

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

208

COMPORTAMIENTO DEL SODIO METALICO EN
DIETIL ETHER EN PRESENCIA DE
CLORURO FERROSO Y CLORURO DE CALCIO

T E S I S

Que para obtener el Título de

Q U I M I C O

P r e s e n t a

JOSE GARZON ARIAS

MEXICO, D. F.

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS 1979
ABO U.T. 1-142
FECHA _____
PROC _____
S _____



OSCAR GARCIA RIVERA
MARITZA RODRIGUEZ PEREZ

PRESIDENTE ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO

VOCAL GUILLERMO BARRAZA ORTEGA

Jurado asignado originalmente según el tema. SECRETARIO MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

1er. SUPLENTE MERCEDES MEIJUEIRO MOROSINI

2do. SUPLENTE GUILLERMO JOSE VALENZUELA

Sitio donde se desarrolló el tema: Universidad Nacional

Autónoma de México Facultad de Química

Nombre completo y firma del sustentante: JOSE GARZON ARIAS

Nombre completo y firma del asesor del tema: MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

¡ Ho que Hermoso !

Si no lo hubiera visto,
no lo hubiera creído.

Gracias Padre.

Gracias Madre.

Mis Hermanos.

Con Afecto y Profunda Admiración

Ing. Martha Rodríguez

Dr. Alejandro Cuevas.

I N D I C E

	Páginá
I. INTRODUCCION.....	1
II. GENERALIDADES.....	4
1. Propiedades físicas del sodio.....	5
a) Densidad del sodio.....	6
i) Del sólido.....	6
ii) Del líquido.....	8
b) Viscosidad.....	9
c) Conductividad térmica.....	11
d) Resistividad eléctrica.....	12
2. Propiedades termodinámicas del so- dio.....	14
a) Presión de vapor.....	15
i) Datos experimentales.....	15
b) Entalpías y calores de vaporiza- ción.....	17
3. Comportamiento químico del sodio...	20
a) Relación entre la estructura electrónica del sodio y su com- portamié ⁿ to químico.....	21
b) Reacciones químicas caracterís- ticas.....	23
c) Reacciones poco comunes.....	23
i) Reacciones con éteres.....	23
ii) Reacciones con haluros inor- gánicos.....	24
i.1 Cloruro de hidrógeno...	27
i.2 Cloruro de calcio	27
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
1. Preparación, purificación y especi- ficación de los reactivos emplea- dos.....	31

a) Preparación del cloruro de hierro II anhidro.....	33
b) Purificación del cloruro de calcio.....	33
c) Especificaciones y características del sodio metálico empleado.....	34
d) Purificación y anhidrado de éter dietílico.....	34
e) Obtención del alcohol etílico absoluto.....	36
2. Comportamiento del sodio metálico en éter dietílico en presencia de cloruro de calcio y cloruro ferroso.....	37
a) Desarrollo experimental.....	38
b) Análisis del sólido obtenido en la experimentación.....	44
i) Descripción preliminar...	44
ii) Pruebas físicas..	44
ii.1 Punto de fusión.....	44
ii.2 Pruebas de solubilidad.....	44
iii) Pruebas químicas.....	45
iii.1 Análisis de acidez de soluciones acuosas.....	45
iii.2 Análisis Elemental.....	46
iii.3 Residuos por calcinación.....	46
iii.4 Análisis espectroscópico.....	46
4.1 Difracción rayos X.....	46
4.2 Infrarrojo....	46
IV. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	51
BIBLIOGRAFIA.....	57

I

I N T R O D U C C I O N

La inquietud de realizar este trabajo surgió durante la síntesis del tetra alil estanano. En esta síntesis no obstante que se tomaban todas las precauciones recomendables, el rendimiento que se obtenía era muy pobre, puesto que en lugar de este complejo se producían grandes cantidades del complejo di alil di cloro estaño (II), lo cual hacía sospechar de la existencia de grandes cantidades de cloruros en el medio, así como a su vez de un agente oxidante.

Hay que hacer notar que la sorpresa que recibimos tanto mi asesor como yo, después de un breve período de vacaciones cuando observamos la presencia de un sólido color violeta, que quedaba como residuo al ser digerido con etanol el sodio utilizado para preservar el éter que posteriormente se iba a utilizar en la síntesis del tetra alil estanano, fue lo suficientemente fuerte como para hacer que se tomase más en cuenta este hecho y obligarnos a investigarlo de manera más rigurosa dando lugar al presente trabajo.

La utilidad del trabajo se hizo evidente, cuando bajo condiciones controladas logramos repetir esta experiencia.

Hoy en día el reactivo de Grignard se utiliza con

frecuencia en muchas síntesis de complejos organometálicos y por lo tanto el éter etílico anhidro necesario para su preparación. Este éter se acostumbra lavar con una solución de cloruro ferroso y secarlo con cloruro de calcio; como lo muestra este trabajo, es claro que si no se tiene el cuidado suficiente puede presentarse la interferencia en tales síntesis de hierro (II) calcio y cloruros, que podría afectar una síntesis delicada.

II

GENERALIDADES

1. PROPIEDADES FISICAS DEL SODIO

a) Densidad del sodio

Resumen:

La densidad del sodio sólido con ± 0.003 de diferencia puede ser expresada por la ecuación:

$$d^t = 0.09725 - 0.0002011 t - 1.5 \times 10^{-6} t^2 \quad (1)$$

Para el sodio líquido la densidad a 640°C y rangos menores de temperatura viene dada por:

$$d = 0.9490 - 2.23 \times 10^{-4} t - 1.75 \times 10^{-7} t^2 \quad (2)$$

Donde para las dos ecuaciones t es dada en $^\circ\text{C}$ y d en g/cc .

Las densidades en el punto de fusión a 97.83°C son: 0.9514 para el sólido y 0.9720 para el líquido; el incremento de volumen es de 2.63% en la fusión.

i) DENSIDAD DEL SODIO SOLIDO

Hackspill² da valores de densidad a 20 y 80°C y una atmósfera de presión de 0.9721 a 0.9725 con coeficiente de

expansión cúbica $B = 21.6 \times 10^{-5}$

Richards y Brinck³ reportan el valor de 0.9712 a 20°C

Griffiths y Griffiths⁴ mencionan un valor de $d^{17} = 0.9712$ con coeficiente de expansión cúbica de 22.6×10^{-5} por °C

Bernini y Cantoni⁵ expresan la densidad en el rango de 0 a 73°C por la ecuación:

$$d^t - d^0 = - 0.0001816 t - 0.00000028 t^2 \quad (3)$$

Siegel y Quimby por determinaciones de expansión lineal térmica de 80 a 290°K y de 193 a 17°C de sodio sólido obtienen la ecuación para la densidad expresada como:

$$d^t/d^0 = 1 - 0.0002055 t \quad (4)$$

y con $d^0 = 0.9723$ y $B = 21.6 \times 10^{-5}$ por °C que son los datos reportados por Mackspill²; la ecuación se transforma en:

$$d^t = 0.9723 (1 - 0.000216 t) \quad (5)$$

y finalmente, Bertini y Cantoni⁶ proponen la ecuación parabólica:

$$d^t - d^0 = - 0.00018 t - 0.00000028 t^2 \quad (6)$$

y con ella calculan la densidad del sodio sólido para cualquier rango de temperatura.

El valor $d^{17} = 0.971$ que reportan Griffiths y Griffiths parece ser un error; aunque fue usado como base en su determinación del coeficiente de expansión.

ii) DENSIDAD DEL SODIO LIQUIDO

La densidad del sodio líquido reportado en la literatura fue determinada en los siguientes rangos de temperatura: 107.5 a 261.5°C por Ewing, Atkinson y Rice⁶; de 429 a 639.5°C por Rick⁷; de 503 a 717 por Mine Safety Appliance Co.⁶; de 101 a 168.7 por Hagen.¹

Bernini y Cantoni^{6a} proponen que la densidad del sodio líquido puede ser calculada por la ecuación:

$$d^t - d^0 = - 0.0002599 t - 0.000000286 t^2 \quad (7)$$

en el rango de temperatura de 100 a 235°C.

Griffiths y Griffiths⁴ reportan un valor de 0.930 en el punto de fusión a 97.5°C.

La ecuación 2 en el punto de fusión da el valor de 0.9270.

Hackspill obtuvo el valor de 0.938 a 96.5°C.

Hagen, en su trabajo dilatométrico obtiene los valores de $d^{99.7} = 0.9271$ y $d^{100} = 0.9269$. La ecuación 2 da pa-

ra 99.7°C $d = 0.9266$ y para 100°C $d = 0.9265$, lo cual está en concordancia con los valores de Hagen.

b) Viscosidad

La viscosidad del sodio líquido es muy baja, siendo ligeramente menor que la del agua. Esta se puede medir por dos métodos independientes que dan esencialmente los mismos resultados.

