Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

CARBUROS SALINOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

Andrés Padilla Vázquez

MEXICO, D. F. M-42473 1980

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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.

A MIS PADRES

ESPERANZA Y ANDRES

CON AGRADECIMIENTO Y GRATITUD
POR SU SACRIFICIO Y EJEMPLO
PARA LLEGAR A ESTA META

A TODOS MIS HERMANOS

POR SUS CONSEJOS Y APOYO

A MIS TIOS

A LA FACULTAD DE QUIMICA

A TODOS MIS COMPAÑEROS

Y

AMIGOS

A EL ING. ALBERTO OBREGON PEREZ

CON AGRADECIMIENTO Y AFECTO POR
SU ACERTADA DIRECCION EN ESTE
TRABAJO

	PRESIDENTE:	ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO
JURADO ASIGNADO	VOCAL:	ALBERTO OBREGON PEREZ
ORIGINALMENTE	SECRETARIO:	CARLOS ROMO MEDRANO
SEGUN EL TEMA	1er. SUPLENTE:	ELVIA MARTINEZ IZAGUIRRE
	2do. SUPLENTE:	JAIME ESQUIVEL HERNANDEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

ANDRES PADILLA VAZQUEZ

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

ING. ALBERTO OBREGON PEREZ

I N D I C E

I INTRODUCCION

II GENERALIDADES

III ESPECIFICACIONES COMERCIALES

IV ANALISIS

V REVISION BIBLIOGRAFICA

VI CONCLUSION

VII BIBLIOGRAFIA

I. INTRODUCCION

La palabra carburo tiene una significación popular que no corresponde a ninguna clasificación química. Para nuestro propósito, carburo se define como un compuesto binario, en que el carbono está unido a otro elemento menos electronegativo o de electronegatividad semejante.

Los compuestos en que intervienen elementos más electronegativos que el carbono, como XC, CS y CO , pueden ser descritos mejor como halogenuros, sulfuros u óxidos.

Tanto carburos como boruros y siliciuros, por ser compuestos con propiedades semejantes, empezaron a ser estudiados en bloque a finales del siglo pasado por Moissan, Hagg y más recientemente por Antropoff y Stakelverg, quienes sintetizaron algunos de ellos, determinando sus propiedades físicas y químicas.

La mayoría de los carburos al hidrolizarse, producen hidrocarburos. Los salinos, producen principalmente acetileno, metano e hidrógeno; dependiendo del tipo de anión presente en la molécula unitaria. Así, los metánidos producen metano e hidrógeno, los acetiluros, acetileno y en algunos casos una mezcla de hidrocarburos más saturados.

Es importante aclarar que en la actualidad no existe aún un criterio definido para la clasificación de algunos carburos. Tal es el caso de los carburos de tierras raras, los cuales, algunos autores los

consideran como acetiluros o sea de tipo salino, por su producto de hidrólisis; otros sin embargo, los colocan dentro de los carburos de metales de transición, puesto que están presentes o ausentes . niveles de energía "d" o "f" incompletos; característica de los elementos de tierras raras.

. De acuerdo a los datos obtenidos, a la sugerencia de algunos profesores, autoridades en la materia, y tomando en cuenta las propiedades físicas y químicas de estos carburos, se ha llegado a la - siguiente clasificación: los carburos salinos están formados principalmente por los elementos del I, II y III grupos del sistema periódico.

No obstante, el lento desarrollo que han tenido estos carburos, día a día se van encontrando nuevas aplicaciones en la industria, donde el más importante actualmente es el carburo de calcio, ya que es la fuente principal de acetileno que se utiliza en el soplete oxiacetilénico: en metalurgia como agente desulfurizante y como secante. Otro uso muy importante, es la obtención de cianamida cálcica, utilizada como fertilizante y como materia prima para la fabricación del polímero de melamina.

Habrá quienes no estén de acuerdo con la clasificación que aquí se sigue, pero se debe tomar en cuenta que es difícil establecer una clasificación sistemática, ya que una clasificación del tipo estructural no siempre es consistente con las propiedades químicas. Por tanto, el objetivo que se persigue, es el de dar de una forma sencilla y lo más completa posible una guía para que la persona que se inte-

rese en el tema, pueda de este modo compenetrarse en el mismo y así poder sacar sus conclusiones. Además tendrá reunido todo lo que se ha escrito sobre estos carburos, cosa que en la actualidad no se ha realizado.

De esta forma, deseamos que el presente trabajo alcance sus objetivos y sea por lo mismo útil.

II. GENERALIDADES

Los carburos salinos o iónicos, son compuestos binarios entre el carbón y los elementos más electropositivos. Generalmente los forman los elementos del I, II y III grupos del sistema periódico. Sus propiedades son características de los compuestos iónicos, es decir, son sólidos cristalinos, incoloros y a temperatura ordinaria no conducen la corriente eléctrica. Se descomponen por la acción del agua o ácidos minerales diluídos con formación de hidrocarburos.

Estos compuestos junto con los boruros y siliciuros, empezaron a estudiarse a finales del siglo pasado por Moissan, Hagg, Rundle, Antropoff y Novak, estos últimos más recientemente quienes sintetizaron la mayoría de ellos aportando algunas de sus propiedades. No obstante, aún falta mucho por investigar.

La clasificación de los carburos salinos que aquí se presenta, está basada en las siguientes propiedades físicas y químicas: carácter iónico, electronegatividad, radio atómico de los elementos metálicos, estructura cristalina y productos de hidrólisis.

Su carácter salino procede de la naturaleza electropositiva suficientemente intensa del metal; de este modo, el tránsito del carácter salino verdadero al homopolar total, sigue de modo preciso la disminución gradual del carácter electropositivo al pasar del berilio al silicio (Be_2C, Al_4C_3, SiC).

La electronegatividad entre el carbono y el elemento -

que interviene varía entre -1.8 y -1.0 . Su estructura de gran compacidad de los aniones, proporciona dos "huecos" tetrahédricos equivalentes por cada anión existente, que pueden ser ocupados por los cationes. Por tanto, si se requieren demasiados cationes, no habrá espacio disponible para ellos; ésta es la razón desde el punto de vista de la cristaloquímica, por la cual no existe ninguna sal del metano, por ejemplo: M_4C.

De acuerdo a su estructura cristalina, estos carburos presentan grupos aniónicos discretos (C^{4-}) llamados metánidos, (C_2^{2-}) llamados acetiluros y grupos (C_3^{4-}) llamados allilluros. Estos compuestos al hidrolizarse desprenden metano, acetileno y allileno, respectivamente.

METANIDOS. Los análisis con rayos X, han demostrado que este tipo de carburos presentan en su estructura cristalina el ión (C^{4-}), por lo cual al hidrolizarse, producen metano y algo de hidrógeno. Los carburos de este tipo son el Be_2C y Al_4C_3. Son más duros que los acetiluros y funden a altas temperaturas.

ACETILUROS. Se cree que estos carburos contienen grupos $(:C:::C:)^{2-}$, los cuales al hidrolizarse dan acetileno. Estan formados por la mayoría de los elementos del I y II grupos de la tabla periódica. Tienen una fórmula M_2C_2, donde M = Li, Na, K , Rb y MC_2, donde M = Mg, Ca, Sr y Ba. Presentan una estructura cristalina cúbica deformada a tetragonal; esto debido, a que los pares de átomos C_2^{2-} están alineados paralelamente a un eje de la celda fundamental.

Dentro de estos compuestos y en transición con los verdaderos acetiluros, se encuentran los acetiluros de Cu_2C_2, Ag_2C_2, Au_2C_2, HgC_2, ZnC_2 y CdC_2. Los cuatro primeros son inestables, el agua no los hidroliza y son muy sensibles al calor y a la percusión mecánica, descomponiéndose violentamente. Los otros dos, no son explosivos y se descomponen fácilmente al hidrolizarse y hasta ahora no tienen importancia comercial.

Una posible explicación acerca del por qué los acetiluros antes mencionados son explosivos, en comparación con los acetiluros verdaderos, se comprenderá inmediatamente si se piensa en el isosterismo del ión acetiluro normal (C_2^{2-}) con el N_2. Además de los dos electrones que intervienen en el triple enlace, un sigma y dos pi, también existen en este caso disponibles los dos electrones s del C y del N, respectivamente, los cuales, aunque no participan directamente en el enlace, estabilizan éste por interacción con los electrones del enlace propiamente dicho. Si esta interacción no se efectúa, por el hecho de que los electrones s queden fijados por la formación de un enlace sigma con hidrógeno, desaparece la estabilidad del triple enlace, cuyos dos electrones sigma y cuatro pi se precisarán ahora mutuamente.
Esto ocurre ya cuando en el retículo del acetiluro de Cu, Ag, Au o Hg, no existe una relación iónica neta entre los grupos fundamentales reticulares, quedando en cambio el ión acetiluro deformado por requerirse dos de sus pares electrónicos para establecer una especie

de enlace homopolar. Otra de las razones, es que no existe una gran diferencia entre las electronegatividades de estos elementos con el carbono.

Los dicarburos de Sc, Y y lantánidos incluyendo al La, presentan algunas propiedades iónicas, por lo que se consideran dentro de los carburos salinos. Estos dicarburos presentan una estructura del tipo CaC_2, en que por cada par de átomos de carbono, corresponde uno de metal. Por hidrólisis se obtienen hidrocarburos saturados e insaturados; el principal es acetileno. No obstante, no se pueden describir como simples acetiluros, puesto que el ión C_2^{2-} no existe como tal, aunque seguramente como ión deformado y además la distancia C-C es mayor que la de los verdaderos acetiluros. Además, contrariamente a lo que sucede en estos últimos acetiluros, la relación del ión acetiluro a metal, en este caso viene determinada por la valencia del último. Se ha sugerido que los átomos metálicos no solamente pierden los electrones necesarios para formar los iones C_2^{2-} (con lo cual resultarían iones M^{2+}), sino que pierden además un tercer electrón, que es usado fundamentalmente en los orbitales antiligantes de los grupos C_2^{2-}. En consecuencia, se alargan las uniones C-C (I.28- 1.30 A). Pero también es posible que la forma de enlace del grupo C_2 sea tan diferente de la del ión acetiluro del acetileno, que prácticamente ya no se pueda formar acetileno puro. Por otro lado, se cree que los dicarburos dejan en libertad el hidrógeno del agua al ser oxidados a sus estados de oxidación normales y que este hidrógeno convierte al acetileno en

otros hidrocarburos.

Los dicarburos de los elementos actínidos, no se pueden considerar como carburos salinos por varias razones: la primera es que todos estos elementos son radiactivos, lo que hace difícil su manejo. Además sus propiedades químicas son más congruentes con los elementos de transición que con las de los metales; a diferencia de los lantánidos que son más parecidos químicamente a estos últimos. Dentro de los dicarburos más importantes de esta serie están el ThC_2 y UC_2. El primero casi no produce acetileno al hidrolizarse, además la distancia de su eje axial es menor que la unidad (en CaC_2 es mayor de uno). El segundo es netamente metálico y al pulverizarlo se inflama al aire y la distancia C-C es de 1.34 A, mucho mayor que en los lantánidos.

ALLILUROS. Existe sólo un compuesto que cae dentro de esta clasificación y es el Mg_2C_3, el cual presenta en su estructura cristalina átomos de carbono con una concatenación de 3, formando el ión C_3^{4-}, este carburo al hidrolizarse produce allileno (metil-acetileno).

PROPIEDADES FISICAS

METANIDOS. Aunque ambos compuestos presentan aniones C^{4-} discretos en su estructura cristalina, ésta no es igual, puesto que el Be_2C tiene una estructura del tipo antifluorita, en que el Be ocupa el lugar del F y el C el lugar del Ca, y el Al_4C_3 presenta una

estructura del tipo hexagonal.

El carburo de berilio (Be_2C), es un sólido cristalino, cuyo color depende de la cantidad de C libre presente, comúnmente presenta un color rojo pálido. Su densidad es 2.44 a 20 C y la distancia C-C es 3.08 A. Es más duro que los acetiluros, presenta una dureza de 9 en la escala de Mohs. Funde a la temperatura del arco eléctrico (2250 C) y su punto de ebullición es de 2400 C.

El carburo de aluminio (Al_4C_3) es un sólido cristalino de color amarillo pálido con una gravedad específica de 2.36. La distancia C-C es de 3.16 Å. Se descompone sobre los 2200°C y es estable a 1400°C.

ACETILUROS. La mayoría de estos compuestos tienen una estructura tetragonal deformada de la sal común, en que los puntos catiónicos están ocupados por los átomos metálicos y los puestos aniónicos están vacantes, pero hallándose en la dirección del eje cuaternario y por encima y debajo de estos puestos vacantes los dos átomos de carbono del grupo C_2.

Los acetiluros del grupo I presentan características netamente iónicas, son incoloros y no conducen la corriente eléctrica a temperatura ambiente, a la cual todos son estables. Se disocian fácilmente al elevar la temperatura. Los parámetros de su estructura tetragonal aún no han sido determinados.

El acetiluro de litio (Li_2C_2), tiene una gravedad específica de 1.65.

El acetiluro de sodio (Na_2C_2), es muy higroscópico, tiene una gravedad específica de 1.57. Es estable a 700°C.

El acetiluro de potasio (K_2C_2) al igual que el acetiluro de rubidio (Rb_2C_2), han sido poco estudiados. Su densidad no ha sido determinada.

Los acetiluros del grupo II son estables a temperatura ambiente. Todos tienen estructura tetragonal y sus propiedades son muy semejantes.

El acetiluro de magnesio (MgC_2), es un sólido cristalino que se descompone a partir de 490°C. Los parámetros de la red cristalina son: a = 4.86 y c = 5.76 Å.

