



QUÍMICA



ÓRGANO DE LA "ASOCIACIÓN NACIONAL DE QUÍMICOS"

SUMARIO

Un reactivo de extraordinaria sensibilidad para el ión Calcio, por *Teófilo Gaspar Arnal*, pág. 183. La enseñanza de la Química Técnica en las Facultades de Ciencias en España, por el *Dr. D. Ramiro Suárez*, pág. 197.—Unión Internacional de Química pura y aplicada, pág. 200.—Acta de la Junta general extraordinaria, pág. 203.—Junta general correspondiente al mes de Mayo de 1923, pág. 204.—Noticias, pág. 205.—Extractos de Revistas: Química-física, pág. 206.—Química inorgánica, pág. 207.—Química orgánica, pág. 208.—Química analítica, pág. 214.—Química vegetal, página 219.—Química médica, pág. 219.—Cotizaciones de productos pág. 220 Patentes relativas a Química Industrial, pág. 222.

Un reactivo de extraordinaria sensibilidad para el ión Calcio

Procedimiento cuantitativo, volumétrico, para determinar los iones Calcio y Ferrocianhídrico (1).

POR

TEÓFILO GASPARNAL

Mi orientación primordial en la industria, ha sido en fábricas de cementos, donde, como es sabido, se precisa una inspección constante del curso de fabricación y un conocimiento lo más exacto posible de los productos fabricados, principalmente de su contenido en cal, en valor absoluto y relativo, por la influencia que ejerce sobre la resistencia de cemento y el perjuicio que representa un exceso de la misma para la estabilidad de volumen.

Encontrar un procedimiento rápido, que pudiera sustituir con ventaja a los métodos clásicos de análisis, fué lo que con este trabajo he intentado.

Rápidamente, vamos a hacer una reseña de los procedimientos que hasta hoy, suelen utilizarse para determinar cuantitativamente, el calcio.

(1) Este trabajo que se inserta en QUÍMICA, se ha extractado de la Memoria, que para aspirar al grado de Doctor, he presentado a la Facultad de Ciencias de Madrid.

(2) Debido a la violencia de la reacción $S O_4 H_2 + Ca O = SO_4 Ca + H_2 O$, que aminorada subsiste, aunque la reacción sea entre $S O_4 H_2$ y $Ca (O H)_2$.

1.º *Por medio del oxalato amónico.*—El precipitado de oxalato cálcico (no creemos necesario detallar su formación) rara vez se deseca y pesa: o se deseca calcina y pesa al estado de óxido, o tratado por $\text{SO}^4 \text{H}^2$, se deja en libertad el ácido oxálico que se valora con permanganato. Al estado de óxido (aun siendo bastante buen procedimiento) he de objetar la dificultad de evitar se carbonate, debido principalmente alanhídrido carbónico atmosférico.

El segundo método, que he seguido casi siempre en la industria, peca de ser un tanto largo y del inconveniente de la acción reductora del papel de filtro en que se recoge el oxalato cálcico, y junto con el cual se valora el ácido oxálico, aun cuando el permanganato potásico se valore partiendo de carbonato cálcico de riqueza conocida, transformándole en cloruro, y operando en condiciones idénticas. Sin embargo, este procedimiento se ha generalizado mucho.

2.º *Precipitación al estado de sulfato cálcico.*—Este método gravimétrico suele utilizarse muchas veces como comprobante de los de valoración al estado de óxido o carbonato. La dificultad del ataque (2) (en el caso de óxido) no es la única. Se ha preconizado la valoración al estado de sulfato, en el caso de sales cálcicas de ácidos orgánicos (Treadwel). De todos modos, cualquiera que sea el procedimiento para llevar a cabo esta gravimetría, no se ven las ventajas que pueda reportar su empleo, aunque yo opino que de la insolubilización del sulfato cálcico por el alcohol, no se ha sacado todo el partido posible.

A propósito de la calcinación del sulfato cálcico, y precisamente a causa de ser aplicable a la obtención del óxido y en el procedimiento del carbonato, hemos de decir algo más. Sostienen unos que el sulfato cálcico se disocia en anhídrido sulfúrico y óxido cálcico. (Treadwel); otros dicen que calentando el sulfato cálcico durante algún tiempo, al rojo oscuro, no se observa pérdida de peso, pero a más altas temperaturas (la del soplete) hay pérdidas apreciables. En ello deben influir las condiciones en que se opera.

Algunas observaciones hemos podido hacer en los hornos verticales de cemento, donde a pesar de alcanzarse temperaturas próximas a 1.500° la disociación del sulfato cálcico es relativamente escasa. Es un caso análogo al de la descomposición del carbonato cálcico por el calor (o el fenómeno inverso de la formación del carbonato a partir del óxido y el anhídrido carbónico), donde en virtud de fenómenos de reversibilidad y a la posible formación de disoluciones sólidas más o menos complejas, no se llega nunca a que la reacción sea completa o por lo menos se aminoran las velocidades de reacción, siempre que el CO_2 Ca se haya sometido a la acción intensa y prolongada del fuego (1).

(1) Trabajos de M. M. Pierre Jolibois et Bouvier (C. R. 9 Mayo 1921-p. 1182).

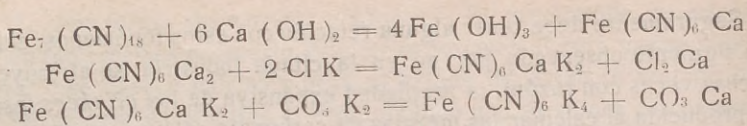
Seguramente debe tener alguna relación con estos fenómenos, el hecho siguiente observado por mí en la citada industria: se atribuye (y muchas veces con razón), la propiedad expansiva de los *clinkers* (escoria producida al calcinar las mezclas de carbonato cálcico y arcilla) a un exceso de cal libre. Si esta fuera la causa, la consecuencia sería que, hidratada la cal, la expansión debía desaparecer; y aunque en último término así suceda, las cosas no ocurren tan sencillamente. Todos los *clinkers* se riegan con agua, al salir de los hornos, en cantidad más que suficiente para extinguir la cal libre y ensayando en los días consecutivos, se observa que el cemento sigue expansivo hasta pasados algunos meses; es decir, que la cal no se hidrata, ni se carbonata con igual velocidad en aquellas condiciones que en las ordinarias.

3.º *Determinación del calcio al estado de carbonato.*—La reacción entre el cloruro cálcico y el carbonato amónico, en presencia del amoníaco es bastante reversible y presenta dificultades que han motivado no se utilice corrientemente este método como cuantitativo.

Todo lo expuesto, es un resumen de lo conocido hasta ahora, acerca de la determinación cuantitativa del calcio. Sin embargo, debía aspirarse a encontrar otro procedimiento que uniera a la exactitud suficiente, la brevedad en la manipulación; condiciones ambas demandadas por aquellas industrias, en que, como la del cemento, requieren se realice diariamente un número considerable de análisis.

Muchas veces he intentado sacar partido de algunas reacciones del ión calcio, sin llegar a satisfacerme ninguna de las que ensayaba. Sin embargo había una expuesta por el Dr. Piñerúa en su cátedra de Análisis química especial, que me llamaba extraordinariamente la atención. Me refiero a la precipitación de una disolución de cloruro cálcico por el ferrocianuro potásico en presencia de una disolución saturada de cloruro amónico; el precipitado era blanco y de aspecto coloide, y correspondía al ferrocianuro cálcico amónico (Konning); esta reacción ya la describía H. Rose en 1859.

En la biografía que al tratar de la obtención del ferrocianuro potásico hacen algunos autores, se habla del ferrocianuro cálcico potásico, como producto intermedio y en la somera descripción que de él hacen, lo presentan como un cuerpo blanco o blanco amarillento y que es poco soluble en agua. El procedimiento seguido para la obtención del ferrocianuro potásico a partir de la mezcla Lamming, después de agotada en la depuración del gas del alumbrado, lo sintetizan, entre otras, con las siguientes reacciones.



* * *

Precipitación del ión calcio a los estados de ferrocianuro cálcico y de ferrocianuro cálcico amónico.— Al tratar una disolución de sal cálcica por el ferrocianuro potásico no observé precipitado alguno (sin duda la concentración de los reactivos no era lo suficiente, para que se formase el precipitado). En cambio, (después de haberme preparado una disolución saturada de cloruro amónico), hice la reacción de sal cálcica más cloruro amónico (sol. saturada) más ferrocianuro potásico, y obtuve un precipitado abundante de ferrocianuro cálcico amónico; herví y filtré (a temperatura ordinaria el líquido pasaba turbio por papel de filtro ordinario). El líquido filtrado tratado por el oxalato amónico dió un precipitado abundante por lo que quedó demostrado que la precipitación efectuada no había sido cuantitativa. Lo filtrado que estaba completamente claro empezó a enturbiarse ligeramente, por lo que volví a hervir y luego a filtrar, recogiendo sobre el filtro un cuerpo azulado. El líquido filtrado volvió a enturbiarse y repetí la operación, diluyendo antes de hervir y nuevamente al filtrar recogí precipitado, esta vez, de azul más intenso. Me encontraba en presencia de los complejos indicados por Moissan cuyo desdoblamiento ha sido objeto de varios estudios. Finalmente, evaporé a sequedad, disolví en agua, filtré, y en el líquido filtrado investigué la presencia del calcio, siendo el resultado positivo. A pesar de las precipitaciones parciales habidas, el calcio no se precipitaba cuantitativamente.

Ensayé dicha reacción del ferrocianuro potásico y de cloruro amónico, con el cloruro de estroncio, y el cloruro bárico, con resultado afirmativo, aunque al parecer, mucho menos intenso que con el cloruro cálcico.

También hice la reacción con el cloruro magnésico. Fué positiva pero más lenta.

Por último, hice la reacción solamente con el ferrocianuro potásico y el cloruro amónico en solución saturada y al poco tiempo apareció un precipitado amarillo verdoso que se fué acentuando extraordinariamente.

Todos los precipitados obtenidos parecían poco solubles en ácido acético, pero muy solubles en los ácidos generales.

* * *

Precipitación del calcio al estado de ferrocianuro cálcico potásico en un medio acuoso alcohólico a 50 por 100.— En vista de

los resultados anteriores, traté de investigar condiciones de precipitación para que la reacción, cloruro cálcico más cloruro amónico, más ferrocianuro potásico, fuese cuantitativa prácticamente.

Hice la reacción en presencia de alcohol absoluto y como el precipitado que se formó pasaba a través del filtro y tenía necesidad de estudiar la precipitación, intenté aprovechar la posible sedimentación del precipitado, para operar sobre el líquido decantado.

Para ello traté en un vaso de precipitado de 500 cm.³ de capacidad 25 cm.³ de disolución de cloruro cálcico; 50 cm.³ de solución saturada de cloruro amónico, 100 cm.³ de alcohol absoluto y un gran exceso de ferrocianuro potásico. (Echándolo sólido para asegurar hubiera cantidad suficiente para la precipitación, pues ignoraba la concentración de los reactivos). Agité bien, cubrí el vaso y lo dejé en reposo. Al día siguiente el precipitado estaba en el fondo y la parte superior estaba transparente. Decanté un poco del líquido e investigué el calcio con el oxalato amónico. La reacción fué negativa. El problema empezaba a resolverse.

Hice numerosas reacciones en condiciones análogas y los resultados fueron los mismos.

Intenté filtrar y el líquido (salvo las primeras porciones) pasaba turbio que el precipitado sería coloide y como me encontraba con la dificultad de no poder hervir, por la presencia del alcohol, apelé a salificar fuertemente el problema. Obtuve un excelente resultado con el acetato sódico. Filtré y lavé repetidas veces con una disolución alcohólica de acetato sódico; evaporé a sequedad el líquido filtrado, disolví en agua, filtré e investigué en la disolución con el oxalato amónico, no obteniendo precipitado alguno, lo cual nos permitía afirmar que la precipitación del calcio había sido cuantitativa. Tampoco noté la presencia del calcio con el espectroscopio.

En vista de los resultados obtenidos, me decidí a realizar determinaciones cuantitativas, para lo cual, preparé soluciones valoradas de acetato cálcico y de ferrocianuro potásico.

Las condiciones en que tenían que hacerse la reacción no me satisfacían, principalmente, por la reacción entre el cloruro amónico y el ferrocianuro potásico, por lo que hice la reacción entre el ferrocianuro potásico y el cloruro cálcico, en presencia del alcohol y agregando acetato sódico para hacer la filtración prescindiendo del ClNH_4 . El resultado fué satisfactorio: en el líquido filtrado no existía calcio. La reacción seguía siendo cuantitativa.

La precipitación en las condiciones dichas presentaba un obstáculo. El ferrocianuro potásico es insoluble en el alcohol, según dicen algunos autores y pude comprobar yo. Naturalmente el definir el precipitado y por tanto sacar aplicaciones, era asunto muy complejo. Mas observé

que diluyendo el precipitado de ferrocianuro potásico en alcohol, se disolvía; la dificultad por este lado estaba resuelta, pero el problema volvía a plantearse. ¿La dilución necesaria para que el ferrocianuro potásico fuese soluble perjudicaría la insolubilización de la sal cálcica? Por tanteos llegué a fijar dichas condiciones: empleando alcohol de 50.º aproximadamente, a la concentración de reactivos en que operaba, la sal potásica era soluble y permanecía insoluble la sal cálcica.

La cuestión presentaba un punto oscuro. Para filtrar necesitaba agregar solución concentrada de acetato sódico, lo que me preocupó bastante hasta que me decidí a prescindir de él, intentando filtrar con filtro de cenizas conocidas. El líquido que al principio pasaba turbio, a consecuencia del pequeño tamaño de las partículas del precipitado, se consiguió obtener completamente transparente y por tanto la filtración perfecta, separando las primeras porciones y agregándolas al resto del líquido.

En todas las filtraciones humedecía, previamente, el papel de filtro con alcohol de 50 por 100,

* * *

Composición del precipitado; problemas del indicador. — Obtenidas las condiciones de precipitación cuantitativa de las sales cálcicas por el ferrocianuro potásico, las utilicé como método cuantitativo volumétrico, tropezando con la dificultad de elegir indicador adecuado que pude fácilmente obviar.

El precipitado era poco soluble o insoluble en ácido acético, pero muy soluble en los ácidos minerales, lo que impedía pudieran emplearse los indicadores que para volumetrías con ferrocianuros, se usan corrientemente (cloruro férrico, sulfato de cobre, nitrato de uranilo, etc., etc.) puesto que al empezar la determinación volumétrica, obteníamos al toque inicial la coloración, cosa que teóricamente era de preveer.

Desde el primer momento fijé mi atención en el molibdato amónico $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ (el ferrocianuro de molibdeno se dió a conocer en el VI Congreso de Química aplicada celebrada en Roma en 1903, por H. Nissensom y W. Kehenbeil.)

Pero con aquel indicador ocurría que los tintes eran precisos si la sal cálcica utilizada era el acetato, pero si empleaba el cloruro cálcico, no obtenía valores proporcionales, por lo cual tuve que prescindir de él. Luego empleé el siguiente indicador: 2 a 3 gotas de cloruro férrico + 30 cm.³ de solución saturada de cloruro amónico + 20 cm.³ de una solución de ácido tartárico (una parte en dos de agua) y amoníaco, hasta reacción completamente alcalina.

Reemplacé el toque tangencial del líquido puesto en un papel de fil-

tro, por gotas del indicador en los pocillos de una placa de porcelana blanca agregando unas gotas de acético. Con ello obtenía resultados diversos: unas veces eran proporcionales y otras no. Indudablemente influía la acción del ácido acético sobre el reactivo según llegase o no a poner algo de ácido clorhídrico en libertad. Con estas incertidumbres me decidí a analizar el precipitado formado con el ferrocianuro y la sal cálcica.

Con objeto de uniformar los métodos de trabajo, para que los resultados obtenidos fueran comparables, operé por procedimientos volumétricos referidos a manganimetrías, por ser los tintes muy sensibles, además de poder establecer fácilmente las equivalencias, partiendo de una disolución de permanganato potásico (valorada con oxalato potásico.)