El método diseñado por Andrade⁸ consiste en colocar sodio líquido en una esfera y la viscosidad se obtiene al observar las oscilaciones alrededor de un eje vertical. El método usual de flujo capilar es aplicable, y permite observar efectos grandes de tensión superficial.

Se puede representar adecuadamente la viscosidad de sodio líquido arriba de 900°C por la ecuación del tipo Antoine

$$\log n = - 1.09127 + 328/(t + 313) \quad (1)$$

donde t es dado en $^{\circ}\text{C}$ y n es la viscosidad en centipoises, la inclusión de una tercera constante empírica en la ecuación 1 da una mejor representación que la simple ecuación de Andrade:

$$\log n = - A + B/T \quad \text{donde } T = t + 273.16$$

La viscosidad en el rango de 98 a 355°C fue investigada por Chiong⁹ y en el rango de 328 a 879°C fue estudiada por Godfrey⁶; ambos usaron el método descrito por Andrade.

Ewing y Asociados,¹⁰ empleando el flujo capilar cubrieron el rango de 103 a 193°C y sus resultados están basados sobre sus propias densidades. Un viscosímetro de níquel fue usado para cubrir el rango de 143 a 686°C.

A continuación se presentan datos de viscosidad confiables en $\pm 0.5\%$ entre 100 y 400°C, con 5% entre 400 y 500°C y para el rango de 500 a 900°C confiables en $\pm 10\%$.

TABLA 1

Viscosidad del sodio líquido

Temperatura en °C	Viscosidad	
	A	B
97.83	0.690	0.744
100.00	0.682	0.592
150.00	0.542	0.592
200.00	0.450	0.498
250.00	0.387	0.433
300.00	0.340	0.387
350.00	0.305	0.352
400.00	0.278	0.325
450.00	0.257	0.304
500.00	0.293	0.287
550.00	0.225	0.274
600.00	0.212	0.263
650.00	0.202	0.254

700.00	0.193	0.246
750.00	0.185	0.240

A = Valores calculados por la ecuación 1

B = Valores calculados por las ecuaciones 1 y 2 de la sección 1-a

c) Conductividad térmica

La conductividad térmica del sodio líquido es muy alta; es varias veces mayor que en cualquier otro medio. Esta ha sido determinada sobre los siguientes rangos de temperatura: de 5.7 a 88.1°C Hornbeck,¹¹ de 100 a 210°C Hall,¹² de 181.7 a 512°C Ewing y Grand;¹³ Miller¹⁴ en el manual de metales líquidos da valores para el rango de 100 a 300°C.

Para sodio sólido entre 0°C y el punto de fusión la conductividad térmica puede ser representada por la ecuación

$$k = 0.324 - 0.00040 t \quad (1)$$

donde k es la conductividad en cal/cm²seg°C/cm y t está dada en grados centígrados.

Para sodio líquido entre el punto de fusión y los 512°C, la conductividad puede ser representada por:

$$k = 0.2166 - 0.000116 t \quad (2)$$

que da valores válidos hasta en un 98%.

Hall menciona en su artículo un valor de 1.120 joules/cm²seg°C/cm para la conductividad del sodio sólido a 97.5°C; esto es equivalente a 0.268 cal/cm²seg°C/cm; ahora, estos resultados muestran una concordancia pobre con el valor de 0.285 obtenido de la ecuación 1.

Por la relación de k_s a k_l , (que son respectivamente la conductividad térmica del sólido y el líquido), Porter y Simeon¹⁵ obtuvieron un valor de 1.31 en el punto normal de fusión.

d) Resistividad eléctrica

El sodio es un excelente conductor de electricidad.

Northrup¹⁶ presenta valores para el rango sólido (entre 20 y 97.83°C), que están representados por:

$$r = 4.477 + 0.1932 t + 0.00004 t^2 \quad (1)$$

donde t está dada en °C y r en microhoms - cm.

Para el rango líquido la ecuación lineal

$$r = 6.225 + 0.0345 t \quad (2)$$

da valores aceptables en el rango de 98 a 141°C.

Bornemann y von Rauschplat⁶ presentan una ecuación

que se cumple arriba de 145°C y es una excelente representación central:

$$r = 6.225 + 0.0345 t \quad (3)$$

Bidwell¹⁷ determinó el coeficiente de resistencia de temperatura, $a = (1/r) (dr/dt)$ para sodio líquido y sólido; sus resultados son: 0.0053 por °C a 0°C y 0.00425 por °C a 100°C.

Los valores recomendados para la resistividad eléctrica del sodio se presentan a continuación para los siguientes rangos de temperatura: sodio sólido de 0 a 40°C, sodio líquido de 97.83 a 160°C.

Temperatura en °C	Resistividad* microhm-cm
Sólido	
0.00	4.477 ^a
10.00	4.674 ^a
20.00	4.879 ^a
30.00	5.093 ^a
40.00	5.314 ^a
Líquido	
97.83	9.600 ^b
100.00	9.675 ^b
120.00	10.365 ^b
140.00	11.055 ^b
160.00	11.745 ^b

*Todos los valores han sido calculados por medio de la ecuación 1.

^aValores calculados por interpolación.

^bValores calculados por extrapolación.

2. PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL SODIO

a) Presión de vapor

El sodio metálico tiene muy baja presión de vapor comparado con otros medios líquidos de transferencia de calor; a temperaturas tan altas como 500°C , la presión de vapor es únicamente de 3 mm de Hg. Es difícil encontrar una ecuación sencilla que describa el comportamiento de la presión de vapor del sodio en función de la temperatura, ya que el sodio, a diferencia del resto de los metales, se dimeriza en fase vapor al aumentar la temperatura, y la forma dimérica alcanza concentraciones tan altas como: el 5% en mol a 430°C y el 17% en mol a 883°C (este es el punto normal de ebullición).

i) DATOS EXPERIMENTALES DE PRESION DE VAPOR

Rodebush y Devries¹⁸ midieron la presión de vapor de sodio por el método de Knudsen para el rango de 455 a 534°K . La presión de vapor que ellos calcularon es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular de los vapores considerando que para este rango la especie molecular es Na_2 .

Edmonson y Egerton¹⁹ también usaron el método de eflujo de Knudsen para el rango de 496 a 571°K , y su muestra de sodio fundió a los 97.7°C .

Rodebush y Walters²⁰ determinaron la presión de va-

por para en rango de 924 a 1118°K vaporizando el sodio en un recipiente grande en presencia de argón y aplicando la ley de las presiones parciales de Dalton.

Rodebush y Henry²¹ usaron el método del manómetro absoluto de disco balanceado de Rodebush y Coons,²² el cual da medidas directas de la presión de vapor sobre el rango de McLeod.

Thiele²³ da resultados estimados con un \pm 1% de error, obtenidos con el método de flujo entre 615 y 771°K.

Heycock y Lamplogh²⁴ hicieron un estudio cuidadoso utilizando termometría de resistencia de platino, y obtuvieron para el punto de ebullición una temperatura de 882.9°C y $dt/dp = 0.153^\circ\text{C}/\text{mm}$.

Makansi, Muedel y Selke²⁵ reflujaaron sodio en atmósfera de argón y la presión del argón fue medida por un manómetro de mercurio. El rango de temperatura alcanzado fue de 893 a 1408°K y correspondió a un rango de presión de 0.05 a 6.5 atmósferas. Las medidas pudieron ser representadas por la ecuación:

$$\log P = 4.521 - 5220/T$$

(1)

con diferencias máximas de presión de 3% \pm y de 4% \pm de temperatura.

b) Entalpías y calores de vaporización

La entalpía del sodio sólido y líquido arriba de los 0°C se puede obtener por integración de los datos de Ginnings, Douglas y Ball²⁶ que para el sólido se expresa por:

$$C_p(\text{sólido}) = 9.93555 - 0.028053 T + 0.5 \times 10^{-4} T^2 \quad (1)$$

y para el líquido por:

$$C_p(\text{líquido}) = 8.95911 - 0.0045788 T + 0.0000025409 T^2 \quad (2)$$

donde T está dado en °K. Los valores calculados con estas dos ecuaciones dan errores menores del 0.5%.