Acetiluro de calcio (CaC_2) , este compuesto es conocido comúnmente con el nombre de carburo de calcio; es por mucho, el compuesto más importante de los carburos salinos. Su color varía de gris acero a pardo rojizo, dependiendo de las impurezas. Aunque el carburo de calcio químicamente puro es cristalino e incoloro, éste es solo una curiosidad de laboratorio, sin importancia comercial. Se puede producir en cantidades pequeñas con gran dificultad. Uno de los métodos es la descomposición térmica de la cianamida cálcica pura en presencia de carbón. Ninguna de sus propiedades se ha determinado concretamente, sin embargo, pueden obtenerse valores aproximados por extrapolación de los del carburo de calcio comercial.

El carburo de calcio comercial no es un compuesto sencillo con propiedades físicas y químicas fijas, se compone de CaC_2, CaO

e impurezas. Por lo que el producto industrial forma una parte del sistema CaC_2- CaO. Su naturaleza y propiedades dependen de la composición. Estudios hechos por Aall con distintas muestras, con un contenido de CaC_2 que oscilaba entre 4% y 94% , demuestran que la composición del carburo de calcio comercial presenta un 53.3% de CaC_2, 2% de impurezas y el resto de CaO.

La distancia C-C en este compuesto es de 1.19 Å y los parámetros de la red cristalina son: a = 5.48 Å y c = 6.37 Å . Su punto de fusión es 1980 °C., una gravedad específica de 2.22 a 18 °C. Su punto de ebullición es 2300 °C, tiene una resistividad eléctrica de 0.3 ohmios/ cm/cm^2. Presenta una dureza de 5.5 Kg determinada por el método Monotron. El examen microscópico de varias muestras reveló muy claramente sus tres componentes CaC_2, CaC_2 - CaO y CaO, en forma de cristales negros sobre el fondo más claro de las eutécticas, lo que es una prueba más de la existencia del compuesto CaC_2 - CaO.

Datos termoquímicos. Para 100% de CaC_2, el calor latente de fusión es igual a 120 cal/gr, el contenido de calor a 25 °C es AH (298) = - 14100 cal/mol y la energía libre de formación AF° (298) = -14560 - cal/mol.

Acetiluro de estroncio (SrC_2), conocido como carburo, tiene una densidad de 3.19, es estable a más de 700 °C. La distancia C-C es de 1.4 Å y de la red cristalina es a = 5.81 Å y C = 6.68 Å . Las propiedades son semejantes a las del carburo de calcio.

Acetiluro de bario (BaC_2), también se conoce como car-

buro de bario, naturalmente, tiene una densidad de 3.75, la red cristalina tiene los siguientes parámetros: a = 6.21 A y c = 7.04 A. Se disocia a alta temperatura, sus propiedades son semejantes a las del carburo de calcio.

Acetiluros del I y II grupos secundarios. Estos compuestos son inestables, puesto que explotan al elevarse la temperatura, presentan algunas propiedades en común. Los últimos dos a diferencia de los primeros, son estables e hidrolizables. Poco se ha investigado acerca de estos compuestos.

Acetiluro de cobre (Cu_2C_2). Es un precipitado amorfo de color rojo, sensible al calor y a la percusión mecánica, explota violentamente cuando se calienta a 100 C.

Acetiluro de plata (Ag_2C_2). Es un precipitado blanco, sensible al calor y a la percusión mecánica, es más explosivo que el Cu_2C_2 cuando se calienta entre 120-140 °C. Su calor de formación es AH_f (298) = -87150 cal/mol.

Acetiluro de oro (Au_2C_2). Es un precipitado amarillo, sensible a la percusión mecánica, descomponiéndose violentamente.

Acetiluro de mercurio (HgC_2). Es un precipitado blanco, sensible al calor y a la percusión mecánica. Tiene una gravedad específica de 5.3, se encuentra generalmente monohidratado. Muy explosivo al calentarse a 110 °C. descomponiéndose en C y Hg °.

Acetiluro de zinc (ZnC_2). Es un precipitado blanco es-

table al calor y a la percusión mecánica.

Acetiluro de cadmio (CdC_2). Es un precipitado blanco, que al igual que el anterior, es estable al calor y a la percusión mecánica.

Dicarburos del III grupo y lantánidos. Las propiedades físicas de estos compuestos son muy semejantes. Su color varía de gris-plata a amarillo o negro. La distancia C-C oscila entre 1.28 y 1.30 A.

Dicarburo de escandio (ScC_2). Es un sólido de estructura tetragonal, los parámetros de la red cristalina no han sido determinados. Sus propiedades físicas son más congruentes con las de los acetiluros del segundo grupo.

Dicarburo de itrio (YC_2). Es un sólido cristalino de color amarillo, de estructura tetragonal, cuyos parámetros son: a = 3.66 Å y c = 6.2 Å. La gravedad específica es 4.13, su calor de formación ΔH_f (298) es de -27.8 Kcal/mol, la energía libre de formación ΔG_f (1050) es -31.7 Kcal/mol. Su punto de fusión es de 2415 $\pm$ 25 °C.

Dicarburo de lantano (LaC_2). Es un sólido cristalino de color amarillo, de estructura tetragonal, con parámetros a = 3.93 y c = 6.57 A. Su gravedad específica es 5.02, el punto de fusión igual a - 2438 °C. Calor de formación ΔH_f (298°) de -18.0 $\pm$ 4.0 Kcal/mol. Con energía libre de formación ΔG_f (1050°) de -27.6 Kcal/mol. Es netamente metálico, de una conductividad comparable a la del La; lo que puede ser descrito en términos de $La^{3+}C_2^{2-}$, con el electron extra en una banda de conducción.

Dicarburo de cerio (CeC_2). Es un sólido cristalino de color rojo, con estructura tetragonal donde a = 3.87 Å y c = 6.47 Å. Su punto de fusión es 2250 ± 20 °C, tiene una gravedad específica de 5.23. El calor de formación AH_f° (298 °K) es - 23.2 Kcal/mol, la energía libre de formación AG°_f (1050 °K) es -26.7 Kcal/mol.

Dicarburo de praseodimio (PrC_2). Es un sólido cristalino de color amarillo, tiene una estructura tetragonal, en que a = 3.84 Å y c = 6.42 Å. Su punto de fusión es 2535 °C, su gravedad específica es 5.10, el calor de formación AH°_f (298°K) es -22.5 Kcal/mol y la energía libre de formación AG°_f (1050 °K) = -26.9 Kcal/mol.

Dicarburo de neodimio (NdC_2). Es un sólido cristalino de color amarillo, de estructura tetragonal con a = 3.82 Å y c = 6.40 Å. Su punto de fusión es 2340 °C, la gravedad específica 5.15, el calor de formación AH°_f (298 °K) = -23.4 Kcal/mol y la energía libre de formación AG°_f (1050° K) = -27.9 Kcal/mol.

Dicarburo de promecio (PmC_2). Es un sólido cristalino de color amarillo, que tiene una estructura tetragonal. Sus propiedades físicas no se han determinado.

Dicarburo de samario (SmC_2). Es un sólido cristalino de color amarillo, de estructura tetragonal, cuyos parámetros son: a = 3.77 Å y c = 6.32 Å. Tiene una gravedad específica de 5.86 y un calor de formación AH°_f (298 °K) = 19.0 Kcal/mol.

Dicarburo de europio (EuC_2). Es un sólido cristalino

de estructura tetragonal, donde a = 4.04 Å y c = 6.64 Å. Su calor de formación ΔH°_f (298 °K) = -16.0 Kcal/mol.

Dicarburo de gadolinio (GdC_2). Es un sólido cristalino de estructura tetragonal, donde a - 3.71 Å y c = 6.26 Å. Tiene un punto de fusión de 2370 °C, con calor de formación ΔH°_f (298 °K) = -30.0 Kcal/mol y energía libre de formación ΔG°_f (1050 °K) = -30.9 Kcal/mol.

Dicarburo de terbio (TbC_2). Es un sólido cristalino de estructura tetragonal, donde a = 3.69 Å y c = 6.21 Å. Sus demás propiedades no han sido determinadas.

Dicarburo de disprosio (DyC_2). Es un sólido cristalino de estructura tetragonal, donde a = 3.66 Å y c = 6.16 Å. Tiene una energía libre de formación ΔG°_f (1050 °K) = -29.2 Kcal/mol.

Dicarburo de holmio (HoC_2). Es un sólido cristalino de estructura tetragonal, donde a = 3.64 Å y c = 6.13 Å. Su calor de formación ΔH°_f (298 °K) = -13.9 Kcal/mol.

Dicarburo de erbio (ErC_2). Es un sólido cristalino de estructura tetragonal, donde a = 3.61 Å y c = 6.09 Å. Con energía libre de formación ΔG°_f (1050 °K) = -33.1 Kcal/mol.

Dicarburo de tulio (TmC_2). Es un sólido cristalino de estructura tetragonal, donde a = 3.60 Å y c = 6.01 Å

Dicarburo de iterbio (YbC_2). Es un sólido cristalino de estructura tetragonal, donde a = 3.64 Å y c = 6.13 Å. Con calor de formación ΔH°_f (298 °K) = 18.0 Kcal/mol.

Dicarburo de lutecio (LuC_2). Es un sólido cristalino de estructura tetragonal, donde a = 3.56 Å y c = 5.96 Å .

ALLILUROS. El único compuesto comprendido en estos compuestos, es el carburo de magnesio, el cual, presenta una estructura cristalina hexagonal, donde a = 7.43 Å y c = 10.59 Å. Se descompone sobre 700 °C. Su calor de formación es ΔH°_f (450 - 600 K) = 110 - 134 Kcal/mol.

TABLA I PROPIEDADES FISICAS

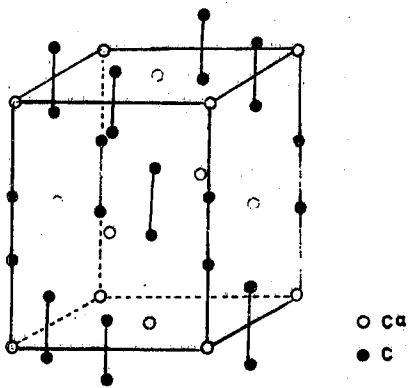
CARBURO	PESO MOL.	RED CRIST.	PARAMETROS (Å)	Gr. Sp.ó ρ	P. F. (°C)	P. E. (°C)	SOLUBILIDAD EN gr/100cc. AGUA FRIA	AGUA CAL.	OTROS DISOLV.
Al_4C_3	143.96	AM. HEX.	a=8.53 ∝=22°28'	2.36	E. 1400	d. 2200	d.	—	dac
Be_2C	30.03	R. AF.	a=4.33	2.44	2250	2400	d.	—	dac
Li_2C_2	37.90	I. POL.	—	1.65			d.	d.	sac
Na_2C_2	70.0	I. POL.	—	1.57	≈ 700		d.	d.	sac, dal
K_2C_2	102.22	I. POL.	—				d.	d.	sac, dal
Rb_2C_2	194.98	I POL	—				d	d	sac dal
Mg_2C_2	72.66	G TET	a=496 c=5 76				d	d	dac
Ca_2C_2	64.10	I. TET.	a=5.48; c=6.37	2.22	2260	2300	d.	d.	dac
SrC_2	111.64	N. TET.	a=5.81 ; c=6.68	3.2	> 1700	—	d.	d.	dac
BaC_2	161.70	G. TET.	a=6.21 ; c=7.04	3.75	> 1700		d	—	dac
Cu_2C_2	151.10	R. PP.	—		Exp.	—	i	—	sác y KCN
Ag_2C_2	239.76	B. PP.	—		Exp	—	i	—	sac y KCN
Au_2C_2	418.02	AM PP.	—		Exp		I	d	d HCl
HgC_2	224.63	B. PP.	—	5.3	Exp		i	i	ial
ZnC_2	89.4	B. PP.	—		E		d		dac
CdC_2	136.4	B. PP.	—		E		d		dac
ScC_2	68.9	TET.	a=? c=?				d	d	sac
YC_2	112.9	AM. TET.	a=3.66 ; c=6.16	4.13	2420		d	d	dac
LaC_2	162.9	AM. TET.	a=3.93 ; c=6.57	5.02	2438±100		d	d	sac, i HNO_3 c.
CeC_2	164.1	R. TET.	a=3.87 ; c=6.47	5.23	2260		d	d	sac
PrC_2	164.9	AM TET	a=3.84 ; c=6.42	5.10	d 2540		d	d	sac

Continuacion

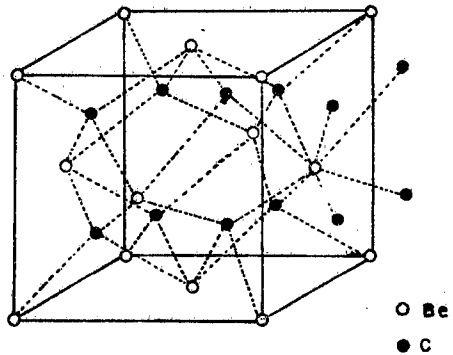
CARBURO	PESO MOL.	RED CRIST.	PARAMETROS (Å)	Gr. Sp. ó ρ	PF (°C)	PE (°C)	SOLUBILIDAD EN gr/100 cc. AGUA FRIA	AGUA CAL.	OTROS DISOLV.
NdC_2	168.2	AM TET	a=3.82 ; c=6.40	5.15	d 2340		d	d	sac i HNO_3c
PmC_2	169.0	AM TET	a= ? c= ?		d		d	d	sac
SmC_2	174.3	AM TET	a=3.77 c=6.32	5.86			d	d	sac
EuC_2	276	TET	a=4.04 c=6.64				d	d	sac
GdC_2	180.9	TET	a=3.71 c=6.26		2370 ± 30		d	d	sac
TbC_2	182.9	TET	a=3.69 c=6.21				d	d	sac
DyC_2	186.4	TET	a=3.66 c=6.16				d	d	sac
HoC_2	188.9	TET	a=3.64 c=6.13				d	d	sac
ErC_2	191.2	TET	a=3.61 c=6.09				d	d	sac
TmC_2	192.9	TET	a=3.60 c=6.01				d	d	sac
YbC_2	197.0	TET	a=3.64 c=6.13				d	d	sac
LuC_2	199.0	TET	a=3.56 c=5.96				d	d	sac
Mg_2C_3	84.6	HEX	a=7.43 c=10.6		d 700		d		sac

LEYENDA :

AM	Amarillo	N	Negro	i Insoluble
AF	Antifluorita	POL	Polvo	
B	Blanco	PP	Precipitado	
E	Estable	TET	Tetragonal	
Exp	Explosivo	d	Se descompone	
G	Gris	dac	Se descompone en acido diluido	
HEX	Hexagonal	dal	Se descompone en alcohol	
I	Incoloro	sac	Soluble en acidos diluidos	



Reticulo cristalino
Tetragonal



Reticulo cristalino
Antifluorita

PROPIEDADES QUIMICAS

METANIDOS. La característica principal de estos compuestos es la producción de metano e hidrógeno al hidrolizarse.

