruritos o manifestaciones cutáneas más profundas, como ser flictenas pudiendo actuar sobre las mucosas bucales y respiratorias provocando llagas más o menos intensas que acarrear hemorragias y terminan con la muerte del individuo.

Bajo el punto de vista moral este gas causó en la Guerra 1914-18, perturbaciones de desmoralización entre los combatientes, pues los terrenos bombardeados con obuses cargados de « Iperita » o « Mustard Gas » así llamado por los soldados, se impregnaban de tal modo que hacía insoportable la vida en dichas regiones, causando la consiguiente alarma entre la tropa por causas fáciles de comprender; siendo necesario entonces instruir los hombres para evitar esta desmoralización objeto de una propaganda muy activa por parte de los contrarios; los terrenos en estas condiciones eran desinfectados con soluciones de MnO^4K o $(ClO)^2Ca$ por hombres protegidos con trajes embebidos en aceite de lino y caretas contra gases tóxicos por medio de aparatos pulverizadores semejantes a los usados en agricultura.

Victor Meyer describía a esta substancia diciendo que su acción vesicante era selectiva, es decir, que actuaba sobre la piel de ciertos sujetos y en otros no; tal afirmación después de cuidadosos ensayos fué descartada.

En la preparación del sulfuro de etilo diclorado que efectuamos en el laboratorio hemos seguido los dos métodos antedichos es decir aplicando la reacción de Guthrie modificada como veremos al tratar de esta operación y el método alemán o de Víctor Meyer.

1^{er} MÉTODO: POR ABSORCIÓN DEL ETILENO.

Los estudios de los químicos franceses M. Job en colaboración con M. Goissedet y Guinot por una parte y M. Bertrand por otra llegaron a la conclusión en el año 1917 de la posibilidad de preparar el sulfuro de etilo diclorado por burbujeo del etileno en el cloruro de azufre; la fabricación industrial dió todo el resultado deseado con el mayor éxito.

El profesor Pope en Inglaterra y Gomberg en Estados Unidos llegaron un poco más tarde a resultados análogos.

Dividiremos este método de preparación en dos partes:

- a) *Preparación catalítica del etileno.*
- b) *Absorción del etileno por el cloruro de azufre.*

a) PREPARACIÓN CATALÍTICA DEL ETILENO.

La preparación catalítica del etileno se basa en la deshidratación del alcohol etílico por medio de una substancia catalizadora deshidratante, siendo innumerables dichas substancias con una actividad más o menos variables según sean estas.

Los diversos catalizadores estudiados por Ipatiew, Grigorieff, Senderens, Sabatier y Mailhe y sobre todo por los trabajos de estos dos últimos demuestran como los óxidos metálicos (alúmina Al^2O^3 , torina ThO^2 , óxido azul de tungsteno Tu^2O^5 , etc.) sílice, piedra pómez, $(SO^4)^3Al^2$ etc. tienen una actividad catalizante puesta en evidencia por los tres primeros óxidos.

Los catalizadores usados en varias operaciones fueron el $(SO^4)^3Al^2$ y la Al^2O^3 con espléndido resultado pues en una hora de trabajo continuo hemos podido recoger en el gasómetro unos 50 litros de etileno impurificado por un 2 % de hidrógeno, cantidad despreciable.

Los ThO^2 y Tu^2O^5 son mejores pues al cabo de hacer pasar los vapores de alcohol, su acción catalítica disminuye pues se cubren de alquitranes y otras impurezas, así como también se aglomeran por el agua de deshidratación, pero su actividad renace inmediatamente con solo calentarlos al rojo en una cápsula, fenómeno este que no ocurre con las otras substancias que ya son consideradas inservibles por no dar el gas en buenas condiciones; pero para las operaciones del laboratorio no es un gran inconveniente por las pequeñas cantidades de etileno necesarias.

La alúmina empleada la hemos obtenido precipitando con NH^3 una solución de $(NO_3)_3Al$, y calcinando a 300° el precipitado previamente lavado. El $(SO^4)^3Al^2$ como catalizador es necesario desecarlo al rojo en cápsula de hierro y obtenerlo en polvo muy fino.

Es útil tener en cuenta que el estado físico del catalizador influye también sobre la actividad de deshidratación, como también la temperatura a que están sometidas las substancias.