La entalpía de vaporización del líquido a la especie gaseosa Na_1 en el estado de gas ideal es fácilmente evaluada si la capacidad calorífica se toma como constante, el valor de ésta es:

$$C_p(\text{gas ideal } \text{Na}_1) = 4.9680 \text{ Cal/grado gramo átomo}$$

$$H_v = 26289 - 3.99011 T + 0.002894 T^2 - 8.46967 T^3 \times 10^{-7} \quad (3)$$

Los valores del calor de vaporización del líquido a la forma diatómica Na_2 pueden ser obtenidos sumando los cal

res de reacción de dimerización a los calores de vaporización del líquido a la forma monoatómica Na_1 . Así, a 1000°K

$$H_v = H_v(\text{Na}_1) + H_r = 23741 - 9610 = 14131 \text{ cal/g atm.}$$

El calor de vaporización del líquido al gas diatómico también puede ser obtenido de la ecuación:

$$H_v = - R \, d \ln P_{\text{Na}_2} / d(1/T) \quad (4)$$

que es la ecuación de Clausius Clapeyron, gracias a que el vapor puede ser tomado como ideal y el volumen del líquido es despreciable comparado con el volumen del vapor; el término P_{Na_2} tiene que ser calculado de manera indirecta pues ya vimos que es un término difícil de obtener.

Un método más adecuado es el que utiliza la ecuación:

$$H_v = 2.287835 T (- Y + d(TY)/dT) \quad (5)$$

donde $Y = \log P_{\text{Na}_2}$. Las derivadas se pueden obtener fácilmente utilizando la fórmula de los cuatro puntos de intervalos pares de la teoría de interpolación.

El calor de vaporización de la mezcla de equilibrio de las formas diatómicas y monoatómicas puede obtenerse por tres métodos diferentes:

1. Por la adición de los calores de vaporización del

sodio a las formas de Na_1 y Na_2 ; que se obtuvieron de manera independiente.

2. Por la vaporización del sodio a la forma monomérica Na_1 y la consideración de la reacción de la forma Na_1 para dar Na_2 .
3. Por la relación de Clapeyron de las presiones totales, haciendo la corrección por el cambio en el número de moles en la vaporización.

3. COMPORTAMIENTO QUIMICO DEL SODIO

a) Relación entre la estructura electrónica del sodio y su comportamiento químico.

El sodio al igual que el resto de la familia a la que pertenece posee un electrón S fuera de una capa de gas noble.

En vista del bajo potencial de ionización del electrón exterior y al hecho que el ión Na^+ es esférica y de baja polarizabilidad, su química se restringe a la química de los iones $1+$.

A continuación se presentan algunas constantes características del sodio: 21

Configuración electrónica:	$\text{Ne } 3\text{S}^1$
Radio metálico.....	1.86 A°
Primer potencial de ionización.....	5.138 eV
Segundo potencial de ionización.....	47.29 eV
Energía de disociación.....	73.3 KJ/mol

No obstante su tendencia de formar enlaces iónicos, también presenta en algunos de sus compuestos enlaces covalentes como es el caso de la molécula diatómica de Na, compuestos organometalicos y algunos quelatos.

Debido a que existe un solo electrón de valencia por átomo de sodio, las energías de enlace en enrejados cristali

nos son relativamente débiles.

En el caso de la molécula de Na_2 en fase vapor se considera que puede existir algún tipo de hibridación S-P de los orbitales atómicos.²⁷

Puesto que el sodio es un elemento altamente electropositivo reacciona directamente con muchos otros elementos.

El metal se disuelve en mercurio con vigor considerable para dar amalgamas. Estas son líquidas cuando contienen poco sodio pero sólidas en caso contrario; estas amalgamas tienen un fuerte poder reductor.

Siendo el sodio un elemento fuertemente electropositivo (afinidad electrónica del átomo de sodio 0.54 eV), es sorprendente el hecho de que haya sido detectada la especie aniónica Na^- en fase gaseosa.^{28, 29}

También fue detectada e identificada la especie Na^- en solución. Esta fue detectada en virtud de que las soluciones de sodio en amoníaco líquido presentan bandas de absorción características que corresponden a especies M^- y q^- donde la especie q^- fue identificada como el electrón solvatado.³¹

b) Reacciones químicas características

Las reacciones químicas comunes del sodio metálico no las describiremos por ser ampliamente conocidas, tan sólo las mencionaremos:

1. Reacción con agua.
2. Reacciones con oxígeno. Estas involucran la formación de monóxido de sodio, peróxido y superóxidos de sodio.
3. Reacciones con hidrógeno.
4. Reacciones con CO_2 .
5. Reacciones con alcoholes.
6. Reacciones con ácidos inorgánicos y orgánicos.

c) Reacciones de sodio poco comunes

Dentro de este grupo describiremos sólo aquellas reacciones que sean útiles para enmarcar las descripciones de la parte experimental de nuestro trabajo.

i) REACCIONES CON ETERES

Los éteres alifáticos son generalmente estables en presencia de sodio, ya sea en solución de amoníaco líquido o cuando se calienta en un tubo sellado a 275°C , como lo describe Schoringin.³² En cambio éteres mezclados sufren reduc

ción y demetilación en amoniaco líquido de acuerdo con lo descrito por Birch ³³. Algunos éteres se descomponen en frío como lo describe Ziegler y Thielman ³⁴; la reacción que se lleve a cabo es del tipo: $ROR = 2Na + RCNa$. El compuesto $RCNa$ subsecuentemente se descompone a dar una molécula de hidrocarburo saturado como lo describe Schoringin ³⁶.

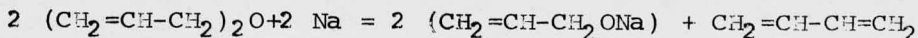
La reacción general con éter difenil substituidos consiste en un rompimiento de cadena etérea, como lo describe Weber y Sowa. ³⁵

La acción de sodio sobre éteres de celulosa y de los glucósidos ha sido discutida por Shorygina. ³⁷

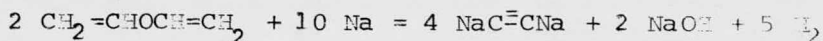
La lignina puede ser extensivamente descompuesta por la acción de sodio en amoniaco de acuerdo con lo reportado por Shorygina y Kefeli. ³⁸

El dialil éter reacciona con sodio para dar alil-sodio como lo describe Letsinger y Traynham. ³⁹

Los di b alquénil éteres son fácilmente convertidos a dienos por sodio, de acuerdo con la reacción:



El éter divinilo reacciona completamente a 60°C para dar acetiluro de sodio, de acuerdo con la reacción:

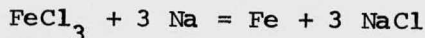


ii) REACCIONES CON HALUROS INORGANICOS

El sodio metálico reacciona vigorosamente con muchos haluros inorgánicos.

Existen muchos experimentos que presentan que varios metales pueden ser obtenidos por reducción de sus haluros con sodio disperso. El uso de sodio disperso en la reducción de haluros metálicos a temperatura ambiente es descrito por ⁴⁾ Whaley.

Se describe como una posible obtención de fierro pirofórico la reacción:



que se lleva a cabo en medio etéreo.

A continuación se presenta una tabla de las sales metálicas reducidas por sodio:

<u>Metal</u>	<u>Cloruro</u>	<u>Oxido</u>	<u>Sal compleja</u>
Aluminio	AlCl ₃		Na ₃ AlF ₆
Berilio	BeCl ₂		
Bismuto	BiCl ₃		
Boro	BCl ₃	B ₂ O ₃	
Cadmio	CdCl ₂		
Calcio	CaCl ₂		
Cromo	CrCl ₃		
Cobalto	CoCl ₂		
Cobre	CuCl ₂	CuO	

<u>Metal</u>	<u>Cloruro</u>	<u>Oxido</u>	<u>Sal compleja</u>
Oro	AuCl		
Indio	InCl ₃	In ₂ O ₃	
Fierro	FeCl ₃	Fe ₂ O ₃	
Plomo	PbCl ₂		
Litio	LiCl		
Magnesio	MgCl ₂		
Mercurio	HgCl ₂		
Niquel	NiCl ₂	NiO	
Platino			H ₂ PtCl ₆
Potasio	KCl		
Tierras raras	MCl ₃		
Selenio	SeCl ₂		
Silicio	SiCl ₄		
Plata	AgCl		
Estroncio	SrCl ₂		
Tántalo			K ₂ TaF ₇
Talio	TlCl ₃		
Thorio	ThCl ₄		
Estaño	SnCl ₄		
Titanio	TiCl ₄		
Tungsteno	WCl ₄		
Uranio	UCl ₄		

<u>Metal</u>	<u>Cloruro</u>	<u>Oxido</u>	<u>Sal compleja</u>
Vanadio	VCl ₅		
Zinc	ZnCl ₂	ZnO	
Zirconio	ZrCl ₄		K ₂ ZrF ₆

i.1 Cloruro de hidrógeno

El cloruro de hidrógeno ataca al sodio únicamente de manera ligera aún en el punto de fusión, como lo describe Mellor,⁴² obteniéndose un subcloruro de sodio negro o violeta.