Carburo de aluminio. Se hidroliza con agua o ácidos minerales diluídos, formando metano e hidróxido de aluminio. Cuando los ácidos son concentrados, se forman los anhídridos. Es atacado por el O_2 con Cl_2 forma cloruro de aluminio y carbón amorfo. Sobre 700 °C el Br_2 lo ataca con incandescencia al igual que la KOH fundida, se oxida lentamente con $K_2Cr_2O_7$. Con azufre también reacciona,con Ca a temperatura elevada se efectúa la siguiente reacción:

$$2Al_4C_3 + 3Ca \longrightarrow 3CaC_2 + 8\,Al$$

Carburo de berilio. Se hidroliza con agua o ácidos minerales diluídos y vigorosamente con soluciones alcalinas produciendo metano y en menor proporción H_2. Es oxidado por $KMnO_4$; reacciona con los halógenos formándose los correspondientes halogenuros.

$$Be_2C + 2H_2O \longrightarrow 2\,BeO + CH_4\uparrow$$

$$Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2\,Be(OH)_2 + CH_4\uparrow$$

ACETILUROS. La propiedad más importante que tienen estos compuestos es la facilidad con que se hidrolizan, produciendo acetileno.

Acetiluro de litio. Se hidroliza con agua o ácidos minerales diluídos, en cantidades limitadas producen acetileno puro. Reacciona con alcohol y violentamente lo hace con H_2 y algunos haluros me-

tálicos, arde en anhídrido sulfuroso y dióxido de carbono.

Acetiluro de sodio. Reacciona violentamente al hidrolizarse con agua, puesto que el calor producido puede ser suficiente para la ignición del acetileno producido. También lo hace con alcohol, violentamente con H_2 y algunos haluros metálicos. Arde en anhídrido sulfuroso o dióxido de carbono.

$$Na_2C_2 + 2H_20 \longrightarrow C_2H_2 + 2NaOH + 37.6 \text{ cal}$$

Nota: Si existe exceso de carburo puede producirse una explosión al separarse el carbón.

Acetiluro de potasio. Reacciona violentamente al hidrolizarse con agua, cosa que no hace con los ácidos minerales diluídos, produciendo únicamente C_2H_2. Se descompone con alcohol, violentamente con H_2 y algunos haluros metálicos. Arde en anhídrido sulfuroso y dióxido de carbono.

Acetiluro de rubidio. Se hidroliza con agua o ácidos minerales diluídos, produciendo acetileno. Con HCl concentrado se inflama al entrar en contacto. Reacciona con alcohol y violentamente con H_2 y algunos haluros metálicos. Arde en anhídrido sulfuroso y dióxido de carbono.

Acetiluro de magnesio. Se hidroliza con agua o ácidos minerales diluídos, produciendo acetileno. A altas temperaturas se descompone en C y Mg_2C_3 (carburo de magnesio). Reacciona con los halógenos para dar los correspondientes halogenuros. Los álcalis fundidos lo atacan descomponiéndolo.

Carburo de calcio. La propiedad química más importante de este compuesto es su reacción con el agua. Esta es una reacción exotérmica violenta, también reacciona con ácidos minerales diluídos, produciendo acetileno. Puede bromarse para dar hexabromoetano. Los álcalis fundidos lo descomponen.

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 + 29.4 \text{ Kcal}$$

Si la cantidad de agua no es suficiente, el carburo reacciona con el hidróxido.

$$CaC_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaO + C_2H_2 \uparrow$$

Reacciona con nitrógeno produciendo cianamida cálcica

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaCN_2 + C + 70.7 \text{ Kcal}$$

Por su acción reductora, se utiliza en la fabricación de siliciuro de calcio y el proceso Murex para el magnesio.

$$3SiO_2 + CaC_2 + 4C \longrightarrow CaSi_3 + 6CO$$

$$MgO + CaC_2 \longrightarrow Mg + CaO + 2C$$

Carburo de estroncio. Se hidroliza con agua o ácidos minerales diluídos, en una reacción exotérmica, produciendo acetileno. Reacciona con los halógenos enérgicamente, con F_2 a temperatura ordinaria, con Cl_2 y vapores de Br_2 o I_2 a 180 °C. Con O_2 la reacción es muy viva. Sobre 500 °C reacciona con S, produciéndose una irradiscencia, puede bromarse para dar hexabromoetano.

Carburo de bario. Reacciona violentamente al hidrolizarse con agua o ácidos minerales diluídos, produciendo acetileno. Lo ata-

can los álcalis fundidos. Reacciona con los halógenos para dar los correspondientes halogenuros.

Los acetiluros inestables, a diferencia de los compuestos anteriores, no son sensibles a la humedad, por tanto, el agua no los hidroliza y en estado seco son explosivos.

Acetiluro de cobre. Explota violentamente a 120 °C o en contacto con Cl_2, Br_2, HNO_3 y H_2SO_4, concentrados. Se hidroliza con ácidos minerales diluídos o una solución de KCN, regenerando el acetileno. Se oxida al aire dando Cu_2O, C y H_2O.

Acetiluro de plata. Se hidroliza con HCl diluído o una solución de KCN; en contacto con HNO_3 ó H_2SO_4 no explota, produciendo acetileno. Es sensible a la luz.

$$4KCN + Ag_2C_2 + 2H_2O \longrightarrow 2K\,Ag(CN)_2 + 2KOH + C_2H_2\uparrow$$

Con las sales de plata forma un gran número de complejos, por ejemplo:

$$Ag_2C_2 \circ AgCl \quad y \quad 2Ag_2C_2 \circ Ag_2SO_4$$

Acetiluro de oro. Se hidroliza con ácidos minerales diluídos formando acetileno. El agua caliente lo descompone en Au y C.

Acetiluro de mercurio. El agua no lo hidroliza, no obstante, que se encuentra generalmente monohidratado. A 110 °C, se descompone violentamente en C y Hg°, lo mismo pasa cuando entra en contacto con los halógenos. Se hidroliza con HCl diluído formando cloruro mercúrico y acetileno.

$$HgC_2 + 2HCl \longrightarrow C_2H_2\uparrow + HgCl_2$$

Acetiluro de zinc. No es explosivo, hidrolizándose fácilmente con agua o ácidos minerales diluídos produciendo acetileno. Lo atacan los álcalis fundidos. Con los halógenos forma los correspondientes halogenuros.

Acetiluro de cadmio. No es explosivo, se hidroliza fácilmente con agua o ácidos minerales diluídos, produciendo acetileno. Lo atacan los álcalis fundidos. Con los halógenos forma los correspondientes halogenuros.

Dicarburos del III grupo y de los lantánidos. Estos compuestos, a excepción del Sc, se caracterizan por producir una mezcla de hidrocarburos al hidrolizarse.

Dicarburo de escandio. Sus propiedades químicas son más semejantes a las de los acetiluros del grupo alcalinoterreo. Se hidroliza con agua o ácidos minerales diluídos, produciéndose acetileno, es atacado por los álcalis fundidos.

Dicarburos de Y, La y lantánidos. Estos compuestos presentan propiedades químicas comunes: se hidrolizan con agua o ácidos minerales diluídos, produciendo una mezcla de hidrocarburos (C_2H_2,C_2H_4,CH_4 e hidrocarburos líquidos). Se carburan fácilmente a partir de 1200 °C a esta temperatura reacciona con N_2 dando el nitruro, con Cl_2 dando el cloruro y con Br_2 el bromuro. A 1000 °C, no son reducidos por H_2. Los atacan el gas clorhídrico, iodhídrico, sulfhídrico y amoniaco, también el KOH y el carbonato fundidos. Cerca de los 1000 °C reacciona con azufre dando un sulfuro, con selenio, el seleniuro. Son

atacados en frío por H_2SO_4 con producción de SO_2. En caliente los ataca el F_2 con incandescencia.

A continuación se presenta una tabla donde aparecen los hidrocarburos, así como su porcentaje obtenidos en la hidrólisis de los dicarburos.

	YC_2	LaC_2	CeC_2	NdC_2	PrC_2
C_2H_2	71.8	70.0-71.8	75.0-76.7	65.4-67.2	67.5-68.3
C_2H_4	4.7	2.1	3.5-4. 2	6.0- 6.9	2.5- 3.6
CH_4	18.9	27.8- 28	21.5-20.3	26.8-27.3	28.1-30.0
H_2	4.7	-	-	-	-
Hidroc. Líq.	-	poco	3.5	poco	poco

ALLILUROS. La propiedad más importante del único compuesto incluído en este grupo, es la de producir alileno (metil-acetileno) al hidrolizarse con H_2O ó ácidos minerales diluídos.

Lo atacan los álcalis fundidos

$$Mg_2C_3 + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,Mg(OH)_2 + CH_3 - C \equiv CH$$

OBTENCION

Existen varios métodos para sintetizar estos compuestos y que son los siguientes: unión directa de carbón y metal, por la acción de metales sobre los óxidos de carbono, por la acción del carbón sobre hidruros o nitruros de los metales, por calentamiento de óxidos metálicos con carburo de calcio, por acción de metales sobre hidrocarburos

gaseosos, por acción de acetileno sobre una solución salina del metal y por el paso de acetileno dentro de una solución del metal en amoniaco.

METANIDOS. Tanto el carburo de berilio como el carburo de aluminio, se obtienen por unión directa de su óxido con carbón en atmósfera inerte, en un horno eléctrico de resistencia.

El carburo de berilio se forma sobre 1700 °C, pero arriba de 2100 °C se disocia formando grafito.

$$2BeO + 3C \longrightarrow Be_2C + 2CO$$

El carburo de aluminio se puede obtener también por unión directa de aluminio metálico y carbón cerca de 1500 °C en atmósfera inerte.

$$2Al_2O_3 + 9C \longrightarrow Al_4C_3 + 6CO$$

Purificación del carburo de aluminio. Para eliminar el exceso de aluminio, el producto pulverizado se trata con HCl concentrado, enfriado en hielo, hasta que cese el desprendimiento de H_2. El exceso de C flota y puede ser separado; esta flotación se facilita por agitación con benzol.

Purificación del carburo de berilio. Los productos menos puros se pueden enriquecer tratándolos con HCl diluído y caliente, una parte del carburo se pierde, ciertamente, por descomposición, sin embargo, se puede eliminar el exceso de carbón por levigación y disolver el BeO. Por este camino es posible enriquecer el carburo hasta más del 95%, el resto es BeO y carbón libre.

ACETILUROS. Los acetiluros de los metales alcalinos, se preparan pasando acetileno por soluciones del metal en amonio; la primer etapa, es la formación de compuestos cristalizados de fórmula MHC_2, los cuales a 200 °C se descomponen en M_2C_2 y acetileno.

El acetiluro de litio, es el único de este primer grupo que puede obtenerse directamente con carbón a 850 °C.

$$2Li + 2C \longrightarrow Li_2C_2$$

También se puede obtener a partir del carbonato

$$Li_2CO_3 + 4\,C \longrightarrow Li_2C_2 + 3CO$$

Tanto el acetiluro de sodio como el de potasio y el de rubidio, se obtienen pasando una corriente de acetileno en una solución amoniacal de una sal del metal. La secuencia de la síntesis es la siguiente:

(I) C_2H_2 + Sal del metal $\longrightarrow MHC_2 + C_2H_2 \uparrow$

(2) $2MHC_2 \xrightarrow{200\,^\circ C} M_2C_2 + C_2H_2$

donde M = metal alcalino.

Los acetiluros inestables se preparan de una forma similar.

El acetiluro de cobre se obtiene por precipitación, pasando una corriente de acetileno a través de una solución de cloruro cuproso amoniacal.

$$2CuCl + C_2H_2 \longrightarrow Cu_2C_2 + 2HCl$$

Los acetiluros de plata, oro y mercurio, al igual que

el anterior, se obtienen como precipitados, al pasar una corriente de acetileno en soluciones de nitrato de plata amoniacal, tiosulfato auroso de sodio y solución básica de yoduro de mercurio, respectivamente. Pueden también otras sales utilizarse.

Los acetiluros de zinc y cadmio son más estables, se obtienen pasando una corriente de acetileno por soluciones de compuestos de dialquilo en gasolina o éter de petróleo; para ambos compuestos, la reacción que se verifica es la siguiente:

$$R_2M + C_2H_2 \longrightarrow 2RH + MC_2$$

donde M = Zn, Cd.

Los acetiluros de los metales alcalinotérreos y de escandio, se obtienen por acción directa del óxido con carbón en un horno eléctrico de resistencia y en atmósfera inerte.

El acetiluro de magnesio se puede obtener también por calentamiento del metal con acetileno o dietil magnesio a 450-500 °C.