Para ello hice lo siguiente:

1.^o Preparé una disolución de permanganato potásico disolviendo 64,74 grs. en 2.000 cm.³ de agua.

2.^o Pesé 6,41 grs. de carbonato cálcico, los transformé en cloruro e hice una disolución de 1.000 cm.³.

3.^o Valoré el permanganato potásico en calcio, partiendo de 0,627 gramos de carbonato cálcico (igual al empleado para hacer la disolución de sal cálcica), el ácido oxálico procedente del oxalato cálcico correspondiente, redujo a 37 cm.³ de permanganato potásico.

4.^o Valoré el permanganato potásico por el procedimiento de Sorensen con el oxalato potásico. Hice dos pesadas: 1.^o 0,643, 2.^o de 0,325 gramos respectivamente. Redujeron las siguientes cantidades de permanganato:

1.^a 22, 5 c. c. de disolución de $MnO_4 K$.

2.^a 17, 1 » » »

5.^o Valoré una disolución de ferrocianuro potásico (9,153 grs. en 500 cm.³ de agua) con el permanganato potásico.

Resultando: 50 c. c. de ferrocianuro 6,00 c. c. de permanganato
100 » » 12,2 » »

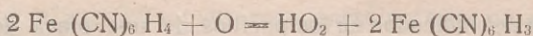
Estos resultados nos condujeron a las siguientes equivalencias:

1 c. c. de permanganato = 0,006776 grs. de Ca. = 0,015246 de ácido oxálico procente del oxalato cálcico.

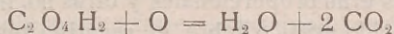
1 c. c. » = 0,0285 grs. de oxalato potásico = 0,0153 gramos de ácido oxálico.

1 c. c. » = 8,38 c. c. de solución de ferrocianuro = 0,0153 gramos de ácido oxálico.

Y como la reacción de oxidación de los ferrocianuros o mejor dicho del ácido ferrocianhídrico se puede escribir



y la del ácido oxálico



se corresponderán a igualdad de cantidad de oxígeno dos moléculas de ferrocianhídrico o ferrocianuro por una de oxálico, por lo cual podre mos escribir:

$$\frac{2 \text{ P. m. Fe (CN)}_6 \text{ K}_4}{\text{P. m. C}_2 \text{ O}_4 \text{ H}_2} = \frac{2 \times 368,3}{90}$$

y establecer la proporción

$$\frac{2 \times 368,3}{90} = \frac{x \times 8,38}{0,0153} \quad \text{,, siendo } x = \frac{2 \times 368,3 \times 0,0153}{90 \times 8,38} =$$

$$= 0,015 \text{ gr.}$$

cantidad de ferrocianuro potásico en un c. c. de solución y en 500 centímetros cúbicos = 7,5 gramos. El valor teórico correspondiente a los 9,153 grs. de ferrocianuro con 3 H₂ O es igual a 7,97 grs., por lo que la riqueza del ferrocianuro empleado es de (7,5 : 7,97) multiplicado por 100 = 94,11 por 100. Calculada en ferrocianuro 100 por 100.

Análisis del precipitado.—Puse en un vaso 20 c. c. de disolución de cloruro cálcico, agregué 100 c. c. de alcohol 50 por 100 y un exceso de ferrocianuro potásico sólido, agité y filtré. Lavé el precipitado con alcohol de 50 por 100. En un vaso de 500 c. c., púse 300 c. c. de agua y 20 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, eché el precipitado y valoré con permanganato potásico. De éste se gastaron 3,9 c. c. Por lo tanto,

$$3,9 \times 8,3 \times 0,015 = \text{cantidad de ferrocianuro} = 0,48555$$

$$20 \times 0,00256 = \text{cantidad de calcio (supuesto el carbonato cálcico de 100 por 100} = 0,0512.$$

$$\frac{\text{Pm Fe (CN)}_6 \text{ K}_4}{\text{P. a. de Ca}} = \frac{368,3}{40} = 9,2075 \quad \text{,,} \quad \frac{0,48555}{0,0512} = \frac{4855,5}{512} = 9,4$$

Esto pone de manifiesto que el cuerpo formado es el ferrocianuro cálcico potásico; sin embargo hice las siguientes determinaciones:

Otros	20 c. c. de sol.	Cl ₂ Ca	+ Fc (CN) ₆ K ₄	+ . . .	= 3,8 de MnO ₄ K
10	»	»	»	»	. . . = 2,0 »
30	»	»	»	»	. . = 5,8 »
50	»	»	»	»	. . . = 9,7 »

Hemos de advertir que cuando operábamos hasta con 10 c. c. de disolución de cloruro cálcico, poníamos 50 c. c. de alcohol de 50 por 100; de 10 a 20, se ponen 100; de 20 a 30, 150, y de 40 a 50, 200; agregando alcohol de 95° hasta obtener el promedio en la solución, de alcohol de 50 por 100.

Consecuencias de los resultados anteriores.—En análisis volumétrico (y realmente ocurre lo mismo en el gravimétrico) no se hacen medidas absolutas, sino relativas. Pero dentro de esta relatividad se producen acentuaciones en el volumétrico. Así nosotros podemos obtener una precipitación completa, empleando un exceso de reactivo, quitando después el exceso de éste, quedando puestas en presencia las cantidades de formación según la ley de Proust. En las volumetrías con indicador, hacemos valoraciones en presencia de un exceso de reactivo y precisamente este es su fundamento, siendo cualidad de la operación y del operador, el menor exceso apreciado o por lo menos la igualdad necesaria para obtener resultados proporcionales. De ello se origina la práctica seguida de obtener los factores, partiendo de soluciones tipos del cuerpo a ensayar y que nosotros, como es natural, hemos seguido. No obstante pongo también las relaciones estequiométricas entre el ferrocianuro potásico y el ión calcio para formar el ferrocianuro cálcico y potásico, deduciendo las obtenidas al emplear volúmenes de una y otra disolución.

Hemos obtenido los factores, partiendo de que 10 c. c. de disolución de cloruro cálcico (obtenida como hemos dicho antes) necesitaban 15,3 c. c. de solución de ferrocianuro (9,41 grs. en 500 c. c. de agua) haciéndola extensiva proporcionalmente a las primeras determinaciones con la disolución de ferrocianuro de 9,153 grs. en 500 c. c. de agua.

Resultan los siguientes factores:

para las primeras determinaciones

1 c. c. de solución de ferrocianuro = 0,001707 grs. del ion calcio y

para las segundas,

1 c. c. de solución = 0,001673 » » »

Solución de $\text{Cl}_2 \text{ Ca}$.	Solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ K}_4$	Cantidad de Ca en la sol.	Cantidad de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ K}_4$ en solución	Relación $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ K}_4$ Ca.	Cantidad hallada de Ca.	Error por 100 de Ca.
PRIMERAS DETERMINACIONES VOLUMÉTRICAS						
1-15 c. c.	25 c. c.	0,0384 grs.	0,375 grs.	9,77	0,0427	9,63
2-15 »	24 »	0,0384 »	0,360 »	9,374	0,0410	16,77
3-30 »	47,5 »	0,0768 »	0,7125 »	9,277	0,0810	15,59
4-10 »	15,9 »	0,0259 »	0,2385 »	9,316	0,0270	15,86
5-5 »	8,0 »	0,0128 »	0,1200 »	9,374	0,0137	17,03
6-20 »	32,8 »	0,0512 »	0,4920 »	9,609	0,0560	9,37
7-25 »	40,7 »	0,0640 »	0,6105 »	9,539	0,0695	18,35
8-10 »	16,0 »	0,0256 »	0,240 »	9,575	0,0273	16,68

SEGUNDAS DETERMINACIONES

1-10 c. c.	15,3 c. c.	0,0256 grs.	0,205 grs.	9,217	0,0256 grs.	0,00 med.
2-10 »	15,3 »	0,0256 »	0,2359 »	9,217	0,0256 »	0,00 tipo
3-5 »	7,65 »	0,0128 »	0,1180 »	9,218	0,012798 »	(0,015)
4-20 »	30,6 »	0,0512 »	0,4719 »	9,216	0,05119 »	(0,019)
5-30 »	45,9 »	0,0768 »	0,7078 »	9,216	0,07679 »	(0,013)
6-8 »	12,2 »	0,02048 »	0,1881 »	9,193	0,02041 »	(0,34)
7-12 »	18,4 »	0,03072 »	0,2377 »	9,235	0,03078 »	+(0,19)
8-18 »	27,5 »	0,04608 »	0,4241 »	9,203	0,04601 »	-(0,15)
9-25 »	38,2 »	0,0,640 »	0,5897 »	9,204	0,06391 »	-(0,14)
10-16 »	24,5 »	0,04096 »	0,37780 »	9,223	0,04098 »	+(0,05)
11-35 »	53,6 »	0,0896 »	0,8286 »	9,224	0,08967 »	+(0,07)
12-40 »	61,2 »	0,1024 »	0,9438 »	9,216	0,10238 »	-(0,019)
13-6 »	9,2 »	0,01536 »	0,1419 »	9,237	0,01539 »	+(0,19)
14-24 »	36,8 »	0,06144 »	0,5675 »	9,236	0,06156 »	+(0,20)

El valor teórico de la relación $\frac{\text{Fe (CN)}_6 \text{ K}_4}{\text{Ca}} = 9,207$

Sensibilidad de la reacción entre el ión calcio y el ferrocianuro potásico, en medio alcohólico 50 por 100.—La solución de cloruro calcio, que empleamos, tiene por 1 c. c. 0,00256 grs, de calcio (suponiendo que el $\text{CO}_3 \text{ Ca}$ de que partimos tenga una riqueza de 100 por 100. La valoración del permanganato potásico con el oxalato potásico nos conduce al valor de 99,86 por 100.)

Hicimos las siguientes operaciones:

10 c. c. de sol.	diluimos hasta 100 c. c.	La reac. con 1 c. c. fué pos. intensa
5 » » » »	100 » » »	1 » » »
2 » » » »	100 » » »	1 » » »
1 » » » »	100 » » »	1 » marcada
1 » » » »	200 » » »	1 » muy débil

(Hubo necesidad de agitar)

Por tanto, la sensibilidad de la reacción, viene dada por la relación

$$\frac{0,00256}{200} \text{ grs.} = 0,0128 \text{ mg.}$$

Estamos en presencia de un reactivo de sensibilidad comparable a la del oxalato amónico.

Determinación cuantitativa por volumetría de precipitación de los ferrocianuros solubles.—Todo lo anterior nos permite además de la determinación cualitativa del ión calcio y cuantitativa por volumetría, la determinación cuantitativa por volumetría de los ferrocianuros.

nuros por valoración de retorno, con una disolución valorada de ferrocianuro potásico (haremos notar que los ferricianuros no dan esta reacción).

El modo de operar es el siguiente: en un vaso de precipitar se ponen 10, 20, 30... c. c. del ferrocianuro problema y se añaden 20, 30, .. c. c. de una solución valorada en ferrocianuro potásico de cloruro cálcico, se agrega alcohol suficiente para que la solución quede al 50 por 100 de alcohol. Se agita y se valora el exceso de sal cálcica, con ferrocianuro valorado. La cantidad gastada en esta valoración se resta del valor en ferrocianuro de los c. c. de cloruro cálcico que hemos agregado.

Llamando X a la cantidad de ferrocianuro que contiene el problema, en Y c. c.

H valor en ferrocianuro de la sal cálcica y

R a los c. c. de ferrocianuro valorado, se tendrá:

$$\frac{X}{Y} = \text{cantidad de ferrocianuro por 1 c. c. del problema.}$$

$$X = H \cdot R.$$

No debe olvidarse que empleamos siempre como indicador el molibdato amónico acidulado con acético.

* * *

Repitiendo todo lo dicho, creemos hemos tenido la fortuna de encontrar un reactivo excelente para las sales cálcicas y haber resuelto el problema de la determinación volumétrica directa del ión calcio, con la precisión que hemos expuesto y que fácilmente se puede comprobar.

La utilidad (que según mi modesto criterio), ha de reportar para la industria, la higiene, minería, etc., etc. y en general, donde convenga hacer numerosas determinaciones del ión calcio, el porvenir lo ha de decir.

La reacción, sirve asimismo, para la determinación de ferrocianuros solubles, con igual exactitud que para el calcio; para su separación de los ferricianuros y para su valoración en presencia de éstos.

En el caso de tener que hacer valoraciones de ferrocianuro en presencia de sales cálcicas, éstas se eliminan previamente por medio de carbonato potásico.

Aun cuando creemos haber expuesto con suficientes detalles el método operatorio, creemos conveniente añadir algunas indicaciones.

* * *

Valoraciones de sales cálcicas por el ferrocianuro potásico en medio alcohólico de 50 por 100. Aun existiendo una amplitud considerable para las cantidades a ensayar sabemos que en las prácticas

volumétricas, es condición de sensibilidad y de precisión el operar con disoluciones diluídas. Claro es, que no deben ser tan diluídas que pueda haber una desproporción muy grande entre las cantidades del problema y la concentración del reactivo, puesto que podría ocurrir, y valga la frase, que éste envolviera a aquél desde el primer momento o por el contrario, necesitaríamos cantidades considerables de reactivos.

No debemos olvidar que para facilitar la percepción del final de la reacción necesitamos que un ligero exceso de reactivo nos de el tinte necesario; para ello se deben preparar soluciones normales aproximadamente de ferrocianuro potásico. Como la solubilización del ferrocianuro potásico en alcohol de 50 por 100 es función de su concentración, debemos nosotros operar sobre cantidades considerables de líquido con objeto de conseguir las condiciones de solubilidad del reactivo y de insolubilidad del cuerpo formado. Por eso es conveniente que el volumen del problema con el líquido alcohólico sea de 300 a 400 c. c. por lo que conviene operar en recipientes de una capacidad por lo menos de 500 centímetros cúbicos. (Para disoluciones que contengan del ión calcio alrededor del 2 por 100.

Por condición de igualdad en los procedimientos operatorios conviene y en muchos casos es imprescindible tener preparado el indicador y utilizar siempre el mismo que se utilizó al sacar el factor. Para ello se disuelven en agua unos gramos de molibdato amónico, se agrega un poco de ácido acético, se agita y se ponen en un frasco con tapón esmerilado.

* * *

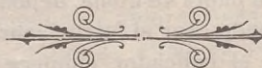
Práctica operatoria.—Se ponen 10 a 30 c. c., del problema o mayor cantidad (según los casos), en un vaso de precipitados y se agrega alcohol etílico; el indicador se coloca en los pocillos de una placa de porcelana. En la bureta se pone el ferrocianuro. Dejamos caer unas gotas de éste y vemos aparecer el precipitado blanco (al filtrar el precipitado para hacer el análisis del mismo, observamos tenía un ligero tinte rosado que pudo ser del cuerpo formado por impurezas de los reactivos). Agitamos y con el agitador con punta de goma, dejamos caer una gota sobre el indicador; seguimos dejando caer el ferrocianuro agitamos y probamos con otra gota, hasta que el indicador empieza a pardear (o adquirir el tinte para el operador más sensible y preciso). Si hacemos muchas sustracciones, restamos calcio el problema, por lo que la primera determinación debe servirnos de tanteo y por tanto debe hacerse una segunda.

La operación es muy breve, cómoda y de exactitud conveniente.

CONCLUSIONES

- 1.^a Las soluciones de sales cálcicas, en solución neutra o débilmente amoniacal, precipitan en medio alcohólico (de 50 por 100) desde cantidades superiores a 0,0128 mg. por c. c. de ión calcio. El precipitado es blanco, poco soluble en acético y muy soluble en los ácidos minerales.
- 2.^a La precipitación anterior es cuantitativa.
- 3.^a La determinación cuantitativa por volumetría de precipitación e indicador externo (molibdato amónico acidificado con acético) tiene la exactitud necesaria.
- 4.^a Los ferrocianuros solubles, se determinan por volumetría de precipitación cuantitativamente, con soluciones valoradas de cloruro cálcico y ferrocianuro potásico valorado en medio alcohólico de 50 por 100, con indicador externo (el mismo que para las sales cálcicas) con excelentes resultados.
- 5.^a Para hacer las reacciones anteriores precisa sean eliminados los cuerpos incompatibles.
- 6.^a No producen la reacción; como lo hace el ión calcio, los iones estroncio, bario y magnesio.
- 7.^a Los ferricianuros no reaccionan con las sales cálcicas en las condiciones que lo efectúan los ferrocianuros.
- 8.^a Los ferrocianuros se pueden separar de los ferricianuros por medio de disoluciones de cloruro cálcico en medio alcohólico de 50 por 100.
- 9.^a Los ferrocianuros se pueden valorar en presencia de los ferricianuros por medio de la reacción indicada.