Thorpe⁴³ describe el experimento de inmersión de una pieza de sodio metálico en cloruro de hidrógeno líquido, en el cual no hay evolución de ningún gas.

i.2 Cloruro de calcio

El sodio metálico reduce al cloruro de calcio a calcio o a mezclas de sodio calcio, dependiendo de la temperatura de acuerdo con lo descrito por Rinck;^{44, 45} en otro artículo,⁴⁶ Rinck discute la reacción: $\text{Ca} + 2 \text{NaCl} = 2 \text{Na} + \text{CaCl}_2$

De acuerdo con Gilbert,⁴⁷ cuando una mezcla de 70% de sodio y 20% de calcio se agrega a una mezcla de cloruro de sodio y cloruro de calcio fundido en una proporción de 60

a 70% de cloruro de sodio, la reacción que toma lugar es:

$\text{Ca} + 2 \text{NaCl} = 2 \text{Na} + \text{CaCl}_2$; pero cuando la mezcla contiene más del 70% de CaCl_2 la reacción que se verifica es $2 \text{Na} + \text{CaCl}_2 = \text{Ca} + 2 \text{NaCl}$. Y cuando el sodio metálico reacciona exclusivamente con CaCl_2 no más del 30% en peso de cloruro de calcio puede ser convertido a calcio metálico.

El cloruro de calcio reacciona completamente con sodio en atmósfera de hidrógeno para dar cloruro de sodio e hidruro de calcio, dicho proceso es descrito por Alexander,⁴⁸ éste hace notar que la temperatura de la reacción debe ser mayor que la temperatura de disociación del hidruro de sodio, pero menor que la temperatura de fusión de la mezcla del haluro o alrededor de 420°C .

III

PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo de laboratorio requerido para el desarrollo de la parte experimental se efectuó en los laboratorios de Química Inorgánica II y Química Experimental Aplicada de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México; bajo la supervisión de la Ingeniero Químico Marta Rodríguez Pérez y de la Químico María del Carmen Olmos P.

El equipo y reactivos necesarios fueron provistos por la Facultad de Química de esta universidad.

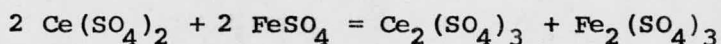
El tiempo de realización del trabajo fue de ocho meses.

1. PREPARACION, PURIFICACION Y
ESPECIFICACION DE LOS REACTIVOS
UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACION

a) Preparación del cloruro de hierro (II) anhidro

Esta preparación se realizó de acuerdo con lo descrito por P. Kovacic y N. O. Brace.⁴⁹ El método consiste en hacer reaccionar cloruro férrico anhidro con cloruro de benceno, la reacción que se efectúa es: $C_6H_5Cl + 2 FeCl_3 = C_6H_4Cl_2 + 2 FeCl_2 + HCl$. El porcentaje teórico esperado es del 99%, y el porcentaje de rendimiento obtenido fue del 85%. El análisis de pureza del producto se efectuó de la siguiente forma:

El análisis de contenido de fierro (II) fue hecho de acuerdo con lo descrito por Milton, R. F. y Waters, W. A.⁵¹ El método consiste en titular una muestra del producto disuelta en agua destilada con una solución 0.1 N de sulfato cérico amónico en solución 0.5 N de ácido sulfúrico, utilizando como indicador interno el complejo de ortofenantrolina; la reacción que se efectúa es:



La determinación de cloruros se efectuó en base al método diseñado por Fischer, B. R.⁵³ Este consiste en agregar un exceso de solución de nitrato de plata a una solución del desconocido, separar, secar y pesar el precipitado de

cloruro de plata. La reacción química que tiene lugar es:
 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$. El porcentaje de cloruro ferroso así obtenido fue del 98%.

b) Purificación del cloruro de calcio

La purificación del cloruro de calcio se efectuó de acuerdo con lo descrito por Walton.⁵⁰ El procedimiento (aunque es descrito para cloruro de magnesio fue adaptado para cloruro de calcio) consiste en cristalizar el cloruro de calcio de una solución acuosa concentrada y deshidratarlo térmicamente. La temperatura a la que se sometió durante la deshidratación fue de 350°C (para evitar la formación del óxido de calcio se hizo pasar una corriente de cloruro de hidrógeno).

El contenido de calcio del producto se determinó de la manera indicada por Flashka, Barnard y Sturrock.⁵² Este método (aunque descrito también para magnesio fue adaptado para calcio) se basa en la titulación de una pequeña muestra disuelta en agua destilada (que se ajusta a un pH de 10 a 12 con solución amoniacal) con una solución valorada de E.D.T.A., 0.01 formal, utilizando como indicador eriocromo negro t.

La cantidad de cloruros del producto se determinó de la misma forma que se hizo anteriormente para el cloruro ferroso como es descrito en la página 32.

El porcentaje de pureza del cloruro de calcio alcanzó el 99.5%.

c) Especificaciones y características del sodio metálico empleado

El sodio metálico usado como reactivo fue de la marca "Baker" caracterizado como reactivo analítico y cuyas especificaciones de pureza llenan las normas establecidas por la Sociedad Americana de Química.

ESPECIFICACIONES

Cloruros	0.002%
Nitrógeno	0.002%
Sulfatos	menos de 0.001%
Fierro	0.0005%
Trazas de impurezas en partes por millón:	
Fosfato	menos de 2
Metales pesados como Pb	menos de 2

d) Purificación y anhidrado de éter dietílico

El proceso utilizado partiendo de éter dietílico gra

do técnico es una modificación del procedimiento descrito por Vogel.⁵⁴

1. Se lava una cantidad medida de éter (2 litros) con una solución saturada de sulfito de sodio para eliminar los peróxidos, para asegurarse que los peróxidos han sido re movidos una pequeña porción del éter lavado se agita con una solución de ioduro de potasio; si no hay desprendimiento de iodo (color café en agua, o azul en solución de almidón) el éter se lava con agua destilada para eliminar toda impureza soluble en agua.

2. Se agrega una cantidad suficiente de sulfato de sodio anhidro y se deja reposar una noche, con esto eliminamos una gran cantidad de agua de lavado.

3. Se filtra el éter en buchner para eliminar el sul fato de sodio con la ayuda de algo de vacío.

4. Se transfiere el éter filtrado a un matraz bola, se agregan espiras de sodio con la ayuda de una prensa; se coloca un refrigerante en posición de reflujo y se permite que esté en esta condición durante una noche. Al día siguiente se agregan más espiras de sodio metálico; si no hay desprendimiento de hidrógeno la mezcla se refluja aproximada-

mente ocho horas con ayuda de una mantilla de calentamiento.

5. Al término del tiempo de reflujo se destila el éter reuniéndose primero la cabeza del destilado sobre un matraz con trampa de humedad, se intercambia dicho matraz por otro (generalmente por uno de mayor capacidad) y se recoge el cuerpo del destilado; a este último se le agregan unas espiras adicionales de sodio con el fin de evitar la formación de peróxidos y de destruir cualquier traza de humedad.

6. Una vez recogido el cuerpo del destilado se protege de la humedad retirando el matraz que lo contiene e instalándole una trampa de humedad y un tapón 24/40, finalmente se protege de la luz directa.

e) Obtención del alcohol etílico absoluto

El procedimiento utilizado en la preparación de este reactivo es descrito por Vogel.⁵⁴ En dicho proceso se parte de alcohol etílico comercial (grado técnico); se refluja con cal viva y se destila a través de fibra de vidrio purificada. El alcohol que se obtiene es muy higroscópico por lo cual hay que protegerlo de la humedad. El producto final alcanza un grado de pureza del 99.5%.

2. COMPORTAMIENTO DEL SODIO METALICO EN
DIETIL ETER EN PRESENCIA DE CLORURO
DE CALCIO Y CLORURO FERROSO

a) Desarrollo de la parte experimental

1. En la boca 3 del reactor mostrado en la figura 1 se colocó una entrada de nitrógeno seco, la boca 2 se obturó con un tapón de suero de la medida adecuada, la boca 5 se adaptó con una salida de vacío y en la boca 4 se instaló un embudo quickfit.

2. Se adicionaron 0.3 moles de cloruro ferroso anhidro y 0.3 moles de cloruro de calcio anhidro al embudo quick fit, colocándole a su vez una entrada de nitrógeno en su parte superior.

3. Se evaluó el aparato completo y después se hizo pasar una pequeña corriente de nitrógeno, hasta restaurar la presión original (este procedimiento fue repetido dos veces consecutivas).

4. Se evacuó nuevamente el recipiente y se adicionó la mezcla de cloruro de calcio y cloruro ferroso (finamente pulverizadas) con la ayuda de una pequeña corriente de nitrógeno proveniente de la entrada colocada sobre el embudo. Una vez terminada la adición se abrió la válvula de entrada de nitrógeno colocada en la boca 3, se retiró rápidamente el embudo quickfit substituyéndolo por un embudo de adición de

300 ml conteniendo éter anhidro; se sujetó dicho embudo fuertemente al reactor y se cerró la válvula de ingreso de nitrógeno.