Carburo de calcio. Su preparación no ha cambiado desde que se inició en 1892. Se calienta una mezcla de cal y carbón en un horno eléctrico de resistencia a 2200° -2500 °C. La cal debe contener aproximadamente 95% de CaO. Las impurezas son principalmente sílice y óxidos de hierro, aluminio y magnesio. El contenido de magnesio, azufre y fósforo debe ser lo más bajo posible. El tamaño de la cal debe ser aproximadamente 64 mm, o menos. La reacción es la siguiente:

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO + 111 \text{ Kcal}$$

El carburo formado se encuentra en estado líquido y contiene cal y gran parte de las impurezas de las materias primas. El CO se escapa a través de la carga del horno.

Los dicarburos Y, La y la serie lantánida, se sintetizan a partir de la mezcla del óxido correspondiente con carbón, en un horno eléctrico de resistencia y en atmósfera inerte (generalmente Ar). Durante la preparación de los dicarburos de la serie lantánida, se ha observado que ocurren dos reacciones antes de formarse el dicarburo; esto se ejemplifica en la obtención del dicarburo de Ce, que a continuación se presenta:

(I) $2CeO_2 + C \longrightarrow Ce_2O_3 + CO$

(2) $Ce_2O_3 + 9C \longrightarrow 2CeC_3 + 3CO$

(3) $2CeC_3 \longrightarrow CeC_2 + C$

La fuente de carbón para todas estas síntesis es: coque de hulla, coque de petróleo o antracita.

USOS

METANIDOS. Dentro de este grupo, el más importante industrialmente es el Be_2C, el cual se utiliza como material refractario, debido a su alto punto de fusión. El Al_4C_3 por ser un buen reductor se utiliza en síntesis orgánicas.

ACETILUROS. Los de los elementos alcalinos, son los agentes reductores más potentes que se conocen, debido a esto, se utilizan mucho en síntesis orgánicas.

Del grupo alcalinotérreo y de todos los carburos salinos, el más importante a nivel industrial, y por ende el más estudiado, es el CaC_2. Este compuesto se utiliza principalmente en la producción de acetileno, gas que se ocupa para el corte y soldadura oxiacetilénicos. Una parte se utiliza en la síntesis de compuestos orgánicos sintéticos como acetaldehído, ácido acético, anhídrido acético, acetona, acetato de vinilo, compuestos de polivinilo, butanol y derivados clorados. En la industria del caucho y en la fabricación de pilas secas, se usa para obtener negro de metileno.

Otro uso muy importante, actualmente de este carburo, es la fabricación de la cianamida cálcica por fijación de N_2 atmosférico. Este compuesto, es fertilizante y también se utiliza para fabricar resinas de melamina. Una pequeña parte de carburo se utiliza como agente desulfurizante en algunos procesos metalúrgicos y como agente secador. Desóxida latón y bronces. También se usa como detector de H_2O.

Otros compuestos de importancia comercial son: Cu_2C_2, Ag_2C_2, Au_2C_2 y HgC_2, los cuales se utilizan como detonantes y en síntesis orgánicas como agentes reductores.

El resto de los compuestos que forman a los carburos salinos, tienen poca importancia comercial. No obstante, son objeto de numerosos estudios.

III ESPECIFICACIONES

Las especificaciones y los métodos de muestreo y de prueba para esas especificaciones varían de un país a otro. El gobierno de E.U., ha establecido una especificación federal para el carburo de calcio (0-C-101), Enmienda -4, 15 de noviembre de 1944) para uso de los departamentos y de los establecimientos independientes del gobierno en la compra de esta mercancía y es también usada por el comercio. La British Standards Institución estableció también una especificación (B.S.I. No. 642-1935) para que rigiera el comercio en la venta del carburo de calcio.

Tamaño de criba y rendimiento de acetileno. En la tabla que se da a continuación, se presentan los tamaños del carburo de calcio en la especificación de los E.U. con el rendimiento de acetileno a 60 °F (15.6 °C) y presión barométrica de 30 pulgadas (762 mm).

La especificación dice que el acetileno producido no debe contener más de 0.05% en volumen de hidrógeno fosforado.

La especificación de los E.U. dice que, si no se advierte otra cosa, el carburo de calcio deberá suministrarse en bidones de acero herméticamente cerrados para que no penetren la humedad ni el aire, con un contenido neto de 100 lb y marcados con el título "Carburo de calcio. Peligroso si no se mantiene seco".

TABLA 1. Nombres y tamaños del carburo exigidos en la especificación de los Estados Unidos

Nombre	Pasa por la criba de aberturas cuadradas, pulg.	Retenido en criba de aberturas cuadradas, pulg.	Rendimiento de acetileno pies^3 por lb
Terrón	4.24	1.50	4.5(281 l/Kg)
Huevo	2.00	0.375	4.5(281 ____)
Nuez	1.06	0.250	4.5(281 ____)
Arroz	0.132	0.0331	4.3(268 ____)
14ND	0.0661	0.0165	4.3(268 ____)

IV. ANALISIS

Debido a la similitud en el proceso de manufacturación de estos carburos, se da un método general para la determinación de C total, C libre, 0_2 y N_2. Los constituyentes metálicos son tratados individualmente.

El contenido total del metal en carburos se puede determinar por oxidación de la muestra a peso constante. El método es similar a aquel para C total, por lo que puede correrse simultáneamente con el análisis de C.

Determinación de calcio gravimétricamente. El ión Ca es precipitado en forma de oxalato de Ca monohidratado $CaC_20_4H_20$ de un medio amoniacal o ligeramente ácido. El precipitado secado a 100 ° C. Puede pesarse directamente o convertirlo al oxalato, óxido, carbonato, sulfato o floruro. Otros elementos como alcalinotérreos, Cu, Ag, Au, Hg, La, tierras raras, Sc y Zn, también pueden ser precipitados como oxalato a partir de soluciones ácidas diluídas.

La precipitación es acompañada por la adición de oxalato de amonio a una solución acidificada de la sal de Ca caliente y así elevar lentamente el p^H de la solución con NH_4OH. La presencia de NH_4CL formado impide la precipitación de Mg, pero no interfiere con la precipitación de Ca. Un exceso de oxalato es necesario para eliminar la posibilidad de la contaminación del oxalato de Ca precipitado por el oxalato de Mg. Si está presente mucho Mg, se hace necesaria una doble preci-

Procedimiento

Diluya la solución, la cual no debe contener más de 200 mg de calcio y debe estar libre de otros elementos que puedan interferir, en aproximadamente 150 ml de H_2O, acidifique con 5 ml de HCL concentrado, adicionándose unas gotas de rojo de metilo como solución indicadora. Caliente a 70-80 °C y agregue 100 ml de una solución acuosa de oxalato de amonio al 5% previamente calentado a 80 °C. Caliente a la solución a ebullición y añada gota a gota una solución de NH_4OH I:I con agitación hasta que el indicador cambie de rojo a amarillo. La solución se deja reposar a temperatura ambiente de 4 a 6 hr y se filtra a través de papel Schleicher and Schul Blue Ribbon o equivalente o un filtro de vidrio G4. Se lava el papel cuatro o cinco veces con una solución de oxalato de amonio al 0.1%.

Determinación como oxalato de calcio monohidratado. -Seque a 100 °C hasta peso constante.

Determinación como carbonato de calcio. - Coloque el papel filtro conteniendo el precipitado en un crisol de platino pesado, calcine por 4 hr en la mufla a 480-500 °C. Hasta peso constante. Un camino conveniente para comprobar la temperatura máxima lograda, es poner unos cristales de cloruro de plomo en un crisol de porcelana en la mufla; el cloruro de plomo tiene un punto de fusión de 501 °C y permanecerá infusible durante toda la calcinación.

Determinación como oxido de calcio. - Calcine el precipitado seco a 1100-1200 °C hasta peso constante: 1 hora es suficiente.

CALCULO

$$\% \text{ Ca} = \frac{(W)\ (F)\ (100)}{(W)}$$

Donde W = Peso del precipitado en g

F = Factor gravimétrico : 0.27430 para oxalato de Ca monohidratado : 0.40044 para $CaCO_3$: y 0.71469 para óxido de Ca.

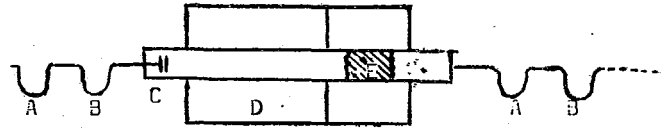
w = Peso de la muestra en g.

Determinación de C total.

El contenido de C es indicativo del rendimiento y pureza del compuesto, consecuentemente por combustión en una atmósfera oxidante. Un flujo puede ser aplicado para obtener la temperatura de oxidación necesaria para la combustión completa.

El compuesto gaseoso de C resultante, puede ser analizado por absorción gravimétrica o métodos de absorción de gas. Adaptaciones instrumentales de estos métodos clásicos son convenientes, rá-

pidos y exactos. Un instrumento de llave de tren se muestra a continuación:



Llave de tren para el análisis de carbon. A. Tubo empacado con ascarita-perclorato de magnesio. B. Tubo empacado con perclorato de magnesio. C. Deflector. D. Zona de combustión. E. Oxido de cobre

Procedimiento.

Se colocan 400 mg de muestra en un crisol de porcenala y se inicia la combustión en un horno tal como el de la figura anterior, a 1100 °C en un flujo de 0_2 por 60 min. Al final del período de combustión, se determina el aumento de peso en el tubo de Ascarita, debido a la absorción de CO_2 producido durante la combustión. Determine o haga un testigo y reste este valor del peso del tubo de Ascarita.

$$\% \ C = \frac{\text{Aumento peso Ascarita - testigo } (0.2729) \ (100)}{\text{peso muestra en g}}$$

Carbón Libre

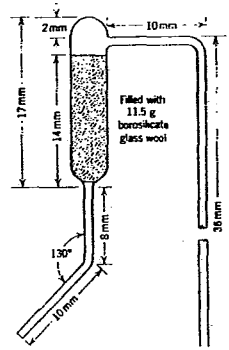
La determinación de carbón libre en forma de carbón no combinado o como grafito, puede determinarse usualmente por tratamiento de la muestra con una mezcla de HF y HNO_3. La cantidad de C libre se determinó por combustión del residuo de la misma forma como la descrita para la determinación de C total. El procedimiento para la preparación de la muestra por combustión, es el siguiente:

Pese 1.0 g de la muestra dentro de un plato de platino y agregue 20 ml de HF al 48% . Añada HNO_3 1:1 gota a gota hasta que la reacción vigorosa cese, entonces agregue 5 ml de HF al 48% y 1.0 ml de HNO_3 1:1 . Lave los lados del plato con agua y caliente en baño de vapor durante 30 min. Deje enfriar a temperatura ambiente eliminando el exceso de HF con 25 ml de una solución acuosa de ácido bórico al 5%. Colecte el material insoluble por filtración en un crisol Gooch con asbesto precalentado. Lave con 10 ml de agua caliente. Seque a 110 °C durante una hora. Después pase el asbesto y residuo a una cápsula de óxido de aluminio y calcine como en la determinación de carbón total.

Determinación de Nitrógeno

Este método involucra la función con un álcali y la determinación de la cantidad de amoniaco producido. El tubo de prueba es conectado a una trampa tal como se muestra en la figura. El amoniaco producido es absorbido en un exceso de ácido estandarizado y este exceso es valorado con una solución de NaOH estandarizado.

Es conveniente estar protegido cuando se efectúe esta determinación, puesto que se está expuesto a severas quemaduras por el cáustico fundido, si se desarrolla una horadación en el tubo de reacción.



Procedimiento

Coloque 1-2 g de la muestra en el tubo de vidrio para la prueba (borosilicato) de 38 x 200 mm, el cual contiene 10 g de Ascarita. Mezcle perfectamente y cubra con 25 g de NaOH y 10 g de Ascarita. Conecte la trampa, la cual contiene lana de vidrio (borosilicato). La base de la trampa se prolonga por debajo de la superficie de 10 ml de H_2SO_4 contenidos en un matraz erlenmeyer de 50 ml.

Caliente la mezcla lentamente con un mechero hasta que la capa inferior de Ascarita empiece a fundirse. Entonces se aumenta el calor gradualmente y lentamente hasta que la masa fundida alcance ligeramente el rojo. (Aproximadamente a 500 ° C) y esto por tres min adicionales o hasta que la reacción sea completa. Enfríe el sistema y enjuague el tubo de dispersión. Titule el exceso de H_2SO_4 con 0.05 N de una solución de Na OH.

$$\% \ N_2 = \frac{(AB-CD)\ (1.401)}{\text{peso muestra g}}$$

donde :

A = Vol de H_2SO_4, en ml

B = Normalidad del H_2SO_4

C = Volumen de Na OH, en ml

D = Normalidad NaOH

Determinación de Oxígeno

Beck y Clark han desarrollado un método de fusión de gas transportador para la determinación de oxígeno total en muestras donde reacciones volátiles pueden encontrarse. Una técnica de capsulación de grafito es la utilizada, alcanzando dos objetivos importantes: Un prolongado período de exposición de la muestra con el carbón durante la descomposición o reacción a alta temperatura, en la cual, la película delgada del metal o del carburo son depositadas, así las paredes del crisol de reacción se mantienen en estado activo y limpio. La cápsula de grafito en que se coloca la muestra se prepara a partir de un electrodo en forma de taza formado por grafito espectroscópico y sellado con un tapón de grafito. Los productos gaseosos liberados en la muestra por la alta temperatura, se difunde a través de las paredes de la cápsula, el oxígeno de la muestra empieza a convertirse en CO en este proceso. El CO es transportado por un flujo de Ar purificado con un gasto de 0.4 litros / minuto a través de una llave de tren para purificarlo y después a través de un reactivo oxidante (pentóxido de yodo) donde es convertido en CO_2. Este gas es transportado dentro de una solución de Ba $(OH)_2$ y se determina conductométricamente.