Laboratorio de Análisis Química especial de la Facultad de Ciencias de Madrid.



La enseñanza de la Química Técnica en las Facultades de Ciencias en España

POR EL

DR. D. RAMIRO SUÁREZ ⁽¹⁾

Ante numeroso público, comenzó su conferencia poniendo en parangón el carácter de las demás Ciencias, con la Química que por ser esencialmente de Laboratorio es tan poco a propósito para exhibiciones que interesen a un público heterogéneo, generalmente mal preparado para tales asuntos. Como consecuencia de ello en España ha sido siempre considerada como de importancia muy secundaria.

Si en la actualidad goza de más ambiente, hay que confesar que se debe al crédito que el vulgo la concedió durante la última guerra europea en que sonó mucho la intensa labor realizada por los químicos de los pueblos beligerantes aunque fuera puesta al servicio de una causa contraria a lo que debe ser ideal de todos: la paz y el progreso.

Consecuencia de este olvido de tal ciencia, ha sido el régimen de enseñanza, que todos hemos recibido: en la escuela, no nos dieron la menor idea de la existencia de la Química; en la segunda enseñanza (salvo muy contadas excepciones) suele hacerse antipática a la mayoría de los alumnos y muy principalmente a aquéllos que luego siguen carreras ajenas a las Ciencias de la naturaleza (de donde salen actualmente y han salido hasta hoy los legisladores y gobernantes). No es de extrañar, por lo tanto, que hayan sido pocos los que se aficionaran a dicha ciencia y menos todavía los que cooperasen a su progreso, no ya en la esfera privada mediante ayudas económicas (que tanto contribuyen en todos los pueblos civilizados a dicho fin: los Solway, los Nobel, etcétera) sino desde los Centros oficiales. Al advertirse ahora que los gobernantes intentan rectificar la conducta de sus antecesores, es deber de todos esclarecer los puntos que puedan ofrecer dificultades para la realización de sus propósitos.

En el nuevo plan de estudios de la Sección de Químicas de la Facultad de Ciencias, se ha introducido la enseñanza de la Química técnica, reforma que todos hemos aplaudido. Algunos se preguntan: ¿cómo va a darse esa enseñanza de Química aplicada? ¿habrá Química pura, teórica, especulativa, etc.? ¿Se dedicarán en unos Laboratorios a trabajos de investigación sobre ciencia pura y en otros a la industrial? A

(1) Resumen de la conferencia (organizada por la A. N. Q.) que dió el día 15 de Abril en la Universidad Central el Ilmo. Sr. Director de la Escuela Industrial de Madrid.

todo esto creo yo contestar diciendo que la química es siempre aplicada sin que diferencie a una de otra, más que el fin inmediato que guía al que la practica; es decir, que el descubrimiento de algo nuevo en química, si se hizo persiguiendo algún fin industrial, se dice que pertenece al campo de la aplicación, pero si el descubridor del mismo fenómeno o cuerpo, trabajaba sin preocuparse de sus posibles aplicaciones a la industria, la técnica seguida pertenecía a la alta investigación. En toda industria química puede seguirse, desde la primitiva en que se basa, una serie de descubrimientos y aplicaciones, aportados unos por sabios y otros por prácticos, privados de profundos conocimientos, pero con un sentido y percepción de la realidad que a aquéllos faltaba quizás; el estudio de estos procesos nos demuestra que sin el concurso de cualidades de órdenes muy diversas no se habría llegado a la perfección actual y nos da el convencimiento de que la ciencia no es más que una; que al abordar cualquier capítulo de la química no debe estudiarse por un lado la parte pura y por otra la aplicada, sino ambas en armónico conjunto.

El conferenciante confirma estas ideas describiendo de modo notable la evolución de la industria de los álcalis, desde que Davy descompuso la potasa por la corriente eléctrica, hasta los perfeccionamientos más modernos: obtención del potasio con Zn en las pilas; sustitución de éste por el hierro y luego por el carbón; la cooperación, que para sustituir el Sn de los cañones por el Al, prestó Sainte Claire Deville al buscar procedimiento de obtención del sodio (más barato que el potasio), reductor del Al, que se obtuvo entonces a la décima parte del precio anterior. La sustitución del carbonato sódico, por el que se obtuvo de las cenizas de los vegetales y después de la sal común que se transformaba en sulfato y luego en carbonato; más tarde se pasó directamente o mejor dicho por la intervención del carbonato amónico que por su acción de presencia (ya que se recuperaba íntegramente) no encarecía el procedimiento; más tarde se aprovechó el HCl que hasta entonces se perdía, oxidando el Cl y obteniendo hipoclorito; la descomposición del cloruro cálcico por la electricidad no era práctica por la gran cantidad de energía consumida y se evitó, convirtiéndole en cloruro de plomo (fácilmente descomponible); como el nitrato de Pb era caro, se recuperaba. Por fin se descompuso directamente el ClNa, volviendo al procedimiento de Davy (cátodo de mercurio).

Claramente se ve en esta evolución apuntada, la sucesión de hechos enlazados (descubiertos por lo que podríamos llamar químicos teóricos y prácticos), coadyuvaron al progreso perseguido). Todo esto nos da el convencimiento de que precisa abandonar el espíritu teorizante que se nos atribuye, e inculcar entre todos la idea de que los químicos tienen otra misión que la de dedicarse exclusivamente a altas elucubra-

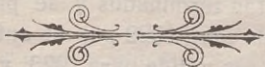
ciones científicas (y con esto quieren decir que no sirven para nada práctico) o preparar oposiciones a cátedras, esperando pacientemente el momento y perdiendo energías en la labor ingrata de la preparación privada.

Se olvida que los químicos universitarios son los más capacitados para llegar a imponerse con rapidez en la química aplicada, por su mejor especialización en aquella ciencia; les falta únicamente lo que sus maestros no supieron o no quisieron darles: iniciación en los rudimentos de los problemas industriales, familiarizarles con el aspecto económico de la producción de cuerpos y por consecuencia desposeerles de ese temor al cambio de laboratorio por fábrica, tubos de vidrio por máquinas, gramos por toneladas. Hay que acostumbrar a los alumnos a resolver casos prácticos con toda la rapidez compatible con la mayor precisión, conforme exige la industria.

Todo esto no es indispensable que se aprenda en una nueva disciplina de enseñanza (la Química técnica) sino que ha de hacerse en toda clase de química que se estudie.

Con un complemento de enseñanza sobre otros asuntos relacionados con la industria química y que en la actualidad son casi de la exclusiva competencia de los Ingenieros, los químicos universitarios, serían los que con mejor derecho podrían llamarse Ingenieros químicos. No podría alegarse que invadimos el campo de aquéllos, ya que si definimos el de cada uno, podría fácilmente verse que quizás por abandono de nuestros antecesores, los Ingenieros acotaban jurisdicciones a las que tenemos perfecto derecho, (de otros se podría decir algo análogo). Conseguir esto, sin aspirar nunca a exclusivismos, ha de ser el objetivo de los químicos españoles.

E. M.



Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

PRIMER INFORME DE LA COMISIÓN INTERNACIONAL DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS (1923).

Extractamos del Primer Informe de la Comisión Internacional de los Elementos Químicos (1923) algunos datos complementarios, que unidos a los que ya hemos publicado (véase Informe de la Comisión Española de pesos atómicos: QUÍMICA núm. 4, pág. 124; y Conferencia de Aston: QUÍMICA núm. 5, pág. 153), darán a nuestros lectores completa idea del estado actual de dichos conocimientos.

La citada Comisión Internacional (sucesora del disuelto Comité Internacional de Pesos Atómicos) como consecuencia del descubrimiento de la isotopia (primero en los cuerpos radiactivos y después en los que no lo son) que ha hecho variar el concepto del *elemento químico*, está encargada de formar tres Tablas: la primera de los elementos radiactivos, mencionando sus principales constantes (que publicamos al final); otra de los Isotopos (no publicamos nosotros más que los no incluidos en el cuadro que figura en la ya citada conferencia de Aston cuyos valores, por otra parte, apenas han sufrido variaciones); y la tercera Tabla de los Pesos atómicos.

Dicha comisión compuesta por los siguientes miembros: Sres. *Aston* (Gran Bretaña), *Brauner* (Checoslovaquia), *Debierne*, *Leduc* y *Urbain* (Francia), *Richards* y *Baxter* (Estados Unidos) y *Soddy* (Gran Bretaña). (Presidentes Honorarios los Sres. *Clarke* y *Thorpe*.) (El señor *Moles* (España) fué designado perito para el año 1922.), ha invitado a todos los órganos nacionales de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada a formar en sus respectivos países Comisiones nacionales, funcionando en la actualidad las de España, Francia y Suiza.

Trabajos de la Comisión durante el año 1921-1922

La Comisión ha dispuesto dos Tablas, cuya necesidad era particularmente sentida: una la de los Elementos radiactivos y otra la de los Isotopos. Los trabajos de la Comisión, en lo que concierne a la Tabla de Pesos atómicos, no están terminados y se publicará ulteriormente. Por tanto, la Tabla formada para 1922 por el antiguo Comité Internacional de los Pesos atómicos, es válida para 1923, y por esta razón los números que figuran en la Tabla de los Isotopos bajo la rúbrica de «Pesos Atómicos» son los de 1922.

En el caso de los Elementos radiactivos, figuran bajo el título de «Masa atómica» los valores redondeados, con el número entero más pró-

ximo, de los Pesos atómicos del uranio (Uranio I), del torio y del radón (emanación del radio).

La Comisión ha creído de su deber el modificar la nomenclatura de muchos de los Elementos radiactivos, y a los Isotopos, considera la Comisión que su trabajo es, hasta ahora, provisional y reconoce que las definiciones y nomenclaturas adoptadas no forman un todo perfectamente homogéneo. En espera de que se establezca una reforma general de la nomenclatura de los Elementos radiactivos, ha respetado, todo cuanto ha sido posible, los nombres dados por los inventores. Por ello, antes de adoptar, para las tres emanaciones, los nombres de radón, actinón y torón, ha solicitado la aprobación de la Sra. Curie y del Sr. Rutherford. Espera la Comisión que las nuevas Tablas serán acogidas favorablemente en el mundo sabio, y expresa el deseo de que los números que ha adoptado, sean universalmente admitidos.—*F. W. Aston, Gregory P. Baxter, Bohuslav Brauner, A. Debierne, A. Ledue, T. W. Richards, Frederik Soddy, G. Urbain.*

Tabla Internacional de los Isotopos

Número atómico.—El *elemento químico* se define por un *número químico*. Este número representa el exceso de las cargas positivas sobre las cargas negativas en la constitución del núcleo atómico; teóricamente, el *número atómico* representa también el número de electrones que gravitan en torno del núcleo positivo central del átomo. Cada *número atómico* representa, además, el lugar ocupado, por el elemento considerado, en la clasificación de Mendelief.

Se han propuesto diversos métodos para determinar los *números atómicos*. De ellos es el principal el que consiste en deducirlos de las longitudes de ondas de las rayas de los espectros de gran frecuencia, aplicando la ley de Moseley.

Elementos (simples y compuestos).—**Isotopos.**—Admitida la definición precedente, todo elemento químico puede ser *simple* o *complejo*, según que sus átomos sean de la misma masa o de masas diferentes. En este último caso, el elemento admite tantos *isotopos* cuantas sean las *masas atómicas* distintas que se puedan considerar. Un elemento *complejo* es una *pléyade de isotopos*. Tres métodos han sido propuestos (J. J. Thomson, Aston, Demster) para determinar los isotopos. El principal es el de Aston.

Notaciones.—Los elementos, simples o complejos, se designan por los símbolos ordinarios. Para designar un isotopo particular, la masa atómica (1) de este isotopo se pone, como índice, a la derecha del símbo-

(1) Se reserva el término de *masa atómica* para los isotopos y para los elementos simples, consideralos desde un punto de vista isotópico. El término *peso atómico* conserva su sentido habitual y se refiere a los elementos fuera de toda consideración relativa a la isotopia.

lo de la pléyade. Por ejemplo, Cl_{35} representa aquel de los isotopos del cloro cuya masa atómica es igual a 35. Este número representa una masa relativa, supuesto que la del átomo de oxígeno (elemento simple) sea igual a 16.

Elementos que figuran en la Tabla.—Los plomos isotópicos, últimos términos de la desintegración de los elementos radiactivos, y los isotopos radiactivos, sólo figuran en la Tabla internacional de los elementos radiactivos. En la Tabla de los isotopos sólo figuran los elementos reconocidos actualmente como *simples* y los *complejos* cuyos isotopos han sido determinados con una certidumbre suficiente.

Valores provisionales.—Los números colocados entre paréntesis se consideran tan sólo como provisionales.

TABLA DE LOS ISOTOPOS (1)

ELEMENTO	Número atómico	PESO atómico (2)	Número mínimo de isotopos	MASAS ATOMICAS por orden de importancia (3)	PRE-CISION por %	OBSERVADOR	REFERENCIAS
Li	3	6,94	2	7; 6		A., T., D.	1; 2; 5; 7
Cl	4	9,1	1	9		T.	8
Na	11	23,00	1	23		A.	3; 5
Mg	12	24,32	3	24; 25; 26		D.	6; 7
Al	13	27,0	1	27		A.	12
K	19	39,10	2	39; 41		A.	3; 5
Ca	20	40,07	(2)	40; (44)		D.	9
Fe	26	55,84	(1)	56; (54)?	v. ref.	A.	10
Ni	28	58,68	2	58; 60	0,1	A.	4
Zn	30	65,37	4	64; 66; 68; 70		D.	9
Se	34	79,2	6	80; 78; 76; 82; 77; 74		A.	12
Rb	37	85,45	2	85; 87		A.	3; 5
Sn	50	118,7	7 (8)	120; 118; 116; 124; 119; 117; 122; (121)	v. ref.	A.	11
Cs	55	132,81	1	133		A.	3; 5

1. ASTON y THOMSON, *Nature*, 24 Febrero 1921.
2. DEMPSTER, *Science*, 15 Abril 1921.
3. ASTON, *Nature*, 17 Marzo 1921.
4. ASTON, *Nature*, 23 Junio 1921
5. ASTON, *Philosophical Magazine*, Septiembre 1921.
6. DEMPSTER, *Science*, 10 Diciembre 1921.

7. DEMPSTER, *Phys. Review*, Diciembre 1921.
8. G.-P. THOMSON, *Philosophical Magazine*, Noviembre 1921.
9. DEMPSTER, *Phys. Review*, 19. p. 311, 1922.
10. ASTON, *Nature*, 2 Septiembre 1922.
11. ASTON, *Nature*, 24 Junio 1922.
12. ASTON, *Nature*, 18 Noviembre 1922.

Observadores: A=ASTON.

D=DEMPSTER.

T=THOMSON (G. P.)

(1) No publicamos en esta Tabla más que los isotopos que no figuran en la que se incluyó en la Conferencia de Aston (QUÍMICA núm. 5. pág. 158 1923).

(2) Valores internacionales para 1922.

(3) Conforme a la intensidad de las bandas espectrales.

TABLA INTERNACIONAL de los

Elementos radioactivos con sus principales constantes para 1923.

λ (sec.)⁻¹ es la constante radioactiva que interviene en las ecuaciones de transformación:

dQ = -λ Q dt Q = Q_0 e^{-λ t} log_{10} Q/Q_0 = -λ t / 2.303

en las que Q_0 es la cantidad inicial y Q representa la cantidad restante al cabo de un tiempo t (segundos).