El *modus operandi* es el siguiente:

En un balón de destilación con tubo lateral se coloca alcohol etílico puro de 95°, y para que el funcionamiento del aparato sea continuo se tapa el balón con un tapón de caucho atravesado por el tubo de una probeta de decantación llenándose esta con alcohol para suplir al consumo, dejando caer el líquido en pequeñas porciones en el momento conveniente; el balón se calienta mediante un b. m. lo suficiente como para hacer hervir el alcohol.

Al tubo lateral del balón se le hace seguir un tubo largo de vidrio poco fusible de un metro el cual contiene la substancia catalizadora, colocando a este en un horno de combustión reposando sobre cartón de amianto para evitar rotura. De este tubo mediante un tapón horadado se hace seguir al etileno ya sea a un gasómetro o a los aparatos que se tengan en uso.

Al tubo catalizador debe prestársele mucha atención pues se tiene que operar a elevada temperatura, esta temperatura oscila en general para todos los catalizadores entre 300° y 400° por lo cual se coloca horizontalmente al lado de este un termómetro de 500° cuya cubeta esté protegida por amianto. Las temperaturas más convenientes para los catalizadores que he empleado son:

300° - 350° para la alúmina

400° para el sulfato de aluminio

obteniendo a dichas temperaturas el máximo de rendimiento; la elevación de estos puntos es un error.

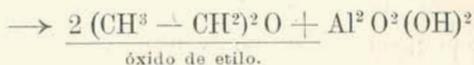
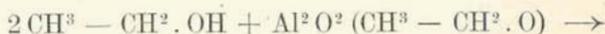
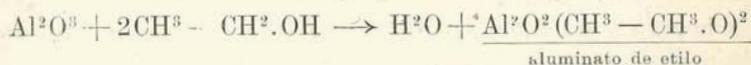
La operación se comienza calentando gradualmente hasta la temperatura deseada el tubo catalizador y entonces recién se principia por hacer pasar los vapores de alcohol.

Procediendo así se logra obtener con cierta práctica grandes cantidades de etileno en muy corto tiempo y en buenas condiciones de pureza, perfectamente realizadas en el laboratorio por su sencillez.

El almacenamiento del etileno en un gasómetro es más conveniente para los fines de esta operación pues así es

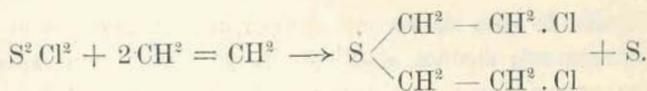
posible medir la cantidad de gas consumido regularizando con facilidad su velocidad mediante una llave a tornillo.

La deshidratación está fundada en la formación de un aluminato de etilo, para el caso de emplear alúmina; la interpretación de la reacción por Gladstone y Tribe, es:

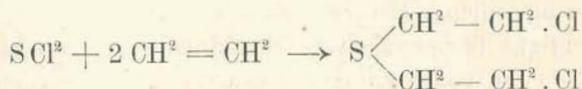


b) ABSORCIÓN DEL ETILENO POR EL CLORURO DE AZUFRE.

Al aparato usado para fijar el etileno consiste en un tubo de absorción de gases de Will y Warrentrap o Geissler en cual se coloca unos 20 gr. de monocloruro o bicloruro de azufre que responden a las fórmulas S^2Cl^2 ó SCl^2 ; en el primer caso habrá depósito de azufre de acuerdo con la reacción que sigue:



o bien



La suspensión del bicloruro en el seno de tetracloruro de carbono es conveniente en el segundo caso.

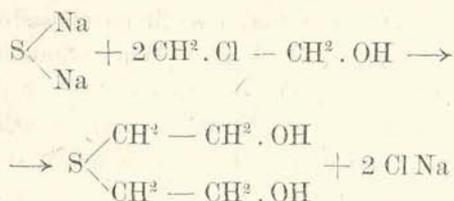
Este tubo se coloca en b. m. a 30-35° enfriando si hay elevación de este punto; haciendo continuar por un tubo de

vidrio el desprendimiento de los vapores y para efecto de neutralizarlos se le hace burbujear en una solución de $(\text{ClO})^2 \text{Ca}$ ó $\text{MnO}^4 \text{K}$.