TABLA DE LOCALIZACION EN CHEMICAL ABSTRACTS

AÑO	VOL	Al_4C_3	Be_2C	Li_2C_2	Na_2C_2	K_2C_2	Rb_2C_2	MgC_2	CaC_2	SrC_2	BaC_2	Cu_2C_2	Ag_2C_2	Au_2C_2	HgC_2	ZnC_2	CdC_2	ScC_2	YC_2	LaC_2	CeC_2
1968	68	X		X					X									X	X	X	X
	69	X		X																	X
1969	70	X	X		X													X			
	71	X		X	X	X	X														
1970	72				X														X	X	X
	73	X	X									X							X	X	
1971	74	X							X									X		X	
	75	X			X				X										X	X	X
1972	76				X				X												
	77	X		X					X											X	X
1973	78			X	X															X	X
	79		X						X			X								X	
1974	80	X			IX			X	X	X	X							X	X	X	
	81				X				X											X	X
1975	82																				
	83								X												
1976	84								X			X									
	85	X						X	X										X	X	
1977	86	X						X	X	X	X										
	87																				
1978	88	X							X										X	X	
	89	X							X										X	X	X

TABLA DE LOCALIZACION
(continuacion)

AÑO	VOL	PrC_2	NdC_2	PmC_2	SmC_2	EuC_2	GdC_2	TbC_2	DyC_2	HoC_2	ErC_2	TmC_2	YbC_2	LuC_2	Mg_2C_3	
1968	68		X		X	X	X	X	X		X	X		X		
	69															
1969	70															
	71															
1970	72	X	X													
	73															
1971	74						X	X	X	X	X	X				
	75	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X		
1972	76															
	77	X	X		X						X			X		
1973	78	X	X													
	79															
1974	80	X	X	X			X						X	X	X	
	81	X	X	X			X						X	X		
1975	82															
	83	X	X	X												
1976	84															
	85		X				X		X		X					
1977	86														X	
	87															
1978	88	X	X								X			X		
	89	X	X	X								X		X		

V. REVISION CHEMICAL ABSTRACTS

(1968 - 1978)

12351g. Obtención de hidrocarburos por hidrólisis de carburos metálicos. M. Khalifa (Cairo Univ. Cairo) J. Pharm. Sci. C. Arab. Repub. 6,131-2 (1965) (Eng). Se efectuó la hidrólisis de los carburos de Ca y Al para obtener acetileno y metano respectivamente. La unión C-metal se rompe, combinándose el -OH con Ca o Al y H con C. Las estructuras del carburo de calcio y del carburo de aluminio son justificadas por los productos de hidrólisis (Al: CAL: C : ALC : Al).

71575f. Tratamiento de fierro colado fundido con magnesia y carburo de aluminio para producir magnesio por nodulización de grafito. Wallace T. Mc Michael and John C. Robertson (To Dow Chemical Co.) U.S. 3,367,772 (Cl. 75-130), Feb. 6, 1968. Appl., Feb. 23, 1965; 3pp. Es introducido Mg en aleaciones de fundido, en cantidades suficientes para nodulizar el grafito y desulfurizar el fierro fundido, evitando reacciones violentas por la adición de una mezcla de 5-40% de carburo de aluminio y óxido de magnesio; o mayor o igual al 40% de óxido de Ca o carburo de Ca, en una mezcla menor o igual al 30% de óxido de magnesio. El carburo de Al, puede ser tan fino como el de 100 mallas y la mezcla de polvos puede ser aglutinada y precipitada dentro del fundido por medio de una campana fosforizadora, sujeto a una varilla o puede estar sujeto al fondo de un cazo, dentro del cual se vierte el fundido. La mezcla se utiliza en cantidades suficientes para suplir el contenido de

I-16 Lb., de Mg por ton. de hierro fundido y a una temperatura de 2600-3000 F con agitación durante 1-5 min. Cualquier residuo recubierto por el fundido después del tratamiento puede ser regenerado por calentamiento con C a más de 220 °K, los aglomerados son preferiblemente hechos con una superficie tipo barquillo, teniendo una alta relación área/volumen. A 3.5 lb. de fundido de color gris normal, que contiene 3.35% de C y 1.7% de Si, se le convirtió en Fe dúctil por inducción de calor a 2800 F sumergiendo en éste 38 gramos de dolomita calcinada aglomerada, el fundido contiene un 20% de carburo de aluminio de un tamaño de grano de 325 mallas, éste se introduce en la dolomita con una varilla de grafito agitando durante 2 minutos. La dolomita contiene 40% de MgO, la adición de Mg fue de 8.2 lb/ton. El aglomerado se somete a una presión de 4000 psi por 1.4 pulgadas de diámetro con 4 agujeros de 1/4 pulgada de diámetro. La reacción con el fundido fue vigorosa dentro de los primeros 30 seg y continuó vigorosamente durante 1 min. Después de retirar el residuo, el fundido fue tratado convencionalmente con 15 gr. de una mezcla Fe Si al 85% y vertido para formar bloques en forma de "V" en moldes y así obtener muestras, las cuales tienen grafito nodular uniformemente y un contenido de Mg residual de 0.02%.

80644e. Refinamiento electrotérmico de aleaciones Al-Si de impurezas no-metálicas. P.S. Men'shikov and A.I. Belyaev (Mosk. Inst. Stali Splavov. Moscow). Izv. Vyssh. Ucheb. Zabed., Tsvet. Met. 10(6), 61-5 (1967) (Russ). Las impurezas no-metálicas en aleaciones Al-Si producidas por el proceso electrotérmico son: Al_4C_3 y

SiO_2 (80-96%). La velocidad de disolución de estos no-metálicos en cloruros y floruros fundidos, depende de la temperatura y del tamaño de las partículas, el Al_4C_3 y SiO_2 no se disuelven en los cloruros de Na y K fundidos. Es necesario para esto, la adición de criolita a los cloruros fundidos y un aumento de temperatura, lo que aumenta la solubilidad de Al_4C_3 y SiO_2. Las velocidades de disolución de estos compuestos en NaF fundido son: 0.15 y 2.0%/h/x a 1300 °C respectivamente.

5538q. Reducción de óxidos de Zn por CaC_2. P.F.Panfilov and V.V. Shumakov. Tr. Inst. Met. Obogashch., Akad. Nauk.Kaz. SSR. 24,62-71 (1967) (Russ). Fué estudiada la reducción de los siguientes óxidos de Zn por CaC_2: ZnO, $2ZnO.SiO_2$ y $ZnO.Fe_2O_2$. Para la siguiente reacción : $3\ ZnO + CaC_2 = CaO + 2\ CO + 3\ ZnO$, se hicieron reaccionar 4 g/x de ZnO con una cantidad estequiométrica de CaC_2 (82.91% de reactividad). La temperatura fue de 300 - 1200 °K, las duraciones fueron: 5, 30, 60 y 90 min, el tiempo de sobrecalentamiento de la mezcla a la temperatura estudiada fue de 305 min, cada mezcla de reacción fue analizada por Zn metálico después del enfriamiento. Se notó el inicio de la reducción a 300 °K y se efectuó de 3.5 - 5 min. El alargamiento de la duración a 90 min, mientras se calienta de 300 - 500 °K no es significativo después de la velocidad de reducción. No se notó la generación de gas a 300 - 500 °K, esto se explica por la disociación de Ca del carburo y la formación de carbón sobre la superficie de la mezcla menor, la generación de gas se inicia a 600 °K con 8.8 - 9.4% de CO y 0.4 - 0.8% de CO_2. Un aumento de temperatura a 800-900 °K

aumentó la velocidad de reducción y produjo un insignificante aumento en la generación de gas. Esto se debió a la formación de $CaCO_3$. El aumento de temperatura a 1100-1200 °K incrementa la cantidad de Zn reducido con una abundante generación de gas (52 - 94% de CO). A esta temperatura, la reducción se efectúa sólo con el C (libre o como CO) porque el carburo ya reaccionó o se descompuso completamente a 900 °K. La reducción de ZnO con CaC_2 se efectúa mejor a alta temperatura y dentro de un tiempo corto, 98.9 min, la reacción $3\,(2\,ZnO \cdot SiO_2) + 2CaC_2 = 6\,Zn^\circ + 2\,CaO + 3SiO_2 + 4CO$, se lleva a cabo con 10 g de silicato de Zn y una cantidad estequiométrica de CaC_2 982.91% de actividad). El rango de temperatura fue de 400 - 1200 °C en intervalos de 100 °K; la duración fue de 5, 30, 60 y 90 min, y de 4-5 min., el tiempo de sobrecalentamiento. El inicio de la reducción a 400 °K y se efectúa entre 400-500 °K, sin generación de gas, debido a que el Ca es el agente reductor. A 600 - 900 °K hay generación de gas, durante 4-5 min. de calentamiento, con 5-15% de CO y 0.1-0.6% de CO_2. Prolongando la duración en 90 min y operando a 900-1200 °K, aumenta la velocidad de reducción, así como la generación de gas. El Zn se vaporiza y el silicato de Zn reacciona con el C (libre o como CO). La reacción del silicato es lenta a 1000, 1100 y 1200 °K, más que la reacción del óxido de Zn y se convierte sólo 39.55, 59.02 y 74.84%, respectivamente. El mismo proceso se efectúa con la ferrita de Zn, recomendándose en todos estos casos, efectuar las reducciones a alta temperatura y corto tiempo de duración.

23933z. Papel del hierro metálico durante la dilución de escorias por CaC_2. P.F. Panfilov, V.I. Krutasov, and I.A. Onaev. Tr. Inst. Met. Obogashch., Akad. Nauk. Kaz. SSR. 24,81-9 (1967) (Russ). La adición de Fe a la fundición de Cu, causa un decremento substancial en el contenido de metales no-ferrosos en las escorias. El Fe metálico reduce los óxidos de los metales no-ferrosos en las partes bajas de la escoria fundida. Es posible calcular exactamente la relación entre la capa de reducción y la cantidad de escoria como una función del contenido metal-óxido en la escoria. La temperatura de el proceso de reducción influye en el mejoramiento de los metales. A mayor temperatura, el mejoramiento de metales en la aleación Cu-Fe, es mayor. Esto establece que la disminución del contenido de Cu en las escorias por medio de las aleaciones Cu-Fe previamente preparadas por tratamiento con CaC_2, hace posible reducir el contenido de metales no-ferrosos, contenidos en las escorias.

83863m. Reacción entre CaO y grafito. Naochika, Torikai, Takashi, Nagaishi, Sadao Saito, and Gen Miyamoto (Yokohama Nat. Univ., Yokohama, Japan). Bull. Fac. Eng. Yokohama Nat. Univ. 16, 21 8 (1967) (Eng). La formación de CaC_2 a partir de CaO en un crisol de grafito, fue estudiado entre un rango de temperatura de 1850-2100 °K, por medio de un horno eléctrico de resistencia, el cual ha sido diseñado para calentar o enfriar la muestra muy rápidamente en un flujo de argón. La reacción da lugar primero a una fase sólida, la cual procede linealmente con el tiempo en que la punta del ladrillo de

CaO entra en contacto con el crisol de grafito hasta cerca de el otro extremo. Cuando una cantidad definida de CaC_2 se forma, lo que depende de la temperatura de reacción, el ladrillo de CaO se funde rápidamente hasta que la reacción se completa. Se discute el mecanismo de reacción.

12351g. Hidrocarburos a partir de la hidrólisis de carburos metálicos. M. Khalifa (Cairo Univ. Cairo). J. Pharm. Sci. U. Arab . Repub., 6,131-2 (1965) (Eng). En la hidrólisis de los carburos de Ca y Al, se obtiene acetileno y metano, respectivamente. La unión C-metal se rompe, el -OH se combina con Ca o Al y el H_2 con C. La estructura del carburo de Ca y Al, están justificadas por los productos de hidrólisis (Al:CAl:C:AlC:Al).

107299k. Proceso continuo de metal fundido. Adolf. Volasek. Czech. 129,259 (Cl.C21c), Sept. 15 (1967); Appl. Aug 16 (1965). Durante la adición de CaC_2 y Mg en polvo, en forma de aerosol, a fierro fundido, todo el fundido es agitado por un movimiento espiral, producido por el gas que se dirige tangencialmente al movimiento del fondo de la columna metálica. El movimiento turbulento resultante abate el tiempo necesario para el equilibrio en el tamaño del metal, aumentando la utilización de los reactivos y disminuyendo la cantidad de escoria.

88663f. Producción contínua de CaC_2 de alto grado. Lonza Ltd. (by Helmut Von Zeppelin, Heinz Kalhammer, and Klaus Hoffman). Swiss 437,228 (Cl. CO1b), Nov. 30, 1967, Appl. Jun. 15,

(1967). El método está basado en el calentamiento de una mezcla de carbón de piedra (ó grafito) finamente pulverizado y una parte de CaO en una atmósfera a contracorriente de H_2 a 1700-2050 ° K. Se estudiaron las condiciones de reacción, así como varios tipos de hornos. El horno debe ser armado con material resistente al calor y a la reducción, consistente en ZrC en un 10% en peso al menos en SiC. La relación molar C: CaO en la mezcla podría ser 2.85. El consumo de H_2 es 70-1050 cm/ton. de CaC_2 producido. El gas consumido es una mezcla, principalmente de CO e H_2 , los cuales, pueden ser utilizados para propósitos sintéticos.

101307q. Preparación de CaC_2 de alta pureza. J. M. Peters (Univ. Liege, Liege, Belg.). Bull. Soc. Roy. Sci. Liege 36 (11-12), 688-91 (1967) (Fr). La microsíntesis de benceno tritiado, de alta actividad específica, requiere del uso de CaC_2 de alta pureza; su preparación se describe a continuación: Una mezcla de 4 g de carbón muy puro y 12 g de Ca, con un 99.5% de pureza, fueron puestos en un tubo de acero, el cual se selló después de hacerle vacío, calentándose a 1000 ° K durante 48 h para dar CaC_2, el cual contiene menos del 1% de C libre y menos del 0.5% de Fe. El uso de este carburo de calcio de alta pureza, recientemente preparado en la síntesis de acetileno dá un rendimiento del 97%, mientras que otra muestra de alta pureza, que fue almacenada durante 2 meses en un horno desecador con $Mg(ClO_4)_2$, dio un rendimiento del 79% .