λ = -dQ/dt 1/λ representa la fracción de elemento transformado, referido a la unidad de tiempo.

En el caso de transformación doble, los valores entre [] se refieren a las constantes correspondientes a las ramificaciones separadas; la constante global no se pone entre paréntesis.

El signo (?) indica que el valor ha sido deducido indirectamente del recorrido de los rayos α emitidos.

θ = 1/λ es la vida media de los átomos radioactivos.

T es el período, es decir, el tiempo durante el que la cantidad de radio-elemento disminuye de la mitad:

λ T = -log_e 0.5 = 0.69315 y θ = 1.443 T.

Radiación.—El signo () indica que la radiación es relativamente débil.

a_0 es, en centímetros, el recorrido de los rayos α en el aire, a 0°C y a la presión de 760 mm. de mercurio.

El recorrido τ°C y bajo p mm. de mercurio es:

a = a_0 (273 + τ) 760 / 273 p

V es la velocidad de los rayos α o β, referida a la de la luz. Para convertirla en cm. por segundo es menester multiplicarla por 3 × 10^10. Para los rayos α:

V = 0.0342 a_0^{1/3}

μ β Al es el coeficiente de absorción de los rayos β en el aluminio, cuyo espesor se mide en centímetros.

μ γ Al y μ γ Pb son los coeficientes de absorción de los rayos γ en el aluminio y en el plomo respectivamente, medido su espesor en centímetros. El último se da sólo para los rayos γ más penetrantes.

Si I_0 es la intensidad inicial e I la que resta después de pasar a través de x cm. del cuerpo absorbente se tendrá:

I = I_0 e^{-μ x} log_{10} I/I_0 = -0.4343 μ x.

Si D es el espesor correspondiente a la absorción de la mitad de la radiación:

μ D = 0.693.

FAMILIA DEL URANIO Y DEL RADIO

T	θ = 1/λ	λ (sec.) ⁻¹	Nombre.	Símbolo.	N.º ATÓMICO	Isotopo.	Radiación.	a_0	V	μ β Al	μ γ Al	Notas.
4,67.10 ⁹ años	16,75.10 ⁹ años	4,7.10 ⁻¹⁸	Uranio I	UI	238.92	U	α	2,37	0,0456	463		1
24,6 días	35,5 días	3,26.10 ⁻⁷	Uranio A ₁	UX ₁	234.90	Th	β (γ)			24; 0,7; 0,14	0,72	2
1,15 minutos	1,65 minutos	0,010	Uranio X ₂	UX ₂	234.91	Pa						
2,10 ⁶ años	3,10 ⁶ años	10 ⁻¹⁴ (?)	Uranio II	UII	234.92	U	α	2,75	0,479	14,4		
6,9.10 ⁴ años	10 ⁵ años	3,2.10 ⁻¹³	Ionio	Io	230.90	Th	α	2,85	0,485			
1690 años	2240 años	1,30.10 ⁻¹¹	Radio	Ra	226.88	Ra	α (β+γ)	3,13	α 0,0500; β 0,52; 0,65	312	354; 16; 0,27	3
3,85 días	5,55 días	2,085.10 ⁻⁶	Radón	Rn	222.86	Rn	α	3,94	0,0540			
3,0 minutos	4,32 minutos	3,85.10 ⁻³	Radio A	RaA	218.84	Po	α	4,50	0,0565			
26,8 minutos	38,7 minutos	4,30.10 ⁻⁴	Radio B	RaB	214.82	Pb	β (γ)		0,36; 0,41; 0,63; 0,70; 0,74	13,1; 80	230; 40; 0,51	
19,5 minutos	28,1 minutos	5,92.10 ⁻⁴	Radio C	RaC	214.83	Pb	99,97% β γ		0,763; 0,862; 0,949; 0,957	13,2; 53	0,115	4
10 ⁻⁶ segundos	10 ⁻⁶ segundos	10 ⁶ (?)	Radio C'	RaC'	214.84	Po	α	6,57	0,0641			
16,5 años	23,8 años	1,33.10 ⁻⁹	Radio D	RaD	210.82	Pb	(β γ γ)		0,33; 0,39	5500	45; 0,99	5
5,0 días	7,2 días	1,61.10 ⁻⁶	Radio E	RaE	210.83	Bi	β			43,3		
136 días	196 días	5,90.10 ⁻⁸	Radio F	RaF	210.84	Po	α (γ)	3,58	0,0523			
.....			Radio α' (Polonio)	Ra α' (Po)	206.82	Pb						
.....			Radio α (Plomo)	Ra α (Pb ₉₈)								
1,4 minutos	2,0 minutos	[1,8.10 ⁻⁷	Radio C	RaC	214.83	Bi	0,03% α	?				
.....		8,3.10 ⁻⁸	Radio C''	RaC''	210.81	Tl	β					6
.....			Radio α (Hipotético)	Ra α	210.82	Pb						

FAMILIA DEL ACTINIO

1,04 días	1,5 días	7,8.10 ⁻⁶	Uranio?	UV	92	U	α					7
1,2.10 ⁴ años	1,7.10 ⁴ años	1,9.10 ⁻¹²	Uranio Y	UY	90	Th	β					
20 años	28,8 años	1,1.10 ⁻⁹	Protactinio	Pa	91	Pa	α	3,314	0,0510			8,9
19,5 días	28,1 días	4,1.10 ⁻⁷	Actinio	Ac								
11,4 días	16,4 días	7,06.10 ⁻⁷	Radioactinio	RdAc	90	Th	α (β)	4,36	σ 0,0559; β 0,38; 0,43; 0,49; 0,53; 0,60; 0,67; 0,73	Cerca de 300		
3,9 segundos	5,6 segundos	0,178	Actinio X	AcX	88	Ra	α	4,17	0,0550			
2,0.10 ⁻³ id.	2,9.10 ⁻³ id.	345	Actinón	An	86	Rn	α	5,40	0,0600			10
36,1 minutos	52,1 minutos	3,2.10 ⁻⁴	Actinio A	AcA	84	Po	α	6,16	0,0627			
2,15 minutos	3,10 minutos	5,37.10 ⁻⁸	Actinio B	AcB	82	Pb	(β γ γ)			Muy grande	120; 31; 0,45	
4,71 minutos	6,83 minutos	2,44.10 ⁻³	Actinio C	AcC	83	Bi	α	5,12	0,0589			11
.....			Actinio C''	AcC''	81	Tl	β γ γ			28,5	0,198	1,2
.....			Actinio α' (Hipotético)	Ac α'	82	Pb						1,8

FAMILIA DEL TORIO

1,31.10 ¹⁰ años	89.10 ¹⁰ años	1,68.10 ⁻¹⁸	Torio	Th	232.190	Th	α	2,58	0,0469			13
6,7 años	9,67 años	3,28.10 ⁻⁹	Mesotorio	MsTh	228.88	Ra	β γ γ		0,37; 0,39; 0,43; 0,50; 0,57; 0,60; 0,66 y > 0,70			
6,2 horas	8,9 horas	3,12.10 ⁻⁵	Mesotorio 2	MsTh2	228.89	Ac	α (β)	3,67	α 0,0527; β 0,47; 0,51	20,2 a 38,5	26; 0,116	0,62
2,02 años	2,91 años	1,09.10 ⁻⁸	Radiotorio	RdTh	228.90	Th	α	4,08	0,0546			
3,64 días	5,25 días	2,20.10 ⁻⁶	Torio X	ThX	224.88	Ra	α	4,74	0,0574			14
54 segundos	78 segundos	0,0128	Torón	Tn	220.86	Rn	α	5,40	0,0600			
0,14 segundos	0,20 segundos	5,0	Torio A	ThA	216.84	Po	α		0,63; 0,72	110	160; 32; 0,36	
10,6 horas	15,3 horas	1,82.10 ⁻⁵	Torio B	ThB	212.82	Pb	β γ γ		(C+C'') 0,29 a 0,36; 0,93 a 0,95	14,4		15
60 minutos	87 minutos	1,92.10 ⁻⁴	Torio C	ThC	212.83	Bi	65% β		0,0688			
10-11 segundos	10 ¹¹ (?)	[1,25.10 ⁻⁴	Torio C'	ThC'	212.84	Po	α	8,16				
.....			Torio C''	ThC''	208.82	Pb						
.....			Torio α' (Plomo)	Th α'								
3,1 minutos	4,5 minutos	[6,7.10 ⁻⁵	Torio C	ThC	212.83	Bi	35% α	4,55; 74,69	0,0572			16
.....		3,70.50 ⁻⁸	Torio C''	ThC''	208.81	Tl	β γ γ		(véase ThC)	21,6	0,096	0,46
.....			Torio α''	Th α''	208.82	Pb						17
.....			Torio α (Plomo)	Th α								
.....			Potasio	K	39,119	K	β			22 a 38		18
.....			Rubidio	Rb	85,537	Rb	β			308 a 347		

Observaciones relativas a la nomenclatura.

Fuera muy de desear que la nomenclatura admitida por la Comisión Internacional se adoptase universalmente, bien que sólo a título provisional y como base de discusión, con el fin de establecer una nomenclatura racional definitiva, sea aquí presentada.

Las particularidades más importantes son:
1.º Las tres emanaciones radioactivas han recibido los nombres de radón, actinón, torón, con los símbolos Rn, An, Th, para recordar, a la vez, su origen y su carácter químico, en tanto miembros de la familia de los gases raros, cuya valencia es cero.

2.º En las ramificaciones que se forman a partir de los cuerpos C, el signo () ha sido empleado para designar los productos resultantes de la emisión de los rayos β (isótopos del polonio), y el signo (') para designar los productos de la emisión de los rayos α (isótopos del talio).

3.º Las productos últimos han sido designados con la letra α.

Explicación de las Notas.

Nota 1.—Uranio I. El valor de θ está dado por la ecuación:

θ = 1/λ = 2440 × 0,97 × 3 × 10⁸ × 226 / 238 = 6,75 × 10⁹, en la cual, el factor 2440, representa, en años, la vida media del radio;

el factor 0,97, el coeficiente de ramificación, y 3 × 10⁸ × 226 / 238, la relación existente entre el número de átomos de uranio y de radio en los minerales en equilibrio.
Si la familia del actinio es independiente de la del uranio I, λ no se puede calcular por este método. El valor λ, obtenido por numeración directa de las partículas α emitidas por los compuestos de uranio es:

4,57 × 10⁻¹⁸, de donde, θ = 7,10⁹ años, y T = 4,8.10⁹ años.

Nota 2.—Algunas veces se llama brevilo al uranio X₂.

Nota 3.—La palabra radón reemplaza a los términos emanación del radio y nitón (antes propuesto por Sir William Ramsay).

Nota 4.—El radio C experimenta una doble desintegración: el 99,97 por 100 de los átomos se transforman, por la emisión de los rayos β,

dando el cuerpo RaC', que emite los rayos α, y 0,03 se transforman por la emisión de los rayos α, dando el cuerpo RaC'', que emite rayos β.

Nota 5.—A veces se llama radioplomo al radio D.

Nota 6.—Es frecuente representar el radio C'' por RaC₂.

Nota 7.—Uranio Y. Este elemento es el primer miembro conocido de la familia del actinio. Es posible que derive del uranio I o del uranio II. En este caso el 3% de los átomos de uranio originarían la familia del actinio y el 97% restante, la del radio.

También se emite la hipótesis de la generación de la familia del actinio por un tercer isótopo (hipotético) del uranio, para el cual se ha propuesto el nombre de actino-uranio.

Nota 8.—A veces se dice eka-tantalio para designar el protactinio.
Nota 9.—Una nueva substancia radioactiva, denominada uranio Z, isótopo del protactinio, acompaña, en proporciones mínimas, al uranio (Berichte, 1921, 54 (B), 1131). Su período es de 6 a 7 horas. Emite una radiación β, para la cual DA₁ varía de 0,0014 a 0,012. Su ascendente directo es un isótopo del torio; pero, hasta el presente, no ha sido posible hallarle lugar entre las familias de los elementos radioactivos.

Nota 10.—Actinón designa la emanación del actinio.

Nota 11.—Actinio C. Se observa que 0,2% de los rayos α emitidos por este cuerpo tienen un recorrido a₀ = 6,10 en lugar de 5,12 y de ello se deduce que 0,2% de los átomos experimentan una transformación por emisión de rayos β, como en el caso de las ramificaciones partiendo del radio C y del torio C (Phil. Mag. 1914 (VI), 27.690; 28.818). Son de desear experimentos suplementarios.

Nota 12.—El actinio C'' se llama también actinio D.

Nota 13.—Torio. El valor indicado para λ es el que resulta de una numeración directa de las partículas α emitidas por los compuestos de torio. Todos los demás valores resultan inferiores; el más débil es sólo 0,55 del indicado en la tabla y conduce a los valores θ = 3,45 . 10¹⁰ años y T = 2,37 . 10¹⁰ años. (Phys. Zeit, 1908, 19.259.)

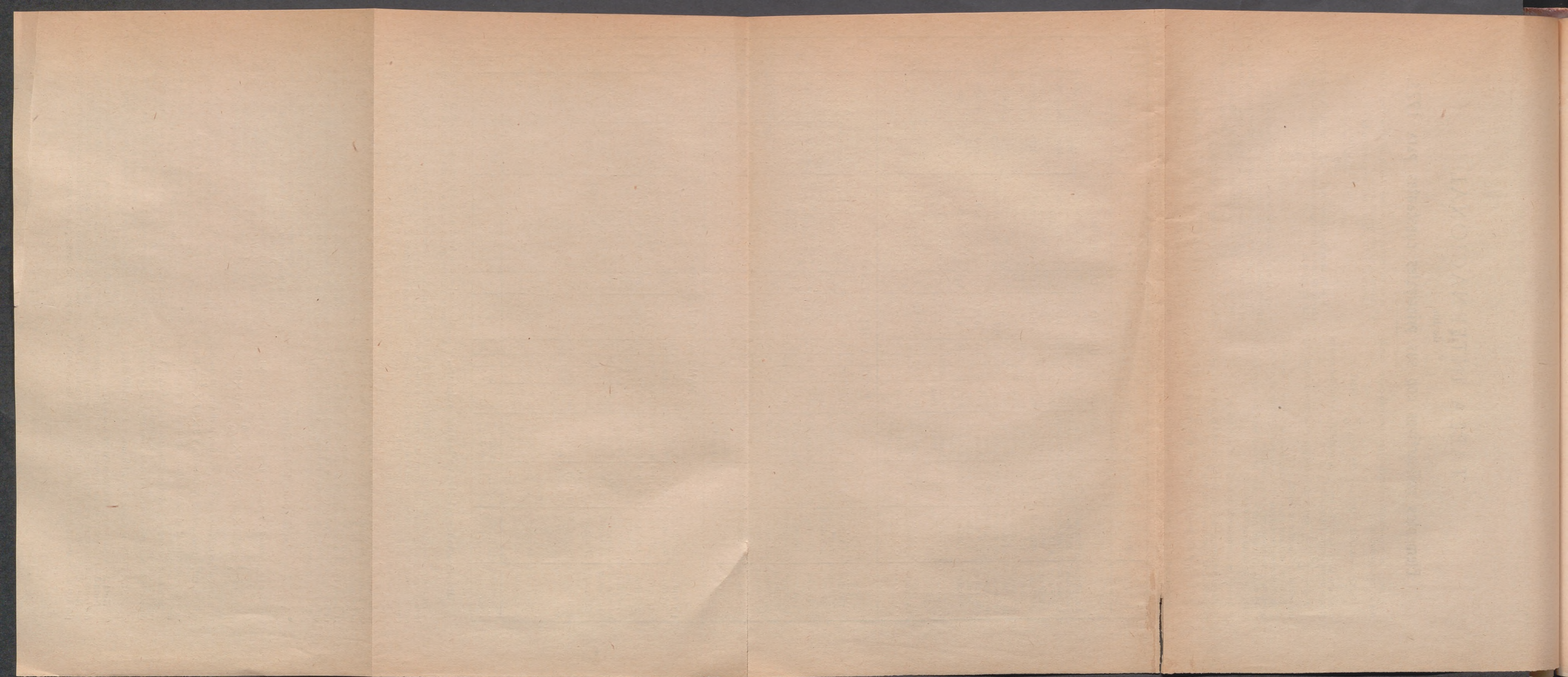
Nota 14.—Torón es la palabra que designa la emanación del torio.