5. Se evacuó nuevamente el recipiente por la línea de vacío y manteniendo ligeramente abierta la línea de vacío se abrió también ligeramente la línea de ingreso de nitrógeno hasta que se estableció la corriente del gas.

6. Fueron adicionados muy lentamente los 300 ml de éter y cuando el éter dejó de pasar al compartimiento B del reactor, se cerró la llave de ingreso de nitrógeno proveniente de la boca 3, manteniéndose abierta muy ligeramente la línea de vacío (con el fin de mantener la presión dentro del compartimiento A).

7. Fue iniciada la agitación, continuándose por un periodo de dos horas. Una vez terminado éste se cerró la llave de vacío colocada en la boca 5, se abrió la llave de nitrógeno colocada en la boca 3 y se retiró el tapón de suero situado en la boca 2, el cual fue substituido.

8. En la boca 2 se instaló un tubo de salida con una placa intermedia de vidrio poroso del número uno, conectado a su vez con un matraz de dos bocas 24/40 de fondo redondo;

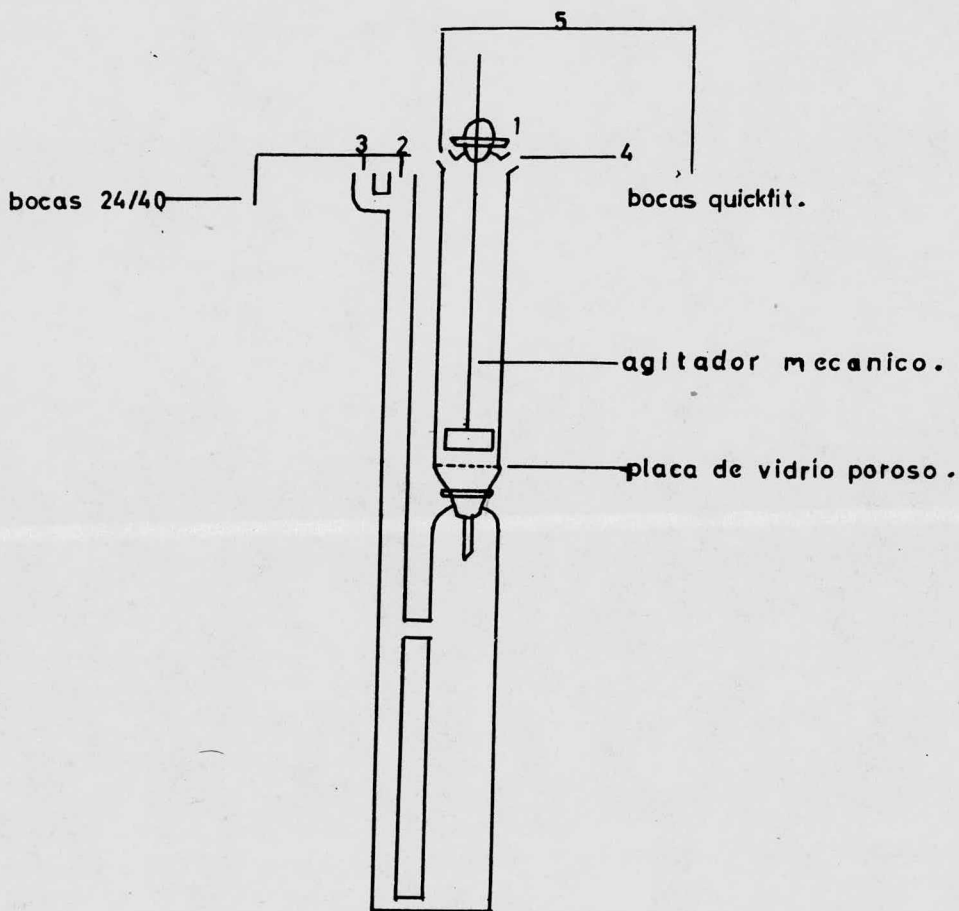


FIGURA 1 .

éste a su vez estaba unido a una línea de vacío como lo muestra la figura 2.

9. Una vez instalado el aparato de la figura 2 se abrió la llave de vacío del matraz y se hizo pasar una corriente de nitrógeno seco por medio de la válvula colocada en la boca 3; se cerró la llave de entrada de nitrógeno de la boca mencionada y se abrió la llave localizada en la boca 4. El éter pasó del compartimiento A al B y de ahí fue bombeado al matraz habiendo sido filtrado dos veces consecutivas en el paso de un recipiente al otro.

10. Después de haberse realizado el procedimiento descrito en los puntos anteriores se separó el matraz que contenía el filtrado y se tapó con dos tapones de suero, dejándose reposar una noche.

11. En un matraz de 500 ml de dos bocas (con ingreso de nitrógeno y línea de vacío) se adicionaron pequeños pedazos de sodio limpio y en éter anhidro (30 gramos); se hizo pasar una corriente de nitrógeno durante un pequeño periodo hasta que el volumen de éter se redujo completamente.

12. Se adicionaron 300 ml del filtrado obtenido como fue descrito anteriormente (esto fue realizado con la ayuda

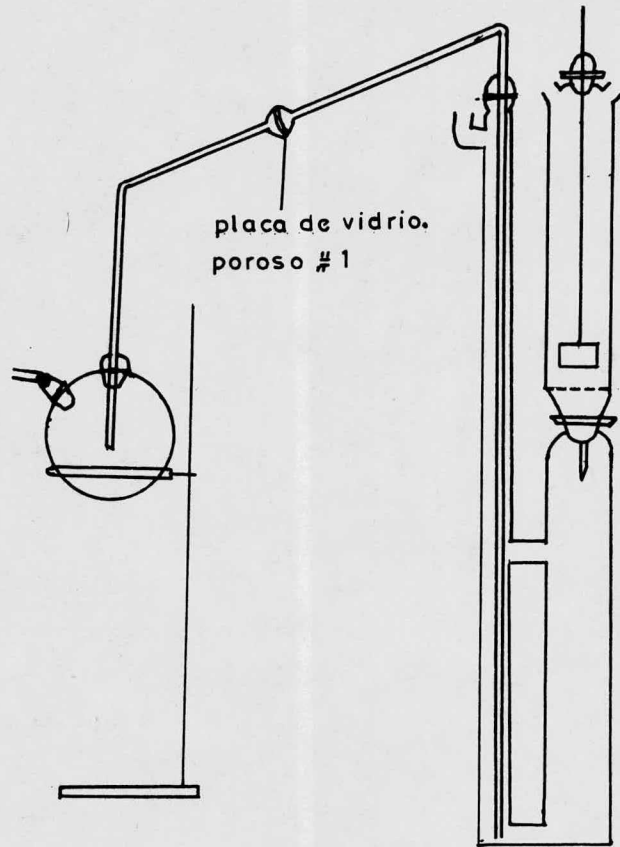


FIGURA-2

de una jeringa, para evitar en lo posible la introducción de humedad); fueron adaptados finalmente dos tapones 24/40, los cuales se sellaron con parafina para evitar fugas de solvente e ingreso de humedad.

13. La mezcla descrita en el punto anterior permaneció en la oscuridad por 15 días, al término de los cuales se notó lo siguiente: al sodio originalmente con brillo metálico se le formó una capa oscura que fue transformándose a una capa con coloración violeta.

14. Al término del periodo descrito en el punto anterior, se adaptó de nuevo al matraz que contenía la mezcla una línea de vacío y una entrada de nitrógeno; se destiló el éter completamente, quedando exclusivamente un residuo sólido morado.

15. Se separó el matraz de la entrada de nitrógeno, se tapó la boca libre del matraz con un tapón para suero y con la ayuda de una jeringa se introdujeron lentamente 60 ml de alcohol etílico absoluto; para evitar que la temperatura del sistema se elevase de manera considerable se sumergió el matraz en un baño de hielo sal. Cuando no hubo desprendimiento de hidrógeno se adicionaron 60 ml más de alcohol etílico absoluto.

16. Como en la parte final del proceso anterior no hubo ya desprendimiento de gas, se lavó rápidamente el residuo con 300 ml de éter etílico anhidro y posteriormente con 300 ml de alcohol etílico absoluto; esto se efectuó con el fin de eliminar tanto cloruro de calcio y fierro, así como el etilato de sodio formado.