107105u. Desulfurización de lingotes de Fe y fierro colado usando CaC_2 en un crisol vibratorio experimental. Hans Peter

Schulz, Joern Mandel, and Klaus Dieter Haverkamp. Stahl Fisen 88(5), 237-41-(1968)(Ger). La desulfurización de fierro en lingotes y colado, con CaC_2, bajó el contenido original de azufre de 0.1% a menos de 0.01%. El CaC_2 utilizado contenía 15% de CaO y 0.39% de N_2 y su tamaño de grano fue menor a 1 mm. Los requerimientos de carburo, fueron aproximadamente 10 Kg CaC_2/1000 Kg Fe., con un período de vibración de 4 min a 1400 ° K. Un cambio en dirección vibracional, no tuvo efecto. Es presentado un balance de materia para C ligado y C total y N_2.

2570p. Manufacturación de acetileno a partir de CaC_2 pulverizado húmedo. Romania Ministry of the Chemical Industry (by Dumitru Ghita, Nastase Saizescu, and Razvan Bolintineanu. Rom. 44,325 (Cl. C-104). Nov. 8, (1966), Appl. June 15, (1965). Se describe un aparato para manufacturar acetileno a partir de polvos húmedos, con un promedio de 2-3 mm de tamaño de grano de CaC_2. Se pasa una corriente contínua de CaC_2 pulverizado, hacia dos recipientes sobrepuestos, en donde se reemplaza el aire en los polvos por N_2; entonces, el CaC_2 se pasa a través de una unidad distribuidora, a partir de la cual se descarga en el generador, donde la corriente o flujo se somete a través de un rocío de agua. La reacción se efectúa a 80 ° K, antes el CaC_2 pulverizado ha alcanzado la superficie del agua en el generador. La formación de impurezas de polvo insaturado en el generador, fue prevenida por un dispositivo que consiste en hojas rotatorias. El acetileno obtenido así, puede ser utilizado para soldadura autógena, sin necesidad de una purificación adicional.

61867p. Desulfurización de fierro colado con CaC_2 en un crisol vibratorio con recubrimiento básico con capacidad de 3 toneladas. Eberhard Schuermann and Wilhelm Boehmer. Giesserei 55(I) 7-14 (1967)(Ger). 2000 Kg de fierro colado (C 2.5-2.7, Si 0.4-0.6, Mn 0.2 0.3, P O.03-0.04 y S 0.12-0.14%) fueron calentados a 1480-1520° C dentro de un crisol vibratorio recubierto de un material básico. Se adicionó al crisol 0.78% de CaC_2 y 0.3% de grafito. Se observó una disminución en la temperatura de 40-50 °C debido a la transferencia de calor del fundido. La reacción de desulfurización ($FeS + CaC_2 = CaS + Fe + 2C$) es exotérmica. El contenido de Fe aumenta en un 0.26% y el contenido de Si disminuye en un 0.02%, el Mn y P permanecen invariables. Si el tiempo de vibración permaneciera constante unos 7 min y la cantidad de CaC_2 se aumentará 50-80%, la desulfurización aumentaría de 70.0 a 90.0%. A una adición constante (0.5%) la desulfurización aumenta de 50 a 80% por un aumento del tiempo de vibración de 2 a 7 min Se observó una relación lineal entre el porcentaje de S disminuído en el fundido (de 0.146 a 0.016%) o el aumento del porcentaje de S de la escoria (de 5.0 a 14.5%) y los gramos de S/gramos de CaC_2 añadido. De acuerdo al balance de S la desulfurización en el primer minuto de movimiento vibratorio es controlada por la formación de SO_2 gaseoso y el recubrimiento básico del crisol. La mejor desulfurización obtenida (80%) fue con la adición de 0.5% de CaC_2 y un tiempo en el movimiento vibratorio de 7 min usando el crisol con recubrimiento básico. Para un crisol con recubrimiento ácido, se requirió 1.2% de CaC_2 y 7 min de

movimiento vibratorio. Los costos son 22.3% más bajos cuando se utiliza un crisol con recubrimiento básico en lugar de uno ácido.

67868q. Desulfurización de fierro colado fundido por tratamiento con CaC_2 . Dietrich Gleisberg. Giesserei 55(I), 1-7 (1968) (Ger). Para la desulfurización fue utilizado CaC_2 grado técnico (80% de CaC_2 y 15% de CaO), con un punto de fusión de 1800 ° K. La reacción ($CaC_2 + S = CaS + 2C$ y $CaC_2 + FeS = CaS + 2C + Fe$) es exotérmica del tipo sólido-líquido y dá lugar a la interfase entre las dos fases. Obteniendo una disminución de la superficie específica en los polvos libres, ya que fué utilizado CaC_2 finamente pulverizado. Una gran cantidad de carburo, baja concentración de S inicial, alto contenido de C en el fundido, alta temperatura (menos de 1600 ° K, alta velocidad de difusión de los reactantes hacia los productos y de la reacción de interfase y máximo tiempo de contacto entre las dos fases, son indispensables para una buena desulfurización. Un alto contenido de O_2 es perjudicial para remover el S: $CaC_2 + I/2\ O_2 = CaO + 2C$ y $CaC_2 + FeO = CaO + 2C + Fe$. La eficacia de la desulfurización (relación teórica y actual de la adición de CaC_2) para este sistema de vibración es de 0.3-0.4, para los hornos de inducción de 0.2-0.3, para el sistema por inyección de gas 0.2, para gas mezclado 0.1-0.2 y para el sistema de tubo en que se hace la adición 0.1 .

Por el método mencionado en el título, el 90% del S fue removido después de 10 min a 1350 ° K con la adición de 1% de CaC_2, el 0.15% de S contenido inicialmente y un 0.8-2.5 ton. en un crisol re-

cubierto con material ácido. Por el método del crisol de inducción, la agitación del baño se efectúa en la región del serpentin. Se obtuvo un 80% de desulfurización con 0.9% de CaC_2 con un tamaño de grano de 1.0-2.0 mm Un grano más grande de CaC_2, previno el deterioro del recubrimiento ácido. La mezcla íntima entre el fundido y el CaC_2, se efectuó por inyección de CaC_2 por medio de un gas inerte (N_2, Ar). Por medio de la adición de 1% de CaC_2 y 0 25% de Mg y girando el crisol, se obtiene un 90% de desulfurización.

68418b. Etinilación de cetonas usando carburo de litio. K.R. Martin, C.W. Kamienski, M.H. Dellinger, and R.O. Bach (Lithium Corp. of América, Bessemer City, N. Car). J Org. Chem. 33(2). 798-80 (1968) (Eng). El carburo de Li reacciona rápidamente con acetileno en amoniaco líquido, para dar LiC : CH (acetiluro ácido de Li). La velocidad de reacción fue estudiada conductométricamente y se ha mostrado, que puede ser esencialmente dependiente de la rapidez de adición de acetileno. Se describe una etinilación heterogénea, usando exceso de carburo, sobre el límite de solubilidad del acetiluro ácido de litio, así como la naturaleza de las reacciones.

5155t. Efecto del Li sobre materiales de carbón en una celda electrolítica de aluminio. M.B. Rapoport, V.I. Kudryavtsev, and G.A. Shifman Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal (1967) (5), 151-9 (Russ). El Li como todos los metales alcalinos añadidos como sales a la celda electrolítica de aluminio, penetra a ciertas temperaturas entre las intercapas de coque, termoantracita o grafito. El efecto de deformación

de la penetración disminuye gradualmente con el aumento de temperatura y finalmente cesa. El grado de deformación durante la penetración, es mucho más bajo que con Na y mucho menos durante la penetración de K, lo cual es esperado en vista de la considerable pequeñes del radio iónico del Li. Las adiciones de LiF a un electrolito ordinario de un baño de aluminio, reduce considerablemente la deformación de un cátodo de C. Los efectos del Li sobre materiales no grafitados, es mucho mayor que el efecto del Na. Promueve un cambio estructural reversible y la adquisición de un orden estructural de alto grado, mayor que la del material inicial, sobre la separación de el vapor del metal penetrado. Las diferencias básicas entre Li y el resto de los metales alcalinos, está en su capacidad de formar espontáneamente Li_2C_2, por lo cual son indispensables, un rango de temperatura de 500-800 ° K, un relativo contenido de Li, y una reacción adecuadamente larga con material de carbón. En este rango de temperatura y dependiendo de las otras dos condiciones, pueden ser observados los productos de dos diferentes procesos, normalmente la penetración de Li en las intercapas y la formación de Li_2C_2.

90669f. Estructura cristalina del dicarburo de La. A.L. Bowman, N.H. Krikorian, G.P. Arnold, T.C. Wallace, and N.G. Nereson (Los Alamos-Sci. Lab., Los Alamos, N. Mex.). Acta Crystallogra., Sect. B 24 (Pt 3), 359-60 (1968) (Eng). El LaC_2 fue examinado por difracción neutrónica a alta temperatura y análisis térmicos. Se observó una transformación cristalina de la tetragonal a la cúbica a 1060 ° K. La estructura de la fase tetragonal es del tipo de NaCl1 con a = 4.00 y

c = 6.59 a 900 ° K. La estructura de la fase cúbica es del tipo KCN isomorfo con UC_2 cúbico y su f.c. con el grupo espacial Fm 3m y a = 6.022 Å. a 1100 ° K.

33969e. Estudio de LaC_2 e YC_2 por difracción neutrónica a alta temperatura. A.L. Bowman, N.H. Krikorian, G.F. Arnold, T.C. Wallace, and N.G. Nereson. (Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N. Mex.). U.S. At. Energy Comm. LA-DC-8451. Avail. Dep. mn; CFSTI, (1967) (Eng). Es reportado el exámen de LaC_2 e YC_2 por difracción neutrónica a alta temperatura, refracción de rayos X y análisis térmicos. Una transformación de tetragonal a cúbica fué observada a 1060 ° C para LaC_2 y a 1320 ° C para YC_2. Los parámetros de la red cristalina del primero son: a = 6.02 Å. a 1150 ° C. Los parámetros para el segundo son: a = 3.74 y c = 6.20 Å. a 1100 °, C y a= 5.66 Å. a 1400 ° C. La estructura de las fases tetragonales fueron del tipo NaCl y CaC_2, en concordancia con los resultados previos a temperatura ambiente. La estructura de las fases cúbicas son del tipo BI y NaCl con grupos C_2 similar a la estructura del KCN. Ambas fases son isomorfas con las correspondientes fases de UC_2. From Nucl. Sci. Abstr. 21(II), 18340 (1967).

56134t. Hidrólisis de carburos de tierras raras. J.S. Anderson, N.J. Clark, and I.J. McColm (Univ. Oxford, Engl.). J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (I), 105-II (1968) (Eng). Han sido estudiados los productos de hidrólisis de algunos carburos de tierras raras, óxicarburos y nitrocarburos. Con la hidrólisis bajo condiciones suaves, la distribu-

ción de productos es simple y consecuentemente reproducibles y son representativos de las especies de C en la red. La consideración de la química de superficie de la reacción de hidrólisis es importante en la interpretación de los resultados. Ha sido planeado el uso de la reacción de hidrólisis, para estudiar la naturaleza de las especies que contienen carbono, así como las fases de los sistemas binarios y ternarios de tierras raras.

83872p. Síntesis de carburos a partir de explosiones metálicas en acetileno. Eileen A. Cook and Bernard Siegel (Aerospace Corp., El Segundo, Calif.). U.S., Cleaninghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD-662580 Avail. CFSTI, 25pp. (1967) (Eng). Carburos metálicos térmicamente estables pueden sintetizarse rápidamente por explosión de metales en acetileno. Un razonable grado de pureza puede ser obtenido bajo apropiadas condiciones de reacción. Un factor importante que gobierna la pureza de los carburos producidos es la necesidad de diluir el acetileno reactante con un gas inerte; esto minimiza la misma pirólisis de acetileno a grafito e hidrógeno. La vaporización explosiva del metal, no es necesaria para la formación de carburo, puesto que las gotas líquidas del metal reaccionan rápidamente con especies gaseosas derivadas del acetileno. Por esta técnica se prepararon los siguientes carburos: LaC_2 , TiC, ZrC, Nb_2C, Ta_2C, MoC, Mo_2C y W_2C, a partir de los respectivos metales. Son discutidos los factores involucrados en la síntesis de carburos específicos, cuando los metales forman más de un carburo. From U.S. Govt. Res. Develop. Rep. 68(3).,

70(1968).

54711e. Incidencia de la superconductividad en dicarburo de itrio. A.L. Giorgi, E.G. Szklarz, M.C. Krupka, T.C. Wallace, and N.H. Krikorian (Los Alamos, Sci. Lab , Los Alamos, N. Mex.). J. Less. Common Metals 14(2), 247 (1968) (Eng). El YC_2 fue preparado a partir de itrio fundido de más de 99% de pureza con grafito de calidad espectográfica. Fué obtenido un compuesto de $YC_{2.0}$ con a.3.6614, c.6.1725 + 0.0007 Å. La superconductividad se manifestó a una temperatura de 3.88 °K. No se observó la superconductividad de transición debajo de 2.0 °K para LaC_2 y dicarburos de tierras raras.

VOLUMEN 69 1968.