Nota 15.—El Torio C experimenta una doble desintegración: 65% de los átomos experimentan una transformación por emisión de rayos β produciendo Th C', que emite rayos α; y 35% experimentan una transformación, por emisión de rayos α, dando el cuerpo Th C'' que emite el mismo rayos β.

Nota 16.—Torio C. El valor a₀ = 4,69 es el que corresponde perfectamente a V = 0,0572, que ha sido medido directamente.

Nota 17.—El torio C'' ha sido llamado antes torio D.

Nota 18.—Potasio y rubidio. Estos elementos emiten rayos β, pero no presentan otros signos de radioactividad.



Acta de la Junta general extraordinaria

celebrada el día 15 de Abril de 1923

Se abre la sesión bajo la presidencia del Dr. Piñerúa y se da lectura al Acta de la Junta general anterior, siendo aprobada.

Habiéndose publicado en el número 4.º de QUÍMICA, las modificaciones propuestas por el Sr. Morales y conocidas las opiniones de los compañeros que enviaron por escrito su parecer, se redactaron las modificaciones acordadas por unanimidad, en la siguiente forma (que será comunicada a la Superioridad):

«Artículo 10.—La cuota anual para los socios de número que ingresen después del 31 de Diciembre de 1923, será de 15 pesetas y 10 para los socios alumnos; para los que hayan ingresado antes de dicha fecha las cuotas serán de 12 pesetas para los socios fundadores y numerarios y de 9 pesetas para los socios alumnos (sin derecho a Revista, pagarán estos 6 pesetas).

Las cuotas comenzarán a contarse siempre en 1.º de Enero de cada año, cualquiera que sea la época en que ingresen los socios:

A la Revista de la Asociación Nacional de Químicos, podrán suscribirse los que no pertenezcan a la Asociación y los precios de suscripción, serán de 15 pesetas en España y naciones Ibero-americanas, y 20 pesetas en las demás naciones.

Tanto unas como otras cuotas, podrán ser modificadas cuando lo acuerde la Junta general extraordinaria, por mayoría absoluta de votos».

El apartado 5.º del Artículo 11, se redactará en la siguiente forma:

«Los socios no residentes en Madrid, constituirán en cada Distrito universitario Comités regionales, cuyas Juntas elegirán; de ellas formará parte el Delegado que la Junta de gobierno de la A. N. Q., nombre en cada Distrito. Estos Comités regionales podrán arbitrar recursos para su desenvolvimiento, siempre que sea acordado por Junta general de la A. N. Q.».

Como consecuencia de haber cambiado los años académicos por los naturales para los efectos de las cuotas, y con objeto de pasar de unos a otros, ya que la cuota corriente termina el 30 de Septiembre según el régimen antiguo y habría que establecer una cuota supletoria-para los meses que quedan hasta 1.º de Enero de 1924—que sirviera de puente, se acordó que *para los actuales socios y suscriptores o los que ingresen hasta dicha última fecha, la próxima cuota tenga validez desde 1.º de Octubre de 1923, hasta 31 de Diciembre de 1924 (es decir, 15 meses)*

y sea de 15 pesetas (12 pesetas para los socios alumnos y sin derecho a Revista, 9 pesetas).

«Artículo 27. Las Juntas generales se reunirán, a ser posible, el primer domingo de cada mes (excepto en los meses de Julio, Agosto y Septiembre) en Madrid, y además se celebrarán Asambleas en la época y lugar que previamente designe la Junta general extraordinaria convocada para dicho objeto».

Previamente presentados por otros compañeros, fueron admitidos como socios de número los Sres. Bach Marquet de Barcelona y Luna Arenas de Carlet (Valencia) y como socio alumno, el Sr. Terán.

Nuevos suscriptores: Universidad de Murcia; Escuela Especial de Ingenieros de Montes; Instituto G. y T. de Teruel; D. Juan Marcilla, Ingeniero Agrónomo.

Terminada la aprobación de los artículos, y ya en sesión ordinaria el Sr. Gaspar Arnal dió cuenta de un trabajo titulado UN REACTIVO DE EXTRAORDINARIA SENSIBILIDAD PARA EL IÓN CALCIO.

Y no habiendo más asuntos de que tratar, se levantó la sesión a las 12, para que el Dr. Suárez diera su Conferencia sobre «LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA TÉCNICA EN LAS FACULTADES DE CIENCIAS DE ESPAÑA».

Junta general correspondiente al mes de Mayo de 1923

La Junta general se celebrará el domingo día 27, a las 10 y media de la mañana, en el Aula número 9 de la Universidad Central y en ella se conmemorará el 2.º aniversario de la Asamblea general en que se constituyó la Asociación Nacional de Químicos.

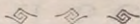
El Dr. Rius Miró tiene anunciado un trabajo sobre *Autoxidaciones electrolíticas*. A las 12, en sesión pública el Dr. Giral dará una Conferencia sobre «QUÍMICA DE SUSTANCIAS GRASAS».

SUSCRIPCIÓN VOLUNTARIA

para favorecer la publicación de QUÍMICA, órgano de la A. N. Q.:
Don Ignacio Martín Robles..... 12 pesetas

NOTICIAS

En la Facultad de Ciencias de Madrid se anunció la provisión de cuatro becas para alumnos que preparen sus tesis doctorales; tres de ellas quedaron desiertas. Nosotros nos permitimos rogar al Claustro de dicha Facultad y muy especialmente, a su Comisión de asuntos económicos estudie si sería conveniente que la cantidad correspondiente a las tres becas no provistas, se concediera a los Laboratorios de aquellos profesores, en que se preparasen tesis. Tal vez fuera más eficaz este procedimiento que el seguido en el concurso último ya que más que por el expediente de los alumnos, debiera concederse la ayuda, al Laboratorio, autorizando al profesor para conceder una retribución mensual al alumno que lo merezca.



Una vez más, rogamos a nuestros compañeros dirijan toda la correspondencia que se relacione con la revista QUÍMICA o en general con la Asociación Nacional de Químicos, al Apartado de Correos y no al domicilio particular de ninguno de sus miembros. Igualmente insistimos en el ruego de que cuantas cantidades se nos envíen, sean dirigidas exclusivamente a la Cuenta corriente del Banco H. A. o al domicilio particular del señor Tesorero, Dr. D. Fernando Aguilar, San Roque, 18, bajo.



El día 26 del próximo mes de Mayo se cumplen los dos años de la celebración de la Asamblea en que unos cuantos compañeros acometimos la empresa de formar una Asociación de Químicos de las Facultades de Ciencias personificando y asumiendo el ideal de contribuir con eficacia el progreso de la Química en España; desde el mes de Marzo de 1921 (sin más interrupción que las de los meses de Julio, Agosto y Setiembre); la A. N. Q., ha dedicado un domingo de cada mes a celebrar sus Juntas generales, sesiones en que, sin descuidar las gestiones en trámite, procurábamos cambiar nuestras impresiones, consultar nuestras dudas y aconsejar al que lo solicitaba. Muy frecuentemente a continuación se dieron Conferencias (unas veces demandada por los compañeros y otras ofrecida espontáneamente por el conferenciante).

Se han celebrado dos Asambleas generales concurridísimas, en las que se debatieron temas de gran interés; sus conclusiones compendaban aspiraciones unánimemente sentidas.

Se organizaron dos cursillos de Química aplicada, dados en la Universidad Central los años 1922 y 1923.

Por último (y tal vez de más vital interés para la Asociación) se fundó la revista de la Asociación Nacional de Químicos, cuyo éxito indiscutible en los pocos números publicados, hace preveer el porvenir que se reserva a QUÍMICA, si no consiguen apagar el entusiasmo de los que la mantienen, los desengaños que, como en toda labor altruista reciben.

Celebrándose la Junta general correspondiente al mes de Mayo el domingo 27, debemos conmemorar dicha fecha del 26 de Mayo de 1921, punto de partida del esfuerzo que los químicos universitarios realizamos para elevar el nivel químico de nuestra nación y para que nuestros títulos gocen merecidamente de un prestigio al que tenemos perfecto derecho.

EXTRACTOS DE REVISTAS

Química física.

Acción de la luz sobre las suspensiones. — M. R. ANDUBERT. — J. Ch. phys. — Marzo 1923.

La luz que interviene en los regímenes estacionarios de los electrones periféricos de los átomos debe poder modificar la intensidad de las fuerzas de cohesión; es esta principalmente la razón por la cual interviene en el equilibrio de las suspensiones. Quincke había ya observado cualitativamente esta acción.

Las suspensiones de azufre sometidas a diversas radiaciones eran preparadas por vía física (precipitación de una solución alcohólica o cetónica de azufre por el agua). Estas determinaciones mostraron que existe en el campo del espectro dos grupos de radiaciones productoras de efectos antagónicos e intermedariamente radiaciones que no ejercen ninguna acción.

En conjunto, la conclusión de las experiencias es que las radiaciones de pequeña longitud de onda (azules y violetas) aumentan la velocidad de la evolución de las suspensiones de azufre, mientras que las radiaciones de gran longitud de onda (rojas) las retardan. Las radiaciones amarillas correspondientes a una longitud de onda aproximadamente 0,600 μ son casi inactivas. Esta diferencia está verdaderamente ligada a las diferencias de absorción óptica que presenta el azufre al estado de disolución, o al sólido.

La reacción de oxidación de una solución de SH_2 es también sensible a la acción de las radiaciones del espectro visible. Las radiaciones azules aceleran la formación del precipitado de azufre, mientras que las radiaciones rojas la retardan.

El estudio de adsorción de iones por el mastic y la goma-guta ha puesto también en evidencia la acción antagónica de los rayos azules y los rayos ro-

jos. Con relación a las suspensiones hechas fuera del contacto de la luz, la cantidad de iones fijados por los granos es mayor, cuando éstos están sometidos a la acción de una radiación azul y menor cuando está sometida a la acción de una radiación roja. Además las radiaciones amarillas se manifiestan como inactivas.

Si estas consideraciones pueden ser generalizadas a todas las suspensiones y a las soluciones coloidales, se podrá admitir que las pequeñas longitudes de onda, tienen tendencia a aumentar la agregación de un medio dispersado mientras que las pequeñas producen el efecto contrario. Si es así la acción biológica de las radiaciones será conforme a esta manera de ver.—*José Lorenzo*.

Catalisis del agua oxigenada por las sales férricas coloidales.—

J. DUCLAUX, —J. Ch. phys. —Marzo 1923.

La reacción es de primer orden y admite una constante de reacción k .

Esta constante es proporcional a la concentración C_{Fe} del hierro e inversamente proporcional a la concentración C_H del ión H.

Resulta de esto que podemos definir una constante de reacción k aplicable a todas las experiencias y calculable por la reacción

$$K = k \frac{C_H}{C_{Fe}}$$

Esta constante es característica de la catalisis del agua oxigenada por las sales férricas; su valor es según la media de los resultados de *Bertelans*. Sobre los sulfatos ferroso y férrico $K = 0,130$ para la temperatura de 40° . El coeficiente de temperatura siendo según el mismo autor 3,25 por 10° , resulta que para la temperatura de 25° que es la de las experiencias $K = 0,022$.

El autor ha hecho un cierto número de experiencias por una técnica idéntica, pero empleando el cloruro férrico y el ácido clorhídrico en vez del sulfato y el ácido sulfúrico y ha encontrado un valor sensiblemente más elevado $K = 0,035$.

La diferencia entre los dos resultados puede ser debida a que el cloruro está en disolución muy diluida más ionizado que el sulfato.

Siendo todas las sales de hierro coloidales empleadas aquí a base de cloruro, el valor obtenido con el cloruro férrico será el tomado como término de comparación en lo sucesivo.—*José Lorenzo*.

Química inorgánica

La estructura cristalina del ioduro de cadmio.—R. M. BOZORTH.—

(Am. Chem. Soc., t. 44 p. 22 32-36; 10, 1922)

El autor estudia la posición de los átomos de Cd y I, en el I_2 Cd cristalizado por medio de los rayos X. Las distancias más cortas entre los centros de los átomos de I y Cd es de 3,00 Å, distancia que corresponde exactamente a la suma de los radios de dichos átomos. Los átomos de Cd están colocados en el centro de las aristas de un paralelepípedo rectangular y cuya arista lateral tiene una longitud de 6,84 Å y la arista base 4,2 Å. Las posiciones de los

átomos de I en el interior del prisma se han determinado comparando las intensidades observadas con las calculadas admitiendo que los poderes reflectores son proporcionales a los números atómicos. La menor distancia entre los centros de dos átomos de I es de $4,21 \text{ \AA}$. La estructura cristalina del I_2Cd es análoga a la encontrada por Aminoft (Z. Koyst. Miner. T. 56 p. 127; 1921) para la piroemita (MnO_2H_2).—J. A.

Preparación del anhídrido solenioso.—J MEYER (D. ch. q. 55 p. 2082-84; 7, 1922).

El selenio se coloca en una navecilla de porcelana, calentada en un tubo de vidrio poco fusible hasta que se funde, se hace pasar una corriente de oxígeno que haya burbujeado por un frasco conteniendo ácido nítrico concentrado. En estas condiciones la combustión del selenio es completa y es tan rápida que 70 gr. de selenio se oxidan en cinco cuartos de hora con este aparato.—J. A.

Notas sobre el calcio.—P. H. BRACE.—Institute of metals (Londres).

El autor pasa revista sobre la historia, propiedades físicas y químicas, las aleaciones y preparación del calcio. Para la obtención aplica el dispositivo de Rathenau que ha perfeccionado.

Utiliza una cuba de grafito que contiene el electrolito fundido; se enfría el fondo por medio de una circulación de agua, mediante la cual se mantiene una costra sólida. La cuba está envuelta de un revestimiento en grafito fino o en negro de humo que protege a la cuba de la oxidación y de las pérdidas de calor. El ánodo, que es doble, está formado por dos placas de grafito enfriadas mediante una corriente de agua y que se pueden mover en todos sentidos; el cátodo, también está enfriado mediante una corriente de agua y con un mecanismo apropiado para que su velocidad sea constante. Mediante especial disposición, puede utilizarse la corriente continua o la alterna.

Primeramente se hace pasar la corriente alterna entre las dos placas de grafito y así se funde una cantidad de Cl_2Ca suficiente para poder sumergir los electrodos; se aumenta el volumen del electrolito fundido añadiendo sucesivamente más cantidades de Cl_2Ca ; cuando se tiene suficiente volumen se cambia la corriente por continua mediante el conmutador y se provoca la electrolisis poniendo el catodo en contacto con la superficie del electrolito. Se obtiene así una barra de calcio de sección constante y de una longitud limitada solamente por la amplitud del movimiento del cátodo. La calidad del metal es tal que muy fácilmente se puede laminar.—J. M. Puig.

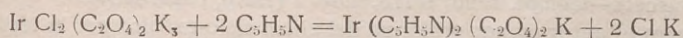
Química orgánica

Irido-dipiridino-dioxalatos de potasio.—DELÉPINE.—Compt. rend. tomo 166, núm. 7 (1923), págs. 445-447.

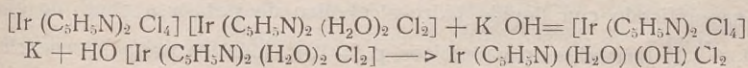
En una nota anterior (Compt. rend. t. 175, (1922), pág. 1075, 1211) han sido descritas las dos series de irido-dipiridino-tetracloruros isómeros, rojos y anaranjados $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2)\text{Cl}_4\text{M}$ y ahora sigue el autor sus investigaciones partiendo de derivados oxálicos.