Se hace pasar de unos 120 a 150 lts. de gas etileno a presión, cesando la operación cuando se note un aumento de peso de dicho tubo por previa pesada; el producto obtenido es impuro y es difícil de destilar. Esta operación se efectúa bajo vitrina con las precauciones consiguientes.

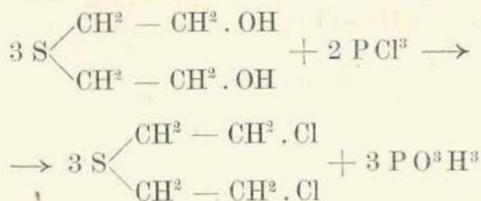
2.º MÉTODO DE VICTOR MEYER.

Este método tiene la ventaja de dar un producto puro pero es más costoso que el anterior; para esto se coloca en un balón con refrigerante a reflujo 160 gr. de monoclorhidrina del glicol y una solución concentrada de sulfuro de sodio que se obtiene disolviendo 70 gr. de este producto en la cantidad mínima de agua, y calentando el balón a b. m. durante dos horas. La reacción que se produce es esta:

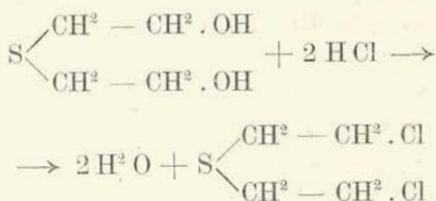


Después de esta operación se evapora el residuo, al cual se lo trata con alcohol absoluto en un balón con tapón de caucho, varias veces para separar el ClNa formado y se calienta nuevamente para expulsar todo el alcohol; se obtiene un resto amarillento siruposo.

Se continúa la operación colocando en el mismo balón 90 gr. de $\text{Cl}^3 \text{P}$ en pequeñas cantidades y calentando suavemente hasta que se consuma la reacción, trabajando en esta parte con mucho cuidado, bajo vitrina etc.; una vez frío se vierte sobre hielo separándose el sulfuro de etilo diclorado el cual se destila recogiendo lo que pasa entre 215° y 220° para obtener un producto exento de impurezas. La reacción es:



se puede sustituir el $\text{Cl}^3 \text{P}$ por ClH concentrado de acuerdo con la reacción:

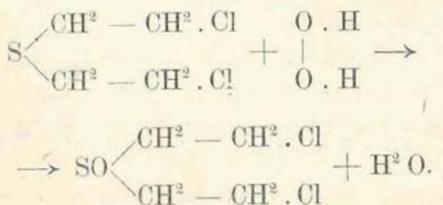


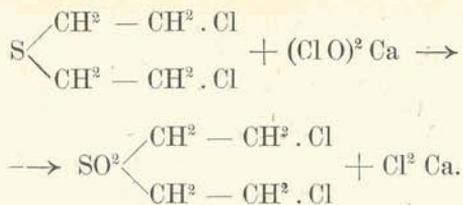
siguiendo como se dijo anteriormente.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

El sulfuro de etilo diclorado es un líquido amarillo. aceitoso D., 1,72, P. E. 217°-219°, descomponible por el calor.

Insoluble en agua, soluble en los disolventes usuales, alcohol, eter, sulfuro de carbono etc., saponificable con los alcalis. Se transforma con los oxidantes $(\text{ClO})^2 \text{Ca}$, $\text{H}^2 \text{O}^2$, O^3 , $\text{Mn O}^4 \text{K}$ etc. en compuesto de propiedades fisiológicas inofensivas para los seres humanos:





Propiedad que se aprovechó para neutralizar los efectos tóxicos de este producto. Con los halógenos forma productos de sustitución originando una familia numerosa de compuestos con propiedades más o menos variadas.

BIBLIOGRAFÍA.

- La Chimie et la Guerre*, CH. MOUREU.
La Catalyse en Chimie Organique, PAUL SABATIER.
Química Org., últ. Ed. TOMO I, MOLINARI.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1884 - 85, V. MEYER.
Chemical Abstracts, 1919 - 21, GOMBERG.
Journal of the Chemical Society, 1919 - 20, POPE.
Bulletin de la Société Chimique de France, 1919 - 21, BERIRAND, DELEPINE, etc.