79368g. Interacción a alta temperatura de óxido de aluminio con C. Elyutin, V.P. Pavlov, Yu.A. ; Polyakov V.P. ; Marukhin, A.V.; Chelmokov, V.S. (Mosk. Inst. Stali Splavov, Moscow, USSR). Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Chern. Met. (1968), II (7), 5-10 (Russ). La reducción de óxido de aluminio por carbón, empieza a 1610 °K. Se observa una velocidad máxima dentro de los dos primeros minutos de reacción. Como los productos de reacción, la velocidad permanece constante a bajas temperaturas (1700 °- 1800 °K) cerca de 1800 °K, la velocidad es inicialmente alta y se abate lentamente después de 12-20 min. Este abatimiento se produce conforme la temperatura aumenta, de aquí que presumiblemente el Al_4C_3 se descompone. El Al_4O_4C se produce

sólo en el rango de 1700 °- 2000 ° K.

113086a. Disociación térmica de CaC_2. Geiseler,G., Winkler, P. (Karl Marx. Univ., Leipzig, Ger.). Z. Anorg. Ally.Chem (1968) 362(3-4), 184-90 (Ger). La dependencia de las temperaturas de disociación de CaC_2 de alto grado sobre el contenido de CaO, fue determinado a 50-800 mm de presión en condiciones isobáricas por el uso del método de 0. Ruff y B. Bergdahl (1919). La temperatura de disociación disminuye linealmente con el aumento del contenido de CaO; para CaC_2 puro y a una presión de 780 mm, la disociación se realiza a 1860 ° C. La entalpía de disociación es 140 $\pm$ 120 Kcal/mol y disminuye con el aumento en contenido de CaO; con CaC_2 de una pureza de 90%, la entalpía de disociación es 75 Kcal/mol.

21308w. Mecanismo de descarburización de acero al carbón y penetración por litio líquido. Beniere, F.; Chevela, M.; Aucontier, M.; LaCombe, P.; Roques-Carmes, C. (Lab.Chim.Isotop., Fac.Sci., Orsay, Fr.). Corrosión (1968), 24(4), 83-9 (Eng). La penetración de Li líquido en aceros, se efectúa por una serie de mecanismos. La reacción química de Li con cementita, forma Li_2C_2, e induce la descarburización del acero, así como un cambio estructural. La presencia del Li_2C_2 se puede comprobar por su reacción con agua, para formar LiOH y C_2H_2. A la descarburización le sigue una fisurización debida particularmente al aumento de volumen causado por el ataque de Li_2C_2 y su disolución en Li líquido. El efecto de la presencia del metal líquido en regiones sujetas a un esfuerzo, como una causa de la pérdida de propiedades mecánicas del acero descarburizado,

es aún desconocido, pero esto puede ser una explicación a la propagación de grietas.

48769j. Carburo de litio. Acetiluro de litio. Kosotkevich, M.N., Breusov, O.N. Metody Poluch. Khim. Reaktivov Prep. 1967 16,43-4 (Russ). From Ref. Zh., Khim. (1968), Abstr. N.4VI3. El Li_2C_2 es preparado por la reacción de LiH con C negro al vacío y 650 ° K durante un período de 6 horas.

8031f. Determinación de carburo e hidruro de Li por cromatografía de gas. Molchanova,O.V.; Oshueva, L.A.; Markevich, A.V.; Dobyehin, S.L. Gasov. Khromatogr. (1966) #4,86-8 (Russ). Para la determinación de Li_2C_2 en mezclas de LiH-Li_2C_2, se utilizó el cromatógrafo de gas. La muestra fue descompuesta con agua y los productos gaseosos fueron pasados a través de una columna cromatográfica de 4.0 mm de diámetro y 2.0 m de longitud, empacada con Al_2O_3 de un tamaño de grano de 0.25-0.50 mm, pretratado con NaOH al 2% y precalentada a 350 ° K, utilizándose conductores térmicos o detectores de ionización. La temperatura de la columna y el gas utilizado como vehículo, no se mencionan. El contenido de Li_2C_2 se calculó a partir de la cantidad de acetileno en el gas. Para muestras que contienen entre 2.13 y 10.45% de Li_2C_2, el error absoluto fue de 0.07 a 0.25% y el relativo de 20-40%.

VOLUMEN 70 1969.

53431t. Carburos metálicos. Frad, William A. (Univ.

of Missouri, Rolla Mo.). Advan. Inorg. Chem. Radiochem. (1968), II, 153-247 (Eng). Se presenta una revisión y discusión sobre los carburos metálicos. Incluye historia, métodos generales de preparación, carburos simples con aplicaciones importantes, acetiluros, carburos binarios, etc.

41408c. Calores de formación de los carburos de Al y Be. Blacknik. R.O.G.; Gross, Philipp.; Hayman, C. (Fulmer Res. Inst., Ltd., Stoke Poges, Engl.). U.S. Cleaninghouse Fed. Sci. Tech. Inform., 1968 AD 673 897, (Eng). Avail. CFSTI from U.S. Govt. Res. Develop. Rep. (1968) 68 (20), 54. Los calores de formación de los carburos de Al y Be, fueron determinados a partir de su disolución y por comparación de sus calores de solución en HCl a 110 °K con aquella de los metales que los constituyen. Los experimentos se efectuaron en frascos de vidrio cerrados perfectamente.

92732 m. Química de los elementos menos comunes. LVIII Dicarburo de escandio (ScC_2). Petru, Frantisek; Brosek, Vlastimil; Hajek, Bohumil; Dufek, Vladimir (Chem.- Technol. Hochsch., Prague, Czech.). Z. Chem. (1969), 9(2), 71-2(Ger). El ScC_2 fué preparado por calentamiento de una mezcla 1:6 o 1:7 de Sc_2O_3 y C, siendo estudiado por rayos X; las muestras fueron hidrolizadas con H_2SO_4 al 20% y los productos de hidrólisis se analizaron por cromatografía de gas y espectro infrarojo. Los resultados muestran la presencia de un carburo de escandio, el cual tiene 3 átomos de c/fórmula unitaria, en analogía con los carburos de los lantánidos, los cuales tienen la red cristalina del

carburo de Pu.

106920k. Policondensación de cloruro cianúrico y acetiluro disódico. Paushkin, Ya. M.; Aleksandrova, V.A.; Lunin, A.F.; Pisarenko, T.A. (Mosk. Inst. Neftekhim. Gazov. Prom. im. Gubkina, Moscow, USSR). La policondensación de cloruro cianúrico (I) con Li_2C_2, con el propósito de preparar polímeros que contengan triples ligaduras conjugadas y anillos de triacina, fueron estudiadas a 230 °K. La policondensación de (I) con Na_2C_2 (2:3) se llevó a cabo en una atmósfera de Ar. El oligómero obtenido (C_{43} N_{24} NaCl) (II) con un rendimiento del 100% (después de 6 horas), es un polvo café, insoluble en disolventes orgánicos y contiene 3.3% de Cl_2 y 2.7% de residuo no combustible. La estructura del polímero fue determinada a partir de espectroscopía infraroja D.T.A. a 250-600 °K, sugiriendo que (II) sufrió transformaciones químicas con desprendimiento de calor, presumiblemente, debido al desdoblamiento de ligaduras, acompañado por la oxidación. La presencia de una fracción paramagnética en (II) afecta su tratamiento térmico. También la estabilidad del anillo fue marcadamente dependiente de la electronegatividad de los constituyentes en la triacina. Su contenido declina notablemente después del calentamiento de (II) a 400 °K.

VOLUMEN 71 1969.

76833. Preparación de Al_4C_3 en el laboratorio durante la combustión de una mezcla de termita Mitkov, Iv.; Nikiforov, V.

(Bulg). God. Soffi, Univ., Khim. Fak. (1966-1967) (Pub. 1968), 61,467-5 (Bul). El Al_4C_3 fue preparado por calentamiento de una mezcla de C-Al y Fe_2O_3 en polvo. Se utilizó una tira de Mg para incinerar la mezcla. La temperatura necesaria para la formación del carburo, se obtiene por la combustión de la mezcla de termita.

39137r. Acetiluros de metales alcalinos. Tedeschi, Robert J.; Moore, George L. (Air Reduction Co. Inc) U.S. 3,441,621 (Cl. 260-665; CO7f), 29 Apr. (1969), Appl. 30 Dec (1966). Los acetiluros de metales alcalinos, fueron preparados a partir de los metales alcalinos correspondientes y acetileno líquido como reactante y como disolvente amoniaco o alquil-aminas simples. El mecanismo de reacción comprende 2 etapas: $3C_2H_2 + 2Na = 2C_2HNa + C_2H_4$ y $2Na + C_2H_4 + 2C_2H_2 = 2Na C_2H + C_2H_6$. De aquí que a 6 ml de una dispersión de Na en nujol al 40%, enfriada a menos de -30 °K, a 150 psig, bajo una atmósfera de N_2, son agregados 0.60 moles de acetileno líquido, la mezcla se calienta a 5°-10 °K en 5 min, adicionando 1.9 ml de NH_3 líquido, entonces la temperatura se eleva a 15-20 °K, manteniéndose (durante la siguiente reacción exotérmica) a menos de 36 °K, la temperatura crítica del acetileno. Después de 2.5 h, se adicionan 30 ml de hexano seco y un exceso de acetileno, permitiendo la evaporación, para dar 102% de NaC: CH con 97% de pureza basado en el Na. También fueron preparados KC: CH y LiC:CH.

VOLUMEN 72 1970

6783e. Termodinámica de sistemas químicos a alta temperatura. De María, Giovanni (Univ. Roma, Roma, Italy). Corsi. Sem. Chim. (1968), No. 13, 43-6 (Ital). Una modificación del método de efusión de Knudsen en espectroscopía de masa, ha sido utilizado para identificar algunas especies inorgánicas a altas temperaturas, es decir, cuando se encuentra evaporado el sistema metal-grafito. Las energías de disociación, sublimación, entalpías y otras propiedades termodinámicas, han sido determinadas para algunos dicarburos metálicos MC_2. Una íntima relación puede encontrarse entre las energías de unión de los monóxidos de tierras raras y sus dicarburos. Para las series B, Si, Y, La, Ce, Pr, Nd y Th, la diferencia de energías de unión es menor a 1ev., probando que el grupo C_2 tiene carácter pseudo-O_2, y que la unión MC_2, tiene una fuerte contribución iónica. Algunos tetracarburos fueron identificados con energías de atomización cerca de 600 Kcal/mol y estabilidades similares a la de los dióxidos correspondientes.

83835r. Preparación simultánea de CaC_2 y fósforo. Ershov, V.A.; Yudovich, E.E. USSR 216,663 (Cl. COIb), IO Sep. 1969, Appl. 06 Feb 1964; From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovomye Znaki (1969), 46 (28), 183 (Russ). El CaC_2 y P, son simultáneamente obtenidos a partir de fosfato de Ca, con un bajo contenido de Si y Al, en un horno eléctrico, por sublimación de P de la carga (fosfato de Ca), debido al flujo continuo de CO hasta la zona de formación del carburo, dismi-

nuyendo la cantidad de P en el CaC_2 y aumentando de esta forma el rendimiento de fósforo.

90899p. Preparación de polímeros organosilício(I) con triple ligadura en sus cadenas. Shumonov, V.N.; Paushin, Ya. M.; Lunin, A.F. (USSR) Vysokomel. Soedin., Ser. B (1970), 12 (2), 101-2 (Russ). Estos polímeros fueron preparados por policondensación de Me_2SiCl_2 con acetiluro de sodio en hexadecano durante 10 hrs. a 200-90 °K en atmósfera de Ar. El máximo rendimiento de (I),(52%), fue obtenido a 290 °K. El compuesto (I) es un polvo café, parcialmente soluble en tolueno y HCONMe, e infusible a una temperatura menor o igual a 350 °K. Su composición es: C = 58.25, H = 8.36 y Si = 24.48%. La triple unión no fue observada en el espectro infrarrojo debido a la simetría y pseudosimetría. La resistencia específica obtenida a 200, 250 y 290 °K fue 3×10^{10}, 1.6×10^{10} ohm cm, respectivamente.

101323z. Síntesis y propiedades de nuevos polímeros aromáticos. Paushkin, Ya. M.; Komissarov, V.I.; Lunin, A.F.; Aleksandrova, V.A.; Oganesov, S.S.; Meshcheryakov, S.V.; Shumov, V.N. (Inst. Neftekhim. Gazov. Prom. im. Gubkina, Moscow, USSR). Vysokamol, Soedin, Ser. B (1970), 12(I), 53-6 (Russ). La heteropolicondensación de Na_2C_2 con o-, m- y -p-$C_6H_4Cl_2$ y $C_6H_4Br_2$, 1,4-$C_{10}H_6Br_2$, 1,5-$C_{10}H_6Br_2$ y 9,10-dibromoantraceno en $C_{16}H_{34}$ fue estudiada bajo atmósfera de Ar a 200-87 °. Los monómeros más reactivos, fueron los derivados del o-dibromo. Estos polímeros son polvos sólidos de color café y negro, estables sobre los 300-400 °K, teniendo una conducti-

vidad eléctrica dentro del rango de 10^{-7} - 10^{-12} (Ohm cm)$^{-1}$. Los polímeros fueron realmente nitrados, sulfonados y aminados.

VOLUMEN 73 1970

41294z. Carburos hidrolizables. I Preparación y descomposición de dicarburo de La. Hajek, Bohumel, Brozek, V.; Popl, M, (Vgs. Sk. Chem. Tachnol., Prague, Czech.) Colect. Czech. Chem. Commun. (1970), 35(5), 1832 - 43 (Ger). El LaC_2 fue preparado por calentamiento de La_2O_3 con un exceso de C a 1800-2000 °K y 8 x 10^{-4} torr. por 50 min. En la hidrólisis de LaC_2 con agua y ácido sulfúrico diluído, se obtiene acetileno e hidrógeno, como productos principales y como secundarios etano y etileno e hidrocarburos con 4 átomos de C, los cuales se forman por hidrogenación secundaria y dimerización de acetileno.