Duffour ha dicho que el radical oxálico en el irido-tetracloro-oxalato $\text{Ir Cl}_4 (\text{C}_2\text{O}_4) \text{K}_3$ ocupa necesariamente dos sitios contiguos, teniendo en cuenta que reemplazándole por dos moléculas de piridina, sin destrucción de su estructura, se obtiene el derivado *cis* dipiridinado $\text{Ir Cl}_4 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \text{K}$ y es necesario comprobar si es una sal roja o anaranjada la formada, para resolver este problema. Pero, desgraciadamente, la piridina al actuar sobre la sal precipitada produce la combinación $\text{Ir} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \text{Cl}_3 (\text{C}_2\text{O}_4) \text{K}_2$, diferente de la sal; así pues, la piridina substituye al cloro y no al radical oxálico. De esto resulta, que partiendo de los dicloro-dioxalatos $\text{Ir Cl}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \text{K}_3$, si la substitución de la piridina por el Cl se produce preferentemente, se deberá obtener el irido-dipiridino-dioxalato $[\text{Ir} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{K}$. Por lo mismo, los dicloro-dioxalatos *cis* y *trans* deben dar los derivados dipiridinados respectivamente en *cis* y en *trans*.

Actuando piridina (44 a 130°) sobre el irido-dicloro-dioxalato de potasio *cis*, racémico, disuelto en 5 de H_2O se produce un 25 % de irido-dipiridino-dioxalato potásico de color amarillo de azufre



dimorfo (octaedros eflorescentes 16 H_2O) y prismas clinorrombicos no eflorescentes (2 H_2O). Esta sal con agua regia produce un tetracloruro de iridio dipiridinado $\text{Ir} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \text{Cl}_4$ que con $\text{NH}_3\cdot\text{OH}$ da los mismos complejos especiales que el cloruro aislado de las sales rojas. Por tanto se explica que la piridina ocupa los mismos sitios en las sales rojas y en el dipiridino-dioxalato cristalizado y análogamente sucede esto si se trata el dioxalato por HCl pero entonces se forman una serie de combinaciones entre las que existe un irido-dipiridino-tetracloruro de irido-dicloro-diacuo-dipiridina que por un álcali produce un irido-dipiridino-tetracloruro rojo, un compuesto hidroxilado neutro que representa un anhídrido del hidróxido teórico de la sal:



el cloro-oxalato acuo-dipiridinado $\text{Ir} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 (\text{H}_2\text{O}) \text{Cl} (\text{C}_2\text{O}_4)$ e indicios de piridino-pentacloruro $[\text{Ir} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \text{Cl}_5] \text{K}$ y clorhidrato de piridina.

Partiendo del irido-trioxalato $\text{Ir} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \text{K}_3$ en lugar del dicloro-*cis*, se obtiene también el irido-dipiridino dioxalato cristalizado (también el amorfo). La configuración del *cis*-dicloro-dioxalato y del trioxalato ha variado porque sus isómeros son ópticamente activos, admitiendo que el irido-dipiridino-dioxalato conserva su estructura, se llega a que los irido-dipiridino-tetracloruros rojos tienen sus moléculas de piridina en *cis*. Así el dipiridino-dioxalato deberá desdoblarse en antípodas, los cuales pertenecerán a las series *trans-dipiridinadas* partiendo de las sales rojas. Esta conclusión comprueba, también, la obtención y mayor rendimiento del dipiridino-dioxalato cristalizado con el dicloro-dioxalato-*trans* en menos tiempo, así como la producción del cloruro iridico-dipiridinado aislado de las sales rojas con el cloruro platínico dipiridinado de Andersón. Los productos amorfos que deben tener su piridina en *cis*, producen con el HCl sales anaranjadas.—F. A. Gila.

Sobre dos combinaciones definidas del peróxido de N y del alcanfor.—PASCAL (Paul) y SARNIER.—t. 176, núm. 7 (1923), págs. 450-452.

Los autores siguen las experiencias basadas en la propiedad que posee el alcanfor de absorber—liquidando—gases y vapores, por el gran desprendimiento de calor que se produce. Operan, ahora, con protóxido de nitrógeno, el cual forma dos combinaciones ligeramente disociadas en su punto de fusión y que no se disuelven mutuamente al estado sólido.

Del sistema resultan tres mezclas eutécticas: 1.^a funde a -60° (60,5% de peróxido), formada de cristales de la combinación $5 \text{ N}_2\text{O}_4 + 4 \text{ C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ mezclados con cristales mixtos límites de peróxido y alcanfor (27 % de éste); 2.^a funde a $-55,5^{\circ}$ (34,5 % de peróxido), formada de los cristales de las dos combinaciones anteriores y 3.^a que funde a $-46,5^{\circ}$ (26 % de peróxido) y de cristales de la combinación $2 \text{ N}_2\text{O}_4 + 3 \text{ C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ mezclados probablemente con cristales de alcanfor puro.—F. A. Gila.

Sobre los ciclo-exano-dioles 1.2 y el orto-cloro-ciclo-exanol.—GODCHOT (Marcel).—Compt. rend. t. 176, núm. 7 (1923), págs. 448-450.

Prepara el autor monoclorhidrina del glicol ciclo-exénico por la técnica de Detoef usando como manantial de ácido hipocloroso una sol. acuosa de monocloruro acidificada por acético. Así obtiene clorhidrina de p. eb = $84-85^{\circ}$ a 16 mm. cristalizable en una mezcla de benceno y ligroína y de p. f = 29° e inalterables a la luz. Con isocianato de fenilo dan un feniluretano (Cl % en contr. 14,01; calc. 14,00). en agujas prismáticas, estables, p. f = $97-98^{\circ}$.

La clorhidrina con K.OH alcohólica da éter óxido (Brunel) que se descompone como la iodhidrina. El acetato de plata sobre clorhidrina en sol. de acético cristalizable después de ebul. forma Cl Ag y éter monoacético del ciclo-exanodiol (liq.^o incoloro, p. eb = $122-124^{\circ}$ a 10 mm, $D_{15}^{\circ} = 1,091$, $n_D^{15} = 1,4685$),

que saponificado con líquido hidro-alcohólico de potasa a ebul. da glicol $\text{C}_6\text{H}_{10}\begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$ (cristales ortorrómbicos, p. f = 104° , idéntico por consecuencia al orto-ciclo-exanodiol (Brunel) y llamado «cis-ciclo-exanodiol—1.2» porque se obtuvo hidratando el éter-óxido. El glicol de Brunel, según Boeseken y discípulos, p. f = 104° , debe considerársele como el glicol cis trans, pero desdoblable en sus antípodos ópticos; Derx con SO_4H_2 a 0° obtiene el diéter-sulfúrico que con estricina da la sal de estricina racémica que por cristalización fraccionada produce las sales derecha e izquierda; de la sal derecha se saca el diol destogiro (p. f = $110,5^{\circ}$). Parece que el glicol de 104° se debe considerar isómero cis-trans porque el ac. sulfúrico conc. al actuar sobre el diol no produce transposición del compuesto en isómero cis-trans.

Brunel designa al glicol (104°) con el nombre de «cis».

Caracterización de las alcoilglicerinas.—DELABY (Raymond).—Comp. rend. t. 176, núm. 6 (1923), págs. 396-399.

1. *Reacciones utilizando la acción oxidante del Br.*—Transforma la glicerina en dioxiacetona y las alcoilglicerinas en homólogos de este compuesto.

A. *Reacción de coloración.*—1.^o Los liqs. así obtenidos se tratan por

SO_4H_2 dando, en presencia de ciertos alcaloides o fenoles, las coloraciones siguientes debidos al metilglioal y probablemente a sus homólogos:

Reactivos.	Glicerina.	Metilglicer. ^a	Etilglicer. ^a	Propilglicer. ^a	Butilglicer. ^a
Codeína.	Azul, teñido de verde	Verde oliva claro.	Pardo caoba oscuro.	Pardo caoba claro	Amarillo naranja.
Resorcina.	Rojo grosella	Rojo cereza.	Rojo cereza.	Rojo cereza.	Rojo naranja.
Timol.	Rojo Burdeos	Rojo Burdeos	Amarillo pardo.	Amarillo pardo.	Amarillo pardo.
β -naftol.	Verde esmeralda.	Verde sucio.	Verde sucio.	Verde parduzco.	Verde pardo.

fluorescencia.

2.º Añadiendo a los liqs de oxidación una sol. de Br K antes de la deshidratación por el sulfúrico, se notan, en presencia del Br naciente, las tintas siguientes:

Reactivos.	Glicer. ^a	Metilglicer. ^a	Etilglicer. ^a	Propilglicer. ^a	Butilglicer. ^a
AC. Salicílico.	Violeta.	Rojo violáceo	Rojo parduzco.	Rojo parduzco	Rojo parduzco.
Salicilato de Guayacol.	Violeta. Azul.	Violáceo.	gradualmente Negruzco.	hacia Negruzco.	> Rojo violáceo. Negruzco.

B. *Reacciones hidracínicas*.—1.º Los liqs. de oxidación se prestan fácilmente a la formación directa de osazanas. La formada partiendo del producto de oxidación de la metilglicerina tiene aspecto diferente de la glicerosazona; agujas prismáticas radiadas desde el centro o colocadas en cruz.

2.º Destilando los liqs. de oxidación en presencia de sulfúrico los destilados contienen el metilglioal o sus homólogos de los cuales se preparan las osazonas. La oxazona de la metilglicerina se presenta en forma de hojas, mientras que la de los productos de oxidación—deshidratados—de la etilglicerina dan agujas agrupadas que llevan en sus extremos granos redondeados en forma de hojas de helecho. La propil y butilglicerina dan productos aceitosos.

C. *Reacciones de reducción*.—Todos los productos reducen el reactivo Nessler, el licor de Fehling y el nitrato de plata sodo-amoniacoal.

II. *Reacciones utilizando la acción oxidante del permanganato potásico*.—Ninguna de las reacciones de este grupo es específica de la glicerina en C_3 , y se obtienen iguales coloraciones, cualquiera que fuera la glicerina empleada, con los reactivos: codeína, resorcina, timol, β naftol, guayacol, ac. salicílico, reactivo Schiff; todos los liqs neutralizados reducen en frío los reactivos Nessler y Fehling, y precipitan por la fenilhidracina en medio acético.

III. *Reacciones utilizando la acción oxidante del bióxido de plomo*.—Como para la glicerina, la cadena carbonada de los homólogos está ciertamente cortada por la acción del PbO_2 , hay siempre desprendimiento de CO_2 y se percibe olor de formol. La destrucción aumenta de la glicerina a la butilglicerina, y, por tanto, la cantidad de metanal producido disminuye.

Estas reacciones no presentan especialidad por la producción de formol que parece constante para diversos polialcoholes (Denigés); pero para caracterizar el aldehído es necesario retenerle por su sensibilidad.—F. A. Gila.

Sobre el borneol obtenido a partir del derivado magnesiano del clorhidrato de pineno.—M. M. G. VAVON y A. L. BERTON.—Bl. 4.^a s. tomos XXXIII-XXXIV.

Parten de la esencia de trementina francesa y toman la fracción de 155° - 163° [α]_D²⁰ = -39°,5; constituida por una mezcla de α pineno levogiro ligeramente racémico, y de β pineno levogiro no racémico; estos dos carburos dan el mismo clorhidrato, haciendo llegar una corriente de HCl a la esencia enfriada por el hielo, purificando el sólido obtenido por dos cristalizaciones en alcohol.

Para obtener el derivado magnesiano, sobre el magnesio añaden un poco de bromuro de etilo disuelto en el éter y después, gota a gota, la solución del clorhidrato en éter anhidro y agitando continuamente. Terminada la reacción se calienta durante una hora a ebullición; una vez frío llenan el matraz de oxígeno seco y por la cantidad de éste absorbido, calculan aproximadamente el alcohol formado.

Eliminase el Mg de la manera corriente y el alcohol arrastrándolo por el vapor de H₂O. El hidrodicanfeno que la en el matraz; el isoborneol y el borneol se extraen con algo de canfeno y de canfano purificando por cristalización en éter. El rendimiento es de 70 % del teórico.

200 gr. de alcohol son disueltos en un litro de petróleo 100° - 130°; añaden sodio en ligero exceso y calientan 6 a 7 horas en atmósfera de N; decantan para separar el sodio, haciendo llegar una corriente de anhídrido carbónico obteniéndose los derivados carbonatados del borneol e isobornol (éste menos hidrolizable). Cuando la absorción ha terminado se añade hielo, agitando y decantando la capa acuosa. La hidrólisis se verifica poco a poco regenerándose el alcohol. El precipitado se recoge de tiempo en tiempo, se seca y se hace cristalizar en el éter. Aplicadas a estas fracciones el método de análisis de dispersión rotatoria dado por Darmon llegan a la conclusión de que en la serie de reacciones: esencia -> clorhidrato -> magnesiano -> alcohol -> derivado sodado -> derivado carbonatado -> alcohol, la racemización es insignificante.

La proporción del borneol levogiro y del isoborneol destrogiro son respectivamente de 62 % y 38 % que deben conducir al mismo alcanfor destrogiro. Emplean el método de Schmidt: se añade poco a poco 10 gr. de alcohol a 25 gramos de HNO₃ (d=1,42) enfriando y agitando; cuando cesa el desprendimiento de vapores nitrosos se añade el líquido al hielo y el alcanfor formado se precipita. Se lava y purifica por vapor de agua en presencia de un poco de KMnO₄ y se cristaliza. El rendimiento es de 80 a 85 % del teórico.—H. Gómez Ibáñez.

Hidrogenación y deshidrogenación del aceite de ricino y de sus derivados.—BROCHET (André).—Comp. rend. t. 176. número 8 (1923), páginas 513-515.

La hidrogenación del aceite de ricino debe ser hecha a baja presión y a 150-200° en cuya condición se basa el autor para hidrogenar aceite de ricino adicionado de 10 % de Ni activo a 150°. Se observa que la presión cae de 11 atm. a 8 atm. en pocos minutos; el liq. tibio, puesto en una cápsula desprende en abundancia H del disuelto por el Ni bajo presión y su índice de iodo es

85 como el del liq° primitivo. Estas anomalías han inducido al autor a realizar en igualdad de condiciones una experiencia de la que la temperatura inicial es la ambiente y luego calienta progresivamente: con presión de 11 atm. y hasta 65° no existe acción, la absorción principia y la velocidad aumenta a medida que la temperatura se eleva, la cual, mantenida entre 112—114° hasta saturación completa del aceite, necesita 90 minutos; el H absorbido corresponde al teórico. La masa resultante, es de aspecto de ebonita; el hidro-aceite, filtrado del catalizador, tiene $p. f=86^\circ$ e índice de iodo=2.

Esta experiencia demostrativa de que no es el catalizador sino la temperatura la que obra, conduce a formular lo siguiente: la hidrogenación marcha bien con poco catalizador (1 0/0), pero no existe proporcionalidad entre la cantidad de Ni y la velocidad de hidrogenación; el catalizador conservado en el hidro-aceite de ricino a los 15 meses pierde su actividad, no sucediendo esto si está en H₂O cuya actividad queda íntegra después de 12 meses; el catalizador bañado en agua filtrada, secado y puesto de nuevo en aceite, es menos activo que el catalizador fresco bañado en aceite directamente.

El ricinoleato de metilo (preparado por Haller) se hidrogena lo mismo que el ricino y absorbe, hacia 100—105°; a 10 atmósf., en menos de 14h la cantidad teórica de H, cuyo producto obtenido es el k—oxi-estereato de metilo ($p. f=55^\circ$) que corresponde al ácido k—oxi-esteárico o ácido 12—octodecanoico $CH_3(OH)_5CH(OH)(CH_2)_{10}COOH$ ($p. f=81^\circ$) poco sol. en alcohol y éter.

Las oscilaciones de presión notadas en la primera operación deben producirse por hidrogenaciones y deshidrogenaciones sucesivas; calentando en tubo de ensayo el hidro-aceite con catalizador produce espuma y desprendimiento abundante de H.; el producto es mal conductor del calor y tarda en fundir operando en b—m. porque sino el sobrecalentado produce un desprendimiento gaseoso antes de la fusión total; así sucede que es desprendida la mitad del gas (H) entre 270—280°, que arde bien.