17. Como paso final el producto obtenido fue secado en una corriente de nitrógeno, guardado y analizado.

b) Análisis del sólido obtenido durante la experimentación

i) DESCRIPCIÓN PRELIMINAR

Sólido amorfo color violeta, fluorescente a la luz ultravioleta de longitud de onda corta.

ii) PRUEBAS FÍSICAS

ii.1 Punto de fusión

No presenta punto de fusión definido; pierde la coloración violeta a los 480°C quedando un polvo blanco que al dejarse enfriar no recupera la coloración violeta.

ii.2 Pruebas de solubilidad

Las pruebas de solubilidad se efectuaron con solventes previamente purificados y serán resumidas en la siguiente

te tabla:

<u>Solvente</u>	<u>Frío</u>	<u>Caliente</u>
Hexano	Insoluble	Insoluble
Eter etílico	Insoluble	Insoluble
Benceno	Insoluble	Insoluble
Cloroformo	Insoluble	Insoluble
Dietil amina	Insoluble	Insoluble
Acetona	Insoluble	Insoluble
Metanol	Insoluble	Insoluble
Acido acético		
glacial	Soluble*	Soluble*
Acido clorhídrico	Parcialmente	Soluble*
concentrado	Soluble*	
Agua destilada	Soluble**	

*Presenta pérdida de color

**Presenta una vigorosa reacción con desprendimiento de gas y pérdida de color

iii) PRUEBAS QUIMICAS

iii.1 Análisis de acidez de sus soluciones acuosas

Las soluciones acuosas diluidas presentan un pH de 7 (concentración menor de 0.5 g). Soluciones acuosas con concentración superior a los 0.7 g presentan un pH de 9 y el pH

aumenta gradualmente por la concentración.

iii.2 Residuos por calcinación

Los residuos por calcinación a 650°C son un polvo blanco amorfo, no hay evidencia aparente de materia orgánica.

iii.3 Análisis elemental.

El análisis elemental demostró la presencia de cloruros y sodio únicamente.

iii.4 Análisis espectroscópico

4.1 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X muestra las siguientes distancias y relación de intensidades para la correspondiente longitud de onda de la radiación empleada:

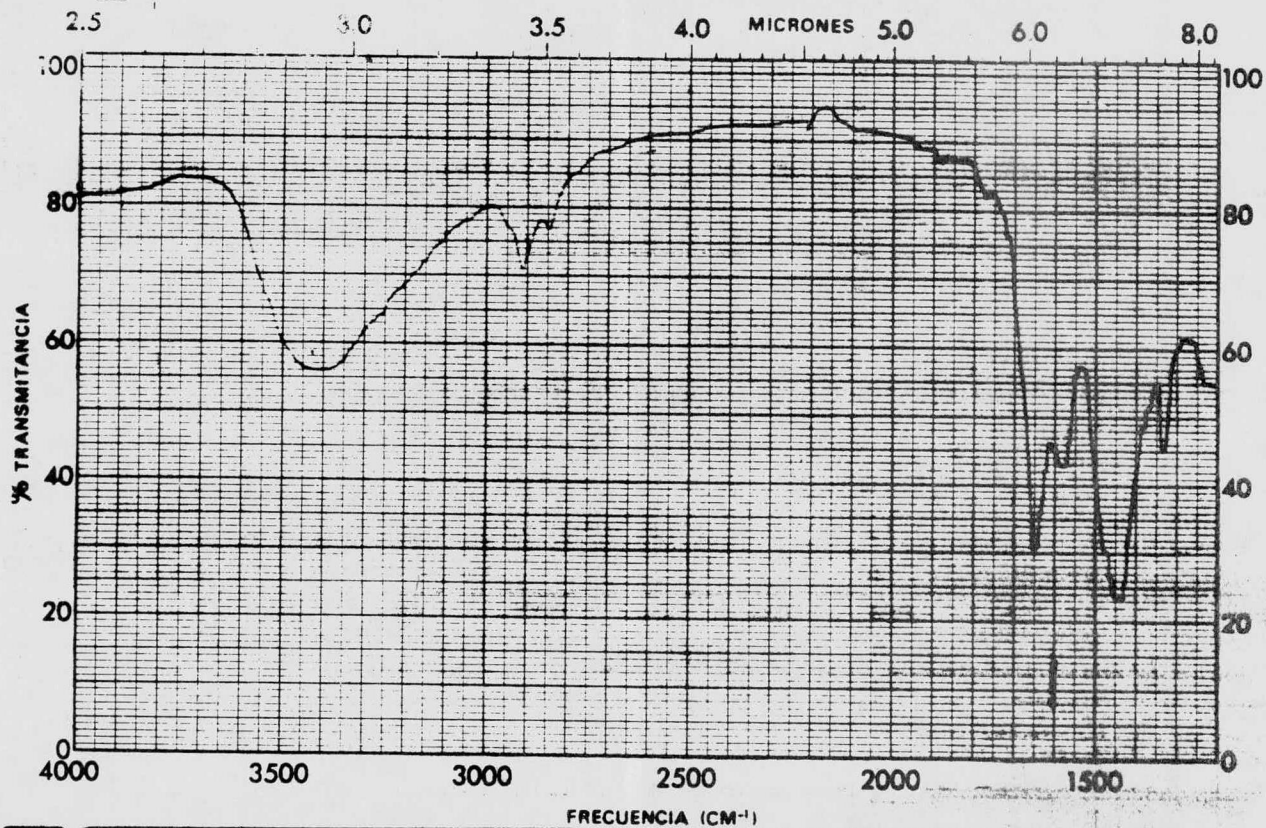
Longitud de onda: 2.9802×10^{-8} cm

d en amstrongs	I°/I
3.26	11
2.84	100
1.99	45
1.708	3.5
1.63	11
1.41	12

4.2 Infrarrojo

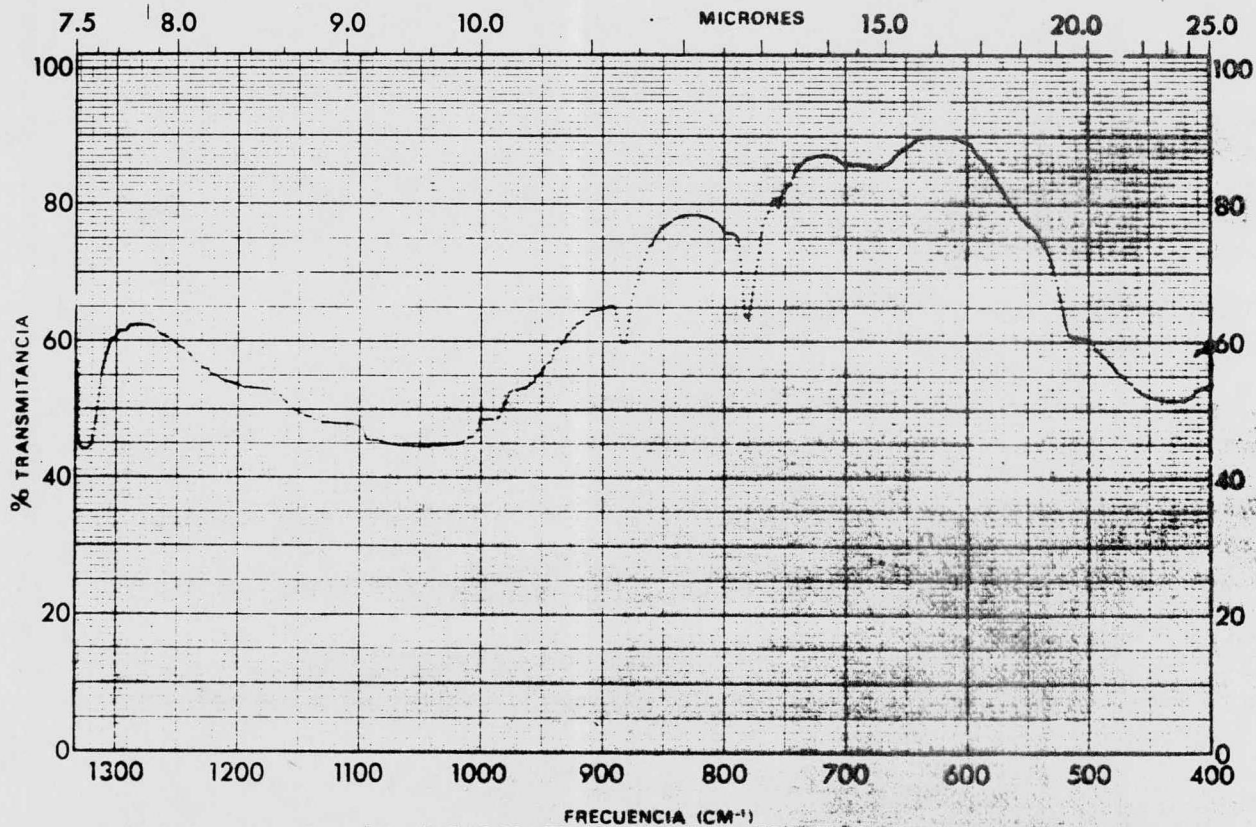
El espectro de infrarrojo del compuesto en pastilla de bromuro de potasio presenta las siguientes bandas de absorción:

Frecuencia	Amplitud de banda	Porcentaje de transmitancia
3450	Ancha	56
2915	Delgada	71
2850	Delgada	77
1630	Estrecha	30
1470	Media	23
1050	Amplia	45
880	Estrecha	60
780	Estrecha	63



PER

MUESTRA	13 Na - E	CURVA Nº	25917	VEL. DE BARRIDO	lento	OPERADOR	Ch
ORIGEN	Matthia Labaguez	CONC.	---	RENDIA	2	FECHA	11/01/78
SOLVENTE	F-13	ESPESOR DE CELDA	---	COMENTARIOS	---		
		REFERENCIA	---				



950

MUESTRA	B. N. - E	CURVA Nº	25518	VOL DE BARRIDO	249	OPERADOR	Ch.
ORIGEN	Zynather Rodriguez	CONC.	-	SEÑAL	1	FECHA	2/11/78
SOLVENTE	K-132	ESPOSOR DE CELDA	-	COMENTARIOS	Pastilla		
		REFERENCIA	RLC				

IV

ANALISIS DE RESULTADOS
Y
CONCLUSIONES

Este capítulo lo iniciaremos haciendo mención al hecho de que el paso descrito en el punto 13 de la parte experimental 2.a se efectuó cuatro veces haciendo variar el tiempo que la mezcla permaneció en la oscuridad con el objeto de observar el tiempo óptimo de reacción, los tiempos que permaneció en la oscuridad dicha mezcla fueron: un día, 5 días, 15 y 20 días. Lo que nosotros pudimos notar fue que el tiempo óptimo efectivamente son 15 días, pues las cantidades obtenidas antes de este tiempo son muy pequeñas, y las obtenidas después de éste son muy semejantes.

La ausencia de la luz tuvo como objeto evitar la formación de peróxidos, los cuales no sabíamos cómo iban a afectar los resultados.

Las pruebas físicas del sólido obtenido muestran que: Se trata de un compuesto iónico como lo indica el que no presente punto de fusión antes de los 500°C y como lo demuestran las pruebas de solubilidad. Posee propiedades básicas, pues el pH de sus soluciones acuosas aumenta con la concentración.

El análisis químico de elementos y el análisis espectroscópico nos dejan como única posibilidad aparente cloruro de sodio, puesto que sólo encontramos cloruros y sodio en el análisis elemental y las distancias de los planos que aparecen en el espectro de difracción de rayos X concuerdan con las distancias entre planos del espectro estándar de una muestra de cloruro de sodio, tal como lo indican Willard, Merrit, y Dean.⁵⁵

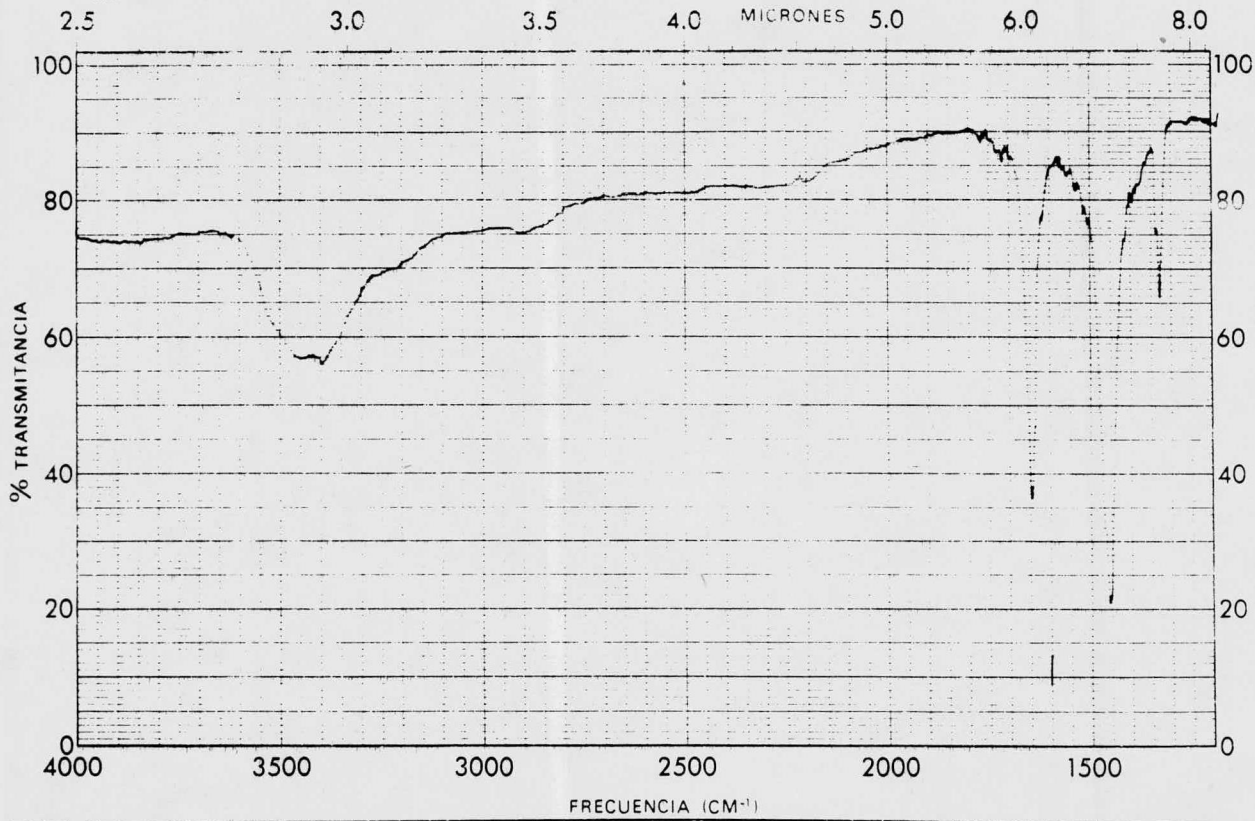
El espectro de infrarrojo del compuesto puede ser interpretado de la siguiente manera:

Las bandas que aparecen en las frecuencias 3450, 2915, 2850, 1470, 1370, 1350 y 1050 corresponden a bandas de absorción de alcohol etílico como lo presenta Dyer.⁵⁶ Las bandas de 2915, 2850, 1370 y 1050 desaparecen bajo tratamiento térmico; consistente en calentar paulatinamente el compuesto en un crisol dentro de una mufla de la temperatura ambiente hasta 500°C, dejando permanecer la muestra en esta última temperatura 30 minutos permitiendo posteriormente que se enfríe en un desecador.

Las bandas localizadas en las frecuencias 3400, 1630, 880, 780 las podemos interpretar como pertenecientes a agua

de coordinación de acuerdo con lo mencionado por Nakamoto,⁵⁷ puesto que como era de esperarse no desaparecen bajo tratamiento térmico.