El producto final obtenido no corresponde al aceite primitivo, es sólido, blando, $p. f=74$, su índice de iodo 20, la cantidad de gas desprendido por calentam. del hidro-aceite es 40 cm³ por gramo (70 cm³ de H por gramo absorbe el ac. ricino).—*F. A. Gila.*

El ácido camfeno-epi-sec-carbónico.—J. BREDT.—Chim. et Ind. 1923.—Vol. 9.—p. 53.—Enero.

Deshidratando el ácido borneolcarbónico, no se obtiene más que el ácido bornileno carbónico. Pero se había previsto que este último ácido podía transformarse en ácido camfeno-meso-sec-carbónico, lo cual se ha realizado y también en ácido camfeno-epi-sec-carbónico. Estos dos cuerpos son fácilmente distinguibles por el hecho de que el primero dé fácilmente la lactona isómera ya conocida.

El ácido bromhídrico puede fijarse sobre el ácido bornilen-carbónico obteniéndose: 1.° el ácido β . bromado normal que ya ha sido obtenido; 2.° el ácido α . bromado normal; 3.° un ácido bromado de transposición. Este cuyo P. F. es 157°, ha podido en realidad ser aislado puesto que por reducción no da el mismo ácido camfano carbónico que el ácido bonilcarbónico. El carbona-

to de sodio le transforma en ácido β . oxicamfano-epi-sec-carbónico. P. F. 176°.

El oxiácido, por deshidratación y el bromoácido mediante la quinoleína dan el mismo ácido camfanocarbónico (IV). Si sobre este último se fija ácido acético por el procedimiento de Bertram y Waldbaum, se obtiene una mezcla de acetatos que por saponificación dan los ácidos sec- β -oxicamfano-epi-carbónico y el δ . oxicamfano-epicarbónico.—*J. M. Puig Marqués*.

Acción del ácido sulfúrico sobre el caoutchouc.—F. KIREHHOT.—(Koll. Zeit. t. 30 p. 176—186, 1922).

Por el contacto del $\text{SO}_4 \text{H}_2$ el caoutchouc, disuelto en disolventes ordinarios, sufre una modificación que se pone de manifiesto por el análisis elemental y por la determinación de las cantidades de Br. S y O que puede absorber. Esta modificación no es una simple polimerización, sino una modificación de la estructura molecular. Bien entendido que a estas modificaciones químicas corresponden modificaciones de elasticidad, plasticidad, solubilidad etc., de la reseña que llevan al autor a consideraciones sobre las fórmulas estereoquímicas que se deben atribuir a estas diferentes formas y que serán espirales formadas por ciclos más o menos complejos. La modificación producida por el $\text{H}_2 \text{SO}_4$ será debido a la formación de grupos metilénicos y la comparación se hace con cautchout vulcanizado, también metilénico y que se oxida fácilmente.

El autor defiende la fórmula empírica que propone ($\text{C}^{19} \text{H}^{17}$) contra la corrientemente admitida ($\text{C}^{10} \text{H}^{16} \text{N}$). A la modificación tetramethyténica del cautchouc corresponde una variación cuantitativa de su peso específico.

Química analítica

Nuevo reactivo práctico para reconocer los nitritos en el $\text{H}_2 \text{O}$.—M. EPPLEY y W. C. VOSBROCH.—Ch. phis. t. 26. p. 376-379; 11-22.

Por medio de una solución de resorcina en $\text{H}_2 \text{SO}_4$ se obtiene por adición del reactivo al $\text{H}_2 \text{O}$, un anillo rosa en caso de presencia de nitritos. Esta reacción permite una valoración colorimétrica.—*H. Gómez Ibáñez*.

Estudio sobre la valoración del mercurio por vía electrolítica rápida.—DEEUS.—(Bull. Soc. chim. de Bélgica) t. 31. P. 302-323; 10 1922.

De estos estudios saca la consecuencia que en la valoración rápida electrolítica del Hg es preferible emplear electrodos de Au; el depósito es más adherente, que en el caso de emplear electrodos de Pt y permite el lavado con alcohol y éter y desecación sin pérdida de Hg. Las valoraciones efectuadas en presencia de sales complejas no dan buenos resultados. El autor prefiere el empleo de electrolitos simples ($\text{NO}_3 \text{H}$, $\text{SO}_4 \text{H}_2$). Las sales mercuriosas deben oxidarse por medio del $\text{MnO}_4 \text{K}$, Br o disolución en $\text{NO}_3 \text{H}$.—*H. Gómez Ibáñez*.

Determinación del azufre en el caucho vulcanizado.—J. W. DYER y WATSON.—(D. Soc. Chem. Industr. p. 251. t. 41—1923).

Azufre combinado. — 0'5 gr. del caucho, se oxida con unos 30 o 40 gramos

de NO_3H de densidad 1'4 primeramente en frío, luego hirviendo hasta obtener un líquido claro. Luego se añaden unos 2 gr. de permanganato en polvo hasta formación de un precipitado negro. Se evapora a sequedad y el residuo se redisuelve en unos 10 cc. de ClH . Vuélvese a evaporar a sequedad y se disuelve por fin en agua, en la que después de acidular, se precipita el sulfato básico como de ordinario.

Azufre libre.—Agótanse 1 o 2 gr. de producto por acetona pura. A esta solución acetónica se le añade MnO_4K en polvo hasta que persista la coloración roja. Agítase unos minutos y luego se deja posar media hora a la temperatura ordinaria. Elimínase la acetona, en la estufa a 100 grados, disuélvese el residuo en la cantidad precisa de ClH concentrado. diluir, añadir NH_3 hasta que comience a enturbiarse, luego volver a acidular con precaución y precipitar ya normalmente con sal de bario y a la temperatura de la ebullición. *M. Clavera.*

Determinación gravimétrica del manganeso.—L. W. WINKLER.—(Zeit. f. angew. Chem. t. 35, p. 234, 1922.)

Describe el autor las condiciones óptimas de precipitación del Mn al estado de P_2O_5 Mn (N H_3). Emplea para 0'1 gramos de Mn en 100 c. c., 2 gramos de Cl NH_4 , neutraliza luego la solución lo suficiente para que sea ácida al rojo de metilo y añade luego 10 c. c. de $\text{PO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{H}$ al 20 %. Después de un día de reposo, filtra el precipitado obtenido, lo lava con 50 c. c. de agua fría saturada de fosfato manganeso amónico y después con un poco de alcohol metílico, seca dos horas a 100° y lo pesa. El precipitado no pierde en la desecación la molécula de agua de cristalización, y contando con ella hay que hacer los cálculos. La presencia de ClK no estorba esta determinación; en cambio el Cl Na ocasiona resultados elevados.—J. M. CLAVERA.

Dosificación de los grupos metilos en los mercaptanes metilados.—J. POLLAK y A. SPITZER.—(Mon. f. Ch. t. 48, p. 113, 1922; segun: Bull. Soc. Chim. t. 34, p. 191, 1923).

Los autores aplican al caso un método que recuerda el de Zeisel para grupos metoxilos. El reactivo usado es también IH de densidad 1'7 con adición de fenol preconizada por Weishut. Los gases que se desprenden (yoduro de metilo, sulfhídrico y mercaptán) se lavan en una mezcla de fósforo rojo y una solución al 20 % de sulfato de cadmio acidulada con $\text{SO}_4 \text{H}_2$, a fin de absorber el SH_2 sin retener el ICH_3 ni el mercaptán; estos últimos son luego retenidos por una solución alcohólica de $\text{NO}_3 \text{Ag}$. El precipitado formado de S Ag_2 y de mercaptida de Ag se filtra sobre filtro tarado y se pesa después de desecarlo a 100°; se calcina luego en presencia de NO_3H y de I y se vuelve a pesar: así se deduce el peso de I Ag procedente del ICH_3 . En la memoria exponen los autores ejemplos numerosos de análisis de compuestos metilados.—J. M. CLAVERA.

Separaciones del cinc, por medio del fosfato amónico.—G. LUFT.—(Chem. Zeit, t. 46, p. 365 1922).

Separa el manganeso y el cinc, precipitando aquél al estado de fosfato en

presencia de amoníaco en exceso ($\frac{1}{4}$ parte del líquido total). En el líquido que filtra va el cinc, de donde luego puede precipitarse por ebullición.

Separa luego también el cinc del aluminio y del hierro por medio del mismo reactivo en solución fuertemente cargada de ácido acético ($\frac{1}{3}$ del volumen total). De este modo precipitan sólo el Al o el Fe y el Zn pasa en la filtración.

Aunque el autor preconiza la aplicación práctica de dichos métodos de separación, puede verse en los cuadros que presenta, que todos los resultados son débiles para el Zn, en ocasiones hasta de un 2.5 %.—J. M. CLAVERA.

Investigación rápida del bismuto en las orinas y en la saliva.—D. GANASSINI.—Boll. Chim. Farm. t. 61, p. 321—1922.)

El autor simplifica el método de Vanino-Treubert, basado en la reducción del hidrato de Bi o de sus sales, por los estannitos alcalinos.

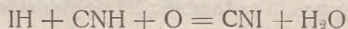
La reacción es característica del Bi y marcha bien aun en presencia de diferentes sustancias orgánicas.

La técnica, es sencilla y rápida: A 10 c. c. de orina, se añaden 2 c. c. de disolución de cloruro estannoso (a 5 % de Sn), y sin preocuparse del precipitado que se forme, se añaden luego 5 c. c. de Na OH al 20 %. Por agitación, el abundante precipitado blanco formado, se redisuelve en el exceso de álcali, y sólo en presencia del Bi, la reducción produce un sedimento grisáceo o negro al cabo de media hora.

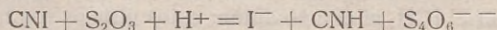
La confusión con Hg no es posible, puesto que la reducción de éste por Cl_2Sn , sólo tiene lugar en medio ácido.—J. M. CLAVERA.

Nuevos métodos yodométricos.—R. LANG.—(Zeit. anorg. und alg. Chem. p. 3332, t 122—1922).

Estudia unos métodos volumétricos de determinación de ioduros, fundados en que la oxidación de éstos en solución clorhídrica o sulfúrica, por medio de líquidos valorados oxidantes (iodato, permanganato, etc.) en presencia de CNH origina cianuro de yodo, cuerpo de disociación tan débil que puede servir como indicador de fin de la reacción la decoloración del engrudo de almidón.



Además, el CNI formado puede valorarse inmediatamente por el thio-sulfato:



El autor describe detalladamente tres métodos para la valoración de los ioduros, según que se emplee como oxidante el iodato, el permanganato o el nitrito potásicos. Estos métodos se han ensayado en presencia de bromuros y de nitratos; estos últimos no estorban, los primeros entorpecen la valoración en el caso de oxidar con permanganato.

En la Memoria se indica también en qué condiciones pueden dosificarse ioduros o iodatos en presencia de yodo libre; y también iodatos frente a ioduros. Estúdiase también como se comporta el CNH en presencia del cloruro de yodo y del ácido hipoyodoso.—J. M. CLAVERA.

Determinación cuantitativa del carbono y del hidrógeno por medio de la mezcla crómica.—L. S. SIMÓN y A. J. GUILLARMIN.—(Comp. rend.—t. 175, p. 525—1922).

En el caso de sustancias que sean oxidadas completamente por Cr O_3 , si empleamos un exceso de oxidante, y medimos luego el O del mismo que ha sido consumido, podremos saber el H que existía en la combinación. El residuo del oxidante se determina por volumetría, después de verificada la combustión y leído el volumen gaseoso.

En lugar de Cr O_3 se usa $\text{Cr}_2 \text{O}_7 \text{K}_2$ (unos 2 gramos). La valoración se hace luego sobre una parte alícuota del residuo, empleando un exceso conocido de sal ferrosa que luego se determina con la solución de permanganato. Empleando un matraz de 100 cc. y una muestra de la sustancia de unos decigramos, las soluciones más convenientes son la $\text{N}/_{100}$ para la sal de Moher y la $\text{N}/_{200}$ para el permanganato.

Este método se aplica a los biácidos de cadena lineal y a sus esteres metálicos, a todos los derivados del grupo de los azúcares que no tengan CH_3 fijo a un C, a los alcoholes aromáticos, a los fenoles, etc. En resumen se aplicará bien el método para todos los cuerpos en los que el dicromato verifique una oxidación completa.—J. M. Clavera.

El Silicio en el Aluminio.—R. GUERIN.—(Ann de Ch. Analytique; Enero 1923).

El Si y el Fe constituyen las dos impurezas que se encuentran en el Al cuyo valor comercial está determinado por el porcentaje de aquéllos.

El Método oficial francés de valoración es: Atacar en frío 2 grs. de metal por mezcla de $\text{ClH} + \text{NO}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2$ insolubilizar SiO_2 , disolver en agua, filtrar, calcinar y pesar en crisol de Pt. Eliminar SiO_2 con $\text{FH} + \text{SO}_4 \text{H}_2$ y volver a pesar. La diferencia es SiO_2 .

Valoración del Fe: 2 grs. de metal son atacados en frío por ClH (s : s) hasta terminar desprendimiento gaseoso, deluir a 200 c. c., agregar, como acelerador, 5 c. c. de sol. acuosa $2/_{1000}$ de Fe.

Valoración de Al_2O_3 : En tubo de combustión de 39 cm $\times$ 30 mm. se coloca navecilla de cuarzo con 2 grs. de Al comercial se calienta a 350° y se hace pasar, Cl seco y puro, que elimina Al y Fe al estado de cloruros. Se deja enfriar y pesa ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$) se calienta al rojo en mufla lo que elimina el C, y se vuelve a pesar.

El estudio térmico y metalográfico de las aleaciones Si + Al prueban que el Si se encuentra en dos estados: Si combinado soluble en agua regia y transformable en SiO_2 por oxidante y Si grafitoide atacable sólo por $\text{FH} + \text{NO}_3\text{H}$ y no transformable en SiO_2 por oxidantes.

En esta particularidad se basa el método de valoración siguiente: 2 grs. de metal son atacados por la mezcla $\text{ClH} + \text{NO}_3 + \text{SO}_4 \text{H}_2$ como se indicó anteriormente, evapora, calcina y se obtiene un peso A = grafitoide + SiO_2 de Si combinado, en el residuo se elimina SiO_2 con $\text{FH} + \text{SO}_4 \text{H}_2$ y se obtiene un residuo de peso B; $\text{A} - \text{B} = \text{SiO}_2$ de Si combinado; en el residuo B se elimina el grafitoide con $\text{FH} + \text{NO}_3\text{H}$ y se obtiene un residuo de peso D; $\text{B} - \text{D} = \text{Si grafitoide}$.

Si total: 2 grs. del Al se atacan por la mezcla $\text{Cl H} + \text{N O}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2$ el residuo se funde en crisol de Pt. con CO_3Na_2 y se evapora la sal acuosa del producto de fusión con SO_4H_2 de 1'42 hasta humos blancos. Se disuelve en agua caliente, filtra, calcina y pesa, se trata por FH y se vuelve a pesar; la diferencia da la SiO_2 del Si total. Esta operación contrasta las dos anteriores pues se debe tener $\text{Si total} = \text{Si grafitoide} + \text{Si combinado}$.—JOSÉ BARRIO.

Microvaloración molibdo manganimétrica del Fe en l. c. c. de sangre.—G. FONTES y L. THIVOLLE.—Soc. Biol. de Strasbourg.—T. LXXXVIII.—número 11.

Se añade a la muestra de sangre un volumen 10 veces al suyo de una solución acuosa de ácido pícrico; el precipitado se filtra a la trompa, se lava, seca y se incinera el filtro mediante un micro-horno de mufla de Pregl. La incineración catalizada por las primeras partículas de Fe_2O_3 formadas, es rápida y el óxido obtenido es muy dividido.

Se reduce este óxido por una corriente de hidrógeno (2 o 3 burbujas por segundo). Durante la reducción la temperatura de la navicilla no deberá pasar de la del rojo sombra. Se deberá parar de calentar desde que el Fe comience a aglomerarse. Se deja enfriar la navicilla en corriente de hidrógeno.

Se disuelve el Fe muy dividido y no pirofórico así obtenido en 5—10 cc. del reactivo molibdico fosfórico de la fórmula siguiente:

Molibdato amónico, 40 gr.

Sosa pura al alcohol, 10 gr.

Agua, 100 cc. aproximadamente.

Se hace hervir hasta expulsión del amoníaco y se añade.

Acido fosfórico oficial, 40° B.^a $d=1,35$ 250 cc.

Carbonato de cobre, 0,50 gr.

Hervir un cuarto de hora y completar a 1000 cc.

El poco cobre que lleva este reactivo es absolutamente necesario para catalizar la reacción de disolución.

El color azul de los subóxidos de molibdeno aparece a medida que el Fe pasa al estado de Fe_2O_3 . Se valora este azul mediante el permanganato potásico de 0,08 % hasta decoloración sin llegar al color rosa.

La cantidad exacta de permanganato será determinada mediante una solución de sal de mhor pura, 140 gr.

PO_4H_3 concentrado, 1 cc.

H_2O destilada, c. S. para 1000 cc.

10 c. c. de esta solución (correspondientes a un desplazamiento de 0,2 c. c. de oxígeno) se echan en 5 c. c. del reactivo molibdico-fosfórico y el azul aparece y se valora con el permanganato que se quiere valorar.

Sea T. el número de c. c. empleados. La ecuación en conjunto de la reacción es $2\text{Fe} + 30 = \text{Fe}_2\text{O}_3$, demostrando que a 112 mgz. de Fe corresponden 33.400 c. c. de oxígeno 0,2 c. c. (o T. c. c. de permanganato corresponden

$\frac{112 \times 0,2}{33.400} = 0,666$ mgr. de Fe; luego 1 c. c. de permanganato corresponde a $\frac{0,666}{T}$ mgr. de Fe. Multiplicando el número de c. c. de permanganato obteni-

do en la valoración por esta cifra se tiene la cantidad de Fe en el volumen de sangre medido. La duración de la valoración es 30 minutos y el error medio es 2 a 3 %.—José Lorenzo.

Química vegetal

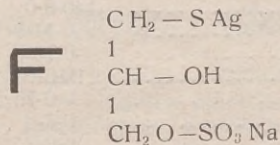
Nuevas investigaciones relativas a la presencia de la loroglosina en las orquídeas indígenas—DELAUNEY (P.)—Comp. rend. t. 116, núm. 9 (1923), págs. 568-600.

En este trabajo se sigue estudiando en once especies de la familia Orquídeas (*Epitactis latifolia*, *E. atrorubens*, *Ophrys muscifera*, *Orchis pyramidalis*, *O. conopsea*, *O. purpurea*, *O. Morio*, *O. maculata*, *O. latifolia*, *O. maseula* y *O. militaris*). El aislamiento de la loroglosina (glucosido aislado por Bourquelot y Bridel del *Loroglossum hircinum* Rich.) en las partes frescas y y aereas de las plantas, hasta ahora encontrado en 17 especies de orquídeas de cinco géneros diversos. (*Loroglossum*, *Orchis*, *Opophrys*, *Cephalantham* y *Epipactis*).—F. A. GILA,

Química médica

Sobre la posibilidad de realizar la desinfección intestinal.—LUMIÈRE.—Compt. rend. t. 176, núm. 8 (1923), págs. 540-541.

Basados en que las sales de plata son agentes bactericidas (muy irritantes por precipitar las materias albuminoides, cloruros y ciertos elementos de los tejidos y liqs. humorosos) ha preparado el autor entre los complejos sulfurados cuyo calor de formación es más elevado que en los del mismo metal combinado con el Cl, el cuerpo llamado argentotiotiglicerino-sulfonato de sodio (35 % de Ag metal) F. Polvo amarillo, sol. en H_2O , no precipita ni por $NaOH$, ni por cloruros, ni por ovalbúmina, no se altera con la luz ni mancha los tejidos y su toxicidad (por vía gástrica) es débil con más de 1 g. por kilogramo se produce la muerte.



F. A. Gila.

Cotizaciones de productos

Día 20 de Abril

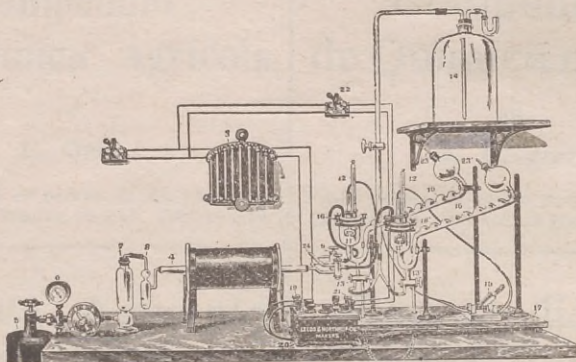
Acetato sódico 97-98 %	25-0-0	Libra
Acetofenona	0-10-6	»
Acetato de amilo	0-2-10	»
Acido cítrico	0-1-85	»
» gálico	0-3-0	»
» salicílico	0-2-4	»
» sulfanílico	0-1-6	»
» tánico	0-3-3	»
» tartárico	0-1-35	»
Acido acético 40 % tecn.	23 a 25	Libra T
» nítrico	24-10-0	»
Aldehído cinámico	0-14-9	»
Amoníaco	7-12-6	»
Anilina aceite	0-0-95	»
Anetol	0-4-3	»
Anhidrido acético	0-1-6	»
Arsénico blanco	70 a 75	»
Benzol crudo	0-1-1	galón
Benzaldehído	0-3-0	»
Benzoato de bencilo	0-3-0	»
Benzoato de metilo	0-8-6	»
Bitart ato potásico 99 %	0-96-0	quintal
Bicromato potásico	0-0-6	Libra
Bicarbonato sódico	10-10-0	»
Bisulfito sódico 60-62 %	20-0-0	»
Butirato	0-8-0	»
Carbonato amónico	37-10-0	T
» magnésico	38-0-0	»
Citral	0-9-6	»
Citronelol	0-22-6	»
Cloruro aluminico anch	0-1-0	»
Cloruro amónico	32-0-0	»
Clorato sódico	0-0-6	Libra
Creosota	0-11-1	galón
Cresol 98 %	0-2-3	Libra
Dinitrofenol	140-0-0	T
Eugenol	0-11-0	»
Geranios	0-10-6	»
Hiporsulfito sódico	16-0-0	»
Sulfuro de zinc	0-0-75	Libra
Heliotropina	0-7-6	»
Hipochorito cálcico	6-0-0	»
Ioduro potásico	0-15-8	»
Mentol	0-31-0	»
Monoclorobenzol	65-0-0	T
Naftalina criste	17-10-0	»
Nitrobenceno	0-0-85	Libra
Nitrofenol	0-1-9	»
Oxido magnésico	85-0-0	T
Nitrito sódico 100 %	28-0-0	»
Piridina 90/140	0-12-0	galón

LUIS VASQUEZ

Princesa, 1. / / MADRID



APROVISIONAMIENTO GENERAL
DE LABORATORIOS. — MOBILIARIO.
CRISTAL SOPLADO Y GRADUADO.



Aparatos especiales de precisión para Laboratorios industriales
y de investigación, QUÍMICOS Y QUÍMICO-FÍSICOS.

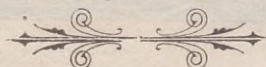
Análisis y ensayos de metales.—Radiometalografía.
Hornos eléctricos.— Medidas eléctricas.—Análisis
:: :: de gases, lubricantes y combustibles. :: ::

BACTERIOLOGÍA.

Estudio y construcción de aparatos especiales. — Certifi-
:: :: cados de contraste en el material de precisión. :: ::

Sírvase pedir ofertas y proyectos.

Parafenilenodiamina.....	0-12-6 Libra
Permanganato potásico.....	0-0-10,5 »
Potasa cáustica 88-90 %.....	35-0-0 T
Resorcina.....	0-5-6 Libra
Sulfato de quinina.....	0-2-35 »
Sulfato de cobre.....	27-0-0 T
Sosa cáustica 76 %.....	20 a 21 Libra
Sulfito sódico.....	17-5-0 »
Salicilato.....	0-3-6 »
Tolueno 90 %.....	0-1-10 »
Tártaro emético.....	0-1-4 »
Tartrato sodo-potásico.....	0 82-6 quintal
Terpinol.....	0-3-1 »
Timol.....	0-18-0 Libra
Toluidina.....	0-5-0 »
Xilol.....	0-3-1 »



IMPORTANTES OBRAS DE LA SECCIÓN DE QUÍMICA

Compendio de Química Industrial

por

Pedro Carré

Forma dos tomos en octavo, de 1.093 páginas, ilustrados con 220 grabados. Rústica, 30 p'tas. Encuad. en un solo volumen. Tela, 33 ptas

Examen de la pureza de los reactivos químicos

por el

Dr. C. Krauch

Esta obra forma un tomo en cuarto, de 288 páginas. Rústica, 7'50 ptas. Tela, 10'50 ptas.

Compendio de Química Agrícola

por

E. Gain

Forma un tomo en octavo, de 492 páginas y 137 grabados. Rústica, 15 ptas. Tela, 18 ptas.

Compendio de Química médica

por

A. Desgrez

Forma un tomo en octavo, de 500 páginas, con 101 grabados. Rústica, 15 ptas. Tela, 18 ptas.

Química Agrícola Química del Suelo

por

G. André

Forma un tomo de 570 páginas. Tela, 12 ptas

Compendio de Química orgánica

por

Oppenheimer

Forma un tomo en octavo, de 280 páginas.

Química Agrícola Química vegetal

por

G. André

Esta obra forma un tomo con un total de 617 páginas. Rústica, 10 ptas. Tela, 12 ptas.

Compendio de Química fisiológica

por

M. Arthus

Un tomo en octavo, de 480 páginas, 114 grabados y 5 láminas. Rústica, 22 ptas. Tela, 25 ptas.

Para los pedidos dirigirse a la

Revista QUÍMICA, Apartado de Correos, núm. 12.187.—MADRID (12)

Patentes relativas a Química Industrial

81.660. Don Clemente García Ceniceros, residente en Burgos. Pat. introd. por «La elaboración y manufactura de la mica y productos derivados de la misma». Conc. en 19 de Febrero de 1923.

83.625. Reinhartin—Werk Fabrik G. M. C. H., residente en Munich (Alemania). Pat. (veinte años) por «Un líquido refrigerador de un punto bajo de congelación, mediante el empleo de disoluciones acuosas». Conc. en 6 de Diciembre de 1922.

83.642. Société Générale d'Evaporation Procedes Prache & Bonillon, residentes en París (Francia). Pat. por «Un procedimiento para separar del aceite y de los cuerpos grasos los disolventes que hayan servido para su extracción». Conc. en 12 de Diciembre de 1922.

83.655. Naamlöze Vennotschap Glasfabrick «Leerdam» v. h. Jekel Mijnsen & C.^o y Dr. Cornelis Johannes van Nieuwenburg, establecidos en Leerdam, y 135 Rotterdamsche weg, Delft, respectivamente; ambos en Holanda. Pat. inv. por «Un procedimiento para fabricar artículos de vidrio termorresistentes». Conc. en 12 de Diciembre de 1922.

83.662. Henri Harris, residente en núm. 70, Lombard Street, Londres (Inglaterra) Pat. inv. por «Un aparato de sistema perfeccionado para el refinado o extracción de metales». Conc. en 15 de XII-1922.

83.664. Mr. Jacques Duclaux, residente en núm. 34, rue du Bac, París (Francia), Pat. inv. por «Un procedimiento de clarificación y ed estabilización de las bebidas y otros líquidos fermentados o no». Concedida en 15 XII-1922.

83.706. John Pressly Scott, residente en núm. 2, Lonsdale Road, Toronto, Ontario Canadá. Pat. inv. por «Perfeccionamientos en electrolizadores y en electrodos para los mismos». Conc. en 14-XII-1922.

83.707. La Société Anonyme «Quartz et Silice», residentes en núm. 5, rue Cambacérés, París, Francia. Pat. inv. por «Un procedimiento de fabricación de cuarzo fundido transparente y exento de burbujas, por medio del horno eléctrico». Conc. en 14 de Diciembre de 1922.

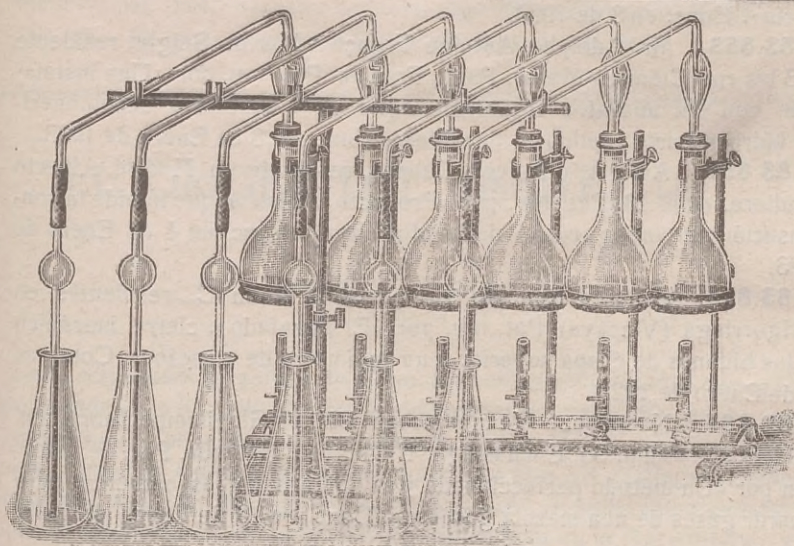
83.719. Mr. Ernest Yeoman, residente en 71, Mauldeth Road, Withington, Manchester, Lancaster, Inglaterra. Pat. inv. por «Mejoras en los tubos de vacío». Conc. en 29 de Enero de 1923.

83.728. Friedrich Helbig, residente en Alemania. Pat. inv. por «Un procedimiento y aparato para conseguir máximas temperaturas de combustión». Conc. en 18 XII-1922.

Instalación completa de Laboratorios Químicos



PRESUPUESTOS Y PROYECTOS



Jodra & Estévez

Príncipe, 7



MADRID

83.736. A. B. C. D. Società Italiana Asfalti, Bitumi e Derivati, Remo de Bartolomeis e Romulo de Bartolomeis, residentes en Roma y en Milán. Pat. introd. por «Procedimiento para la destilación de rocas asfálticas, esquistos bituminosos y otras materias análogas». Conc. en 5 de Enero de 1923.

83.754. Sulzer Freres. Sociéte anonyme, residentes en Winterthur, Suiza. Pat. inv. por «Una pequeña máquina frigorífica compuesta de un motor de mando, de un compresor, de un condensador y de un vaporizador». Conc. en 8 de Enero de 1923.

83.843. La Marquise des Ligneris, née Charlotte Tailhandier du Plaix, residente en núm. 250 rue de Rivoli, París (Francia). Pat. introducción por «Un sistema de acumulador eléctrico, ligero y de alta-potencia». Conc. en 8 de 1923.

83.853. Mr. Adolphe Antoine François Marins Seigle, residente en 3 bis rue Clémens Marot, París, Francia. Pat. inv. por «Una instalación, con los aparatos correspondientes para destilar y despolimerizar hidrocarburos líquidos o licuables». Conc. en 8 de Enero de 1923.

83.857. Amir A. d'Astech Callery, residente en Madrid, Alberto Aguilera, núm. 16. Pat. inv. por «Producto industrial que impide la condensación del vapor acuoso de la atmósfera». Conc. en 4 de Enero de 1923.

83.875. Señores Roncero y Compañía, S. en C., residentes en Arrigorriaga (Vizcaya). Pat. inv. por «El agrafado o cierre mecánico de los bidones de chapa superior a un milímetro de espesor». Conc. en 10 de Enero de 1923.

83.887. Naamlooze Vennootschap Philips'Gloeilampenfabrieken, residentes en núm. 33, Enmasingel, Eindhoven, Holanda. Pat. de invención por «Un método perfeccionado y su aparato correspondiente, para separar gases de una mezcla gaseosa». Conc. en 16 de Enero de 1923.