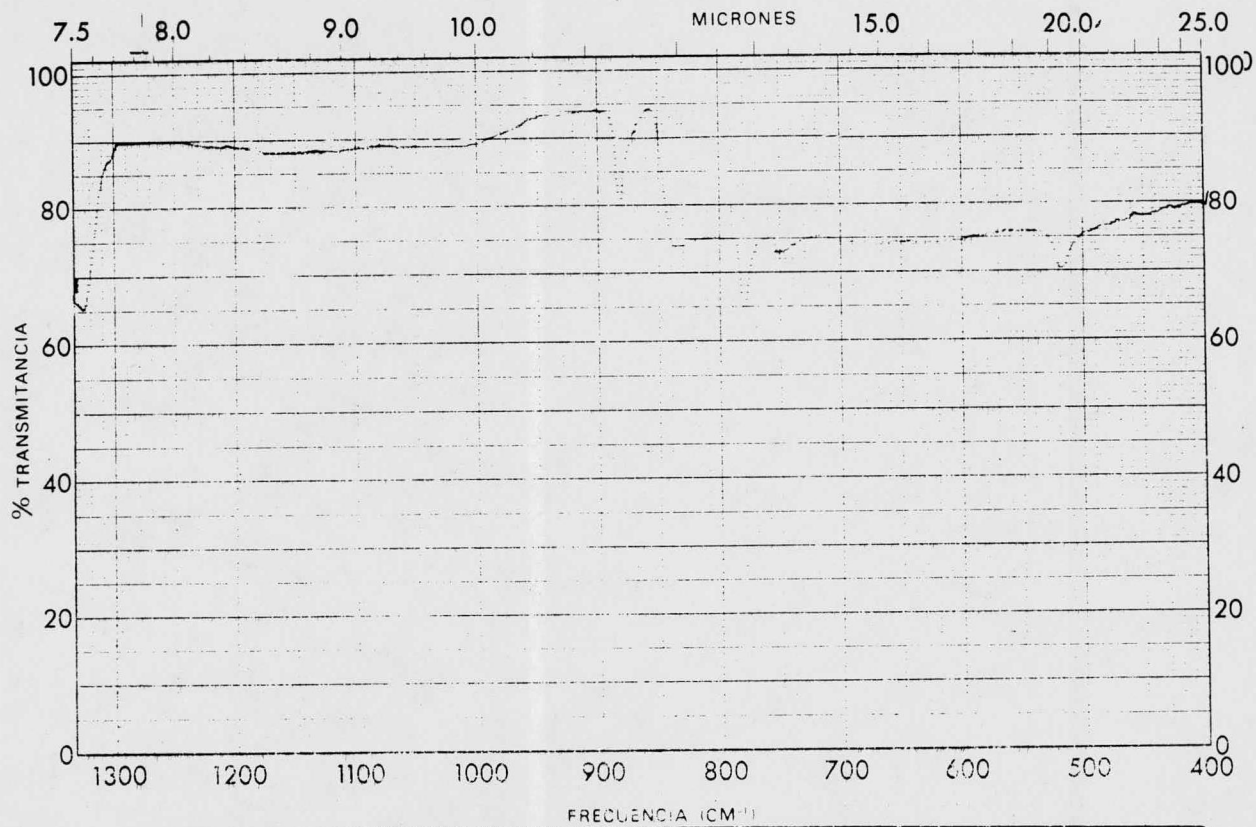
Ahora estamos en condiciones de concluir finalmente que tanto el cloruro de calcio como el cloruro ferroso son apreciablemente solubles en éter etílico. El sodio metálico reduce a ambos en medio etéreo obteniéndose cloruro de sodio que presenta centros de color. Esta reducción se lleva a cabo en ausencia de luz y a temperatura ambiente.



350

MUESTRA _____	CUBETA N° _____	VEL DE BARRIDO _____	OPERADOR _____
ORIGEN _____	CONC. _____	PENDIJA _____	FECHA _____
SOLVENTE _____	LABOR. DE CELDA _____	COMENTARIOS _____	

Comentarios: 6. Substrato 5000



MUESTRA	FECHA	VEL. DE BARRIDO	OPERADOR
ORIGEN	LUNAR DE CELDA	RENDIJA	FECHA
SOLVENTE	REFERENCIA	COMENTARIOS	

BIBLIOGRAFIA

1. Hagen, E. B., *Ann. Phys. Chim.* 19, 436-74 (1883).
2. Hackspill, L., *Ann. Chem. Phys.* 28, 613-96 (1913).
3. Richards, T. W. and Brink, F. N., *J. Amer. Chem. Soc.* 29, 117-27 (1907).
4. Griffiths, E. A. and Griffiths, E., *Proc. Phys. Soc. (London)* 27, 477-83 (1915).
5. Siegel, S. and Quymby, S. L., *Phys. Rev.* 54, 76-8 (1939).
6. Marshall Sitting, *Sodium its manufacture, properties and uses*. New York, Reinhold Publishing Co. 1956.
- 6a. Bernini, A. and Cantoni, C, *Nuovocimento* 8, 241-60 (1914).
7. Rick, E. *Compt. Rend.* 189, 39-41 (1929).
8. Andrade, E. N. da C. and Chiong, Y. S., *Proc. Phys. Soc. (London)* 48, 247-60 (1936).
9. Chiong, Y. S., *Proc. Roy. Soc. (London) A* 157, 264-77 (1936).
10. Ewing, C. T., Grand, J. A. and Miller, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1168-71 (1915).
11. Hornbec, J. W., *Phys. Rev.* 2, 217-40 (1913).
12. Hall, W. C. *Phys. Rev.* 53, 1004-0 (1938).
13. Ewing, C. T.; Grand, J. A. and Miller, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 11-4 (1952).
14. Miller, R. R. *Liquid Metals Handbook*, Richard N. Lyon Editor, 1950.
15. Porter, A. W. and Simeon, F., *Proc. Phys. Soc. (London)* 27, 307-14 (1914); Hall, W. C., *Phys. Rev.* 53, 1004-9 (1938).

16. Northrup, E. F., Trans. Am. Electrochem. Soc. 20, 185-204 (1911).
17. Bidwell, C. C. Phys. Rev. 23, 357-76 (1924).
18. Rodebush, W. H. and Devries, T., J. Am. Chem. Soc. 47, 248-93 (1925).
19. Edmonson, W. and Egerton, A. Proc. Roy Soc. (London) A 113, 520-33 (1927).
20. Rodebush, W. H. and Walters, E. G. J. Am. Chem. Soc. 52, 3195-61 (1930).
21. Rodebush, W. H. and Henry, W. F., J. Am. Chem. Soc. 52, 3159-61 (1930).
22. Rodebush, W. H. and Coons, C. C. J. Am. Chem. Soc. 49, 1953-5 (1927).
23. Thiele, E., Ann. Physik. 14, 937-70 (1932).
24. Heycock, C. T. and Lamplogh, F.E.E., Proc. Chem. Soc. (London) 28,3 (1912).
25. Makansi, M. M.; Muendel, C. H. and Selke, W. A., J. Phys. Chem. 59, 40-2 (1955).
26. Ginnings, D. C.; Douglas, T. B. and Ball, A.F. J. Research Ntnal. Bur. Standards 45, 23-33 (1950).
27. Cotton, A. Wilkinson, G. Advanced Inorganic Chemistry. Wiley and Sons. Third Edition. New York.
28. Weiss, A. W., Phys. Rev. 166, 70 (1968).
29. Schwarz, E.H.W., Chem. Phys. Letters. 10, 478 (1971).
30. Fletcher, W. J. and Seddon, W. A. J. of Phys. Chem. 79, 26 (1975).
31. Richard, A. O. Jr., J. Chem. Phys. 14, 114, 295 (1946).
32. Schorigin, P., Beritche 56b, 176-86 (1923).

33. Birch, A. J., J. Chem. Soc. 102-5 (1947).
34. Ziegler, K. and Thielman, F., Ber. 56b, 1740-45 (1923).
35. Weber, F. C. and Sowa, F. J., J. Am. Chem. Soc., 60, 94-95 (1938).
36. Schorigin, P., Ber. 57b, 1627-34 (1924).
37. Shorygina, N. N., Obschei Khim 17, 2058-65 (1947).
38. Shorygina, N. N. and Kefeli, T., Zhur. Obschei Kim., 17, 2058-65 (1947).
39. Letsinger, R. L. and Trayham, J. C., J. Am. Chem. Soc. 70, 3342-44 (1948).
40. Gulyaeva, A. and Dauguleva, T., Kauchuck i Rezina, 149-52 (1948).
41. Whaley, T. P., U. S. Patent 2,687,951 (agosto 31, 1954).
42. Mellor, J. W., A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Longmans Green & Co., London, 1946.
43. Thorpe, T. E. "A Dictionary of Applied Chemistry". 4a. Edición; Longmans, Green & Co. (1950).
44. Rinck, E., Compt., Rend. 191, 404 (1929).
45. Rinck, E., Ann. Chim. 18, 395 (1932).
46. Rinck, E., Compt. Rend. 189, 38 (1929).
47. Gilbert, H. N. U. S. Patent 2,702,234 (febrero 15, 1955).
48. Alexander, P. P. U. S. Patent 2,467,647 (abril 19, 1949).
49. Kovacick, P. and Brace, N. O., J. Am. Chem. Soc. 76, 5491 (1954).
50. Inorganic Preparations, página 74. Prentice Hall; New York, 1948.

51. Milton, R. F. y Waters, W. A. Methods of Quantitative Microanalysis. Second Edition 1955, Edward Arnold Publishers L.T.D.
52. Química Analítica Cuantitativa. Vol. II. Flaschca A. H., Barnard, A. J. Sturrock, P. E.
53. Fischer, B. Robert. Quantitative Chemical Analysis. First Edition 1956. W. B. Saunders Company.
54. Vogel. Elementary Practical Organic Chemistry, Parte I Small Scale Preparations.
55. Willard, H., Merrit, L., Dean, J. Métodos instrumentales de análisis. Traducción de la 4a. Edición en inglés. Compañía Editorial Continental, México, D. F.
56. Dyer, R. John. Aplicaciones de espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos. Primera Edición 1973. Prentice Hall International. México, D. F.
57. Nakamoto Kazuo. Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds.



Impreso en los talleres de
EDITORIAL QUETZALCOATL, S.A.
Paseo de la Facultades No. 37.
Tels: 548-61-80 y 548-58-56
México 20, D.F.