98372c. Butinodiol a partir de formaldehído y acetileno. Nogel, Otto Platz, Ralf; Fochs, Werner (Badische Anilen and Soda. Fabrik A.-G). Ger. Offen I, 906, 051 (Cl. CO7c, BOIj), 27 Aug 1970, Appl. 07 Feb (1969). El butinodiol fue preparado con un rendimiento del 99% (basado en la conversión de acetileno) a partir de HCHO y acetileno en presencia de Cu_2C_2 (acetiluro de cobre). De aquí, el reactor fue llenado con 21.30% de formaldehido y 32 g de Cu_2C_2 sobre 35 g de C vegetal, para dar una suspensión, la cual fue fundida y recirculada a través de una manguera a 15 m/seg. El acetileno se adicionó durante la operación de recirculado, para dar después de 30 h de reacción un 99% de butino-

diol.

49262h. Termodinámica de vaporización del sistema YC_2-C y energía de disociación de YC_2 y YC_4. Kohl, Fred. J.; Stearns, Carl A. (Lewis Res. Couter. NASA, Cleveland, Ohio). J. Chem. Phys. (1970), 52(12), 6310-15 (Eng). El método de efusión de Knudsen y un espectómetro de masa de doble enfoque, fueron utilizados para estudiar la vaporización del sistema YC_2-C. A 2270-550 °K la determinación de la presión de vapor para Y, YC_2 y YC_4 fue: log P (Y) = $(-2.43 \times 10^4/T) + 9.45$; log P (YC_2) = $(-3.286 \times 10^4/T) + 11.95$; log P ($YC_4$) = $(-4.456 \times 10^4/T) + 14.72$, respectivamente, donde las unidades de presión son N/m^2. La determinación experimental de las entalpías fue combinada con los datos termodinámicos publicados para obtener la energía de atomización de YC_2 e YC_4.

VOLUMEN 74 1971

69284r. Determinación espectroscópica de la energía de disociación de ScC_2 y ScC_4. Kohl, Fred. J.; Steams, Carl A. (Lewis Res. Cent., NASA, Cleveland, Ohio). J. Chem. Phys. (1971), 54 (3), 1414-16 (Eng). Las determinaciones por espectrocopía de masa, mostraron que la energía de disociación de ScC_2 y ScC_4 son: D: ($Sc-C_2$) = 565 $\pm$ 21 Kj/mol y D: (C_2-Sc-C_2) = 1217 $\pm$ 22 Kj/mol. Las energías de atomización son: 1155 $\pm$ 21 y 2397 $\pm$ 21 Kj/mol, respectivamente. Se dan también las funciones termodinámicas.

77920C. Carburo de calcio. Portz, Wilhelm; Rittershausen, Guenther. (Knopsack A.-G) Ger. Offen. 1,935,567 (Cl. COIb), II Feb (1971), Appl. 12 Jul (1969). El CaC_2 genera solamente 230-60 litros de acetileno/Kg a 15 °K, es útil en la desulfurización de Fe y es preparado por la adición de CaO a CaC_2. De aquí que 1.45 ton. de CaC_2, generando 290 l de C_2H_2/Kg a 15 °K, fueron mezclados con 250 l de CaO con un tamaño de grano de 1-8mm., generando 245 l de C_2H_2/l.

103544r. Reacción selecta de carburos de La con platino e iridio. Krikorian, Nerses H. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, N. Mex.). J. Less-Common Metals (1971), 23(3), 271-9 (Eng). Los Dicarburos de Y, Ce y Er, reaccionan con Pt e Ir por calentamiento en el rango 1000-1600 °K. La reducción de carburos nos conduce a la formación de un número de platinuros de tierras raras e iridiuros y C libre. No se encontraron compuestos ternarios.

114060c. Antidetonante para gasolina. Cinque, Olderico Ital. 751,992 (Cl. C IOg). 01 Mar (1967), Appl. II Mar (1965). Un aditivo antidetonante para gasolina fue preparado por la reacción entre etanol y CaC_2. Después de 48 h de haber ocurrido la reacción, se adicionó a una solución ácido básico y naftaleno. El aditivo puede adicionarse a gasolina para obtener gasolina con un 98-100 de octanaje. El acetileno producido por la reacción inicial puede utilizarse para producir etanol.

146565n. Unión química en carburos de tierras raras. Kosolapova, T. Ya.; Makarenko, G.N.; Domasevich, L.T. (USSR). To-

goplavkie Karbide (1970), 240-3 (Russ). Edited by Samsonov, G.V. "Nau_ kova Dumka "Kiev, Ukr SSSR. Fue estudiada la fase gaseosa formada durante la descomposición de carburos de tierras raras con vapor. La fase gaseosa contenía C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, CH_4, CO y H_2. Los resultados indican una correlación entre las uniones covalente-metálica y iónica en MC_2. En la transición de TbC_2 a TmC_2, la fracción de las uniones covalentes disminuye. El contenido de C_2H_2 fue bajo y de CH_4, alto, en la descomposición de M_2C_3 más que en MC_2. Esto se atribuyó a la alta fracción de uniones iónicas.

9258a. Determinación de Al y Al_4C_3 por cromatografía de gas. Nersesyants, A.B.; Zukharov, E.L.; Bystrova, Z.A. (Vses. Nauch.-Issled, Proekt. Inst. Alyum, Magn. Elektrod. Prom., Leningrad, USSSR). Zaved. Lab. (1970), 36 (9), 1043-4 (Russ). La determinación de Al y Al_4C_3 en aleaciones, está basada en la determinación de H_2 y CH_4 por cromatografía de gas. Cantidades equivalentes de estos gases son liberados del Al y Al_4C_3 durante su descomposición con HCl en un gasómetro. La muestra es trasladada al cromatógrafo e inyectada por medio de una jeringa. Aplicando el método de calibración abs. El análisis se lleva 2 h, el error es $\pm$ 3.5 y 2.7% para el Al y Al_4C_3 respectivamente.

5785x. Desulfurización de hierro fundido por el método de inyección. Narita, Kuchi.; Tomita, Akitu.; Hirooka, Yasuo. Setch, Yoshitomo (Japan) Titsu to Hagane (1970), 56 (13), 1602-12 (Japan). Se ha hecho un estudio con modelos experimentales en frío y en

caliente sobre la desulfurización de hierro fundido por inyección de CaC_2. En el modelo frío, los efectos de la agitación son significativos cuando se sumerge una lanza o vástago a más de la mitad de la profundidad del baño. En este caso, los efectos de la agitación no son afectados por la posición en que se sumerge el vástago en el crisol. Los modelos experimentales en caliente, basados en los moldes fríos, indican que ambos coinciden con el efecto de desulfurización. El método de inyección, cuando el vástago es sumergido en el crisol por más de su profundidad media, tiene un alto grado de utilización de CaC_2 y un gran efecto desulfurizante por peso de hierro fundido.

VOLUMEN 75 1971

41014z. Comportamiento de los carburos durante su vaporización. II Sistema Y-C. Storms, Edmond K. (Los Alamos Sci.Lab., Los Alamos, N. Mex.). High Temp. Sci. (1971), 3 (2), 99-122 (Eng). El sistema Y-C fue estudiado como una función de la temperatura y de su composición utilizando una combinación entre espectroscopía de masa y técnicas analíticas térmicas. La determinación de la actividad de Y en 33 composiciones entre Y_2C + Y y YC_2 + C, dieron como resultado valores para la entalpía parcial y total, energía libre y entropía de formación entre una temperatura de 13300 y 2100 ° K. Este sistema comprende las fases de Y_2C, YC_2, Y_2C_3 y el recientemente descubierto Y_5C_6.

53228h. Características de la unión química en carburos de tierras raras. Kosolapova,T.Ya.; Makarenko, G.N.; Domasevich,L.T. (USSR). Zh. Prokl. Khim. (Leningrad) (1971), 44(5), 953-8 (Russ). Fueron estudiados los productos gaseosos formados durante la descomposición de carburos de fase M_x C_y por hidrólisis acuosa. Los productos incluídos son: C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, CH_4 y H_2. Unicamente YC_2 y GdC_2 producen algo de CO. El LaC_2, CeC_2, PrC_2, NdC_2 y GdC_2, no forman CH_4. Aparentemente la unión metálica -covalente predomina en compuestos MC_2 y en MC predomina la unión iónica.

66711n. Purificación de hierro fundido o sus aleaciones. Anto,Ryo.Fukashima, Tzutoma.; Ogihura, Kokichi (Japan Steel and Tube Corp.). Japan 7,039,332 (Cl. C21. C22b), II Dec 1970, Appl. 04 Jul (1967). Hierro fundido con un contenido de S de 0.032%, fué desulfurizado con CaC_2 en un aparato que consta de tres agitadores que giran a 120 rpm, los cuales trabajaron durante 10 min. El producto tratado (un contenido inicial de 0.032%) presentó después del proceso 0.003% de S (por lo que la desulfurización fue de un 91%.) El CaC_2 puede ser substituído por Ca_3N_2. El aparato puede ser utilizado para remover el P del hierro fundido.

142388e. Carburo de aluminio. Eremenko, V.N.; Natonzon, Ya. V.; Petrishchev, V. Ya. (Institute of Problems in Material Management, Academy of Sciences, Ukrainian SSR). USSR 310510 (Cl. COIb), 31 Aug (1971), Appl. 17 Nov. (1969); From Otkrytiya, Izobret., Prom, Obraztsy, Tobarnye Znaki (1971), 48 (26), 217. El Al_4C_3 fué

preparado por tratamiento de pirografito con el Al fundido, resultando un producto compacto. El Al fundido al vacío a 1 x 10^{-6} mm y 1200-300 ° K fue tratado durante 0.5-1.0. El pirografito fué sujeto a una compresión perpendicular al plano base con una fuerza de 1 kg/mm^2.

4109a. Equilibrio entre hidroacetiluro de sodio y acetiluro de Na. Pulhem, R.J.; Addison, C.C.; Hobdell, M.R.(Dep.Chem., Univ. Nottingham Nottingham, Engl.) J. Chem. Soc. A (197i),(II), 1700-3 (Eng). Los intentos para determinar la presión de equilibrio de las fases sólidas en el sistema $2NaHC_2 \rightleftharpoons Na_2C_2 + C_2H_2$ en un horno de acetileno, fueron infructuosos, al ocurrir una disociación apreciable (más de 5%) en el hidroacetiluro; esto se debió a la polimerización del acetileno, que es catalizada por el hidroacetileno. La verdadera presión de disociación (P) es obtenible cuando la disociación es pequeña (menos de 0.5%). Y está dada por log P/mm. = 9.942 - 3363/T - el calor de disociación es 15.4 kcal/mol. Las velocidades de disociación para la anterior reacción, ha sido determinada en el rango de temperatura de 120-170 ° K y la energía de activación para las reacciones anterior y posterior son: 30.8 y 15.4 kcal/mol, respectivamente.

41207g. Termodinámica de la vaporización del sistema La-C. Determinación espectrométrica de la energía de disociación de dicarburo, tricarburo y tetracarburo de La. Stearns, Carl A.; Kohl, Fred J. (Lewis Res. Cent., NASA, Cleveland, Ohio). J. Chem. Phys. (1971), 54 (12), 5180-7 (Eng). La vaporización del sistema LaC_2-C, ha sido estudiada por modificación del método de efusión de Knudsen en un

espectrómetro de masa a 2267-2600 °K. Determinándose experimentalmente las entalpías de reacción, las cuales se combinaron con datos termodinámicos para obtener la energía de atomización.

41811g. Propiedades físicas de carburos de tierras raras. Yupko, V.L.; Makarenko, G.N.; Paderno, Yu, B. (USSR). Tugoplavkie Karbid (1970), 148-54 (Russ). Edited by Samsonov, G.V. "Naukova Dumka". Kiev, Ukr. SSR. Se dan datos sobre el estudio de las características físicas de un gran grupo de dicarburos y algunos sesquicarburos de metales de tierras raras. Los compuestos MC_2 tienen una estructura cúbica del tipo Pu_2C_3. Los cambios regulares en las propiedades eléctricas de estos carburos fueron observadas durante la transición de una fase a otra. Se ofrece la siguiente estructura de bandas para los carburos de tierras raras. La baja conducción de la banda d de los metales y la banda d alta, cubren ligeramente los estados de antiunión de los complejos C_2, los cuales resultan deficientes en la primera banda, y en la segunda banda, casi la acompletan los electrones 5d de los átomos de tierras raras. Este esquema sugiere una débil dependencia de el grado de saturación de la banda de los estados de antiunión de los complejos C_2 sobre el estado de valencia del metal, mas que de las bandas de conducción del metal. La temperatura de Debye y la media del cuadrado de las amplitudes de las vibraciones elásticas de las estructuras complejas de los carburos, calculados a partir de su punto de fusión, indican una débil interacción, que es mayor en los sesquicarburos que en los dicarburos. La comparación de los coeficientes de expan-

sión térmica entre dicarburos y sesquicarburos del mismo elemento, tuvieron la misma conclusión.

151889w. Carburos hidrolizables. VII Descomposición de algunos carburos del tipo M''C_2 y carburo de escandio con D_2O. Hajek, B.; Brozek, V.; Popl, M.; Mosteky, J. (Vys. Sk. Chem.- Technol., Prague, Czech.), Collect. Czech. Chem. Common (1971), 36(9), 3236-43 (Eng). Los dicarburos de La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Y y Sc, fueron preparados y descompuestos por H_2O o D_2O. En ambos casos, los productos gaseosos formados son los mismos. La abundancia de diferentes hidrocarburos e H_2, varía dependiendo de las condiciones de descomposición, sin embargo, la relación de H_2 a C en los productos gaseosos continúa siendo la misma y es aproximadamente 1.5 con los dicarburos puros. Los carburos de Y, Ho y Sc, muestran una característica diferente, indicada por la presencia de CH_4 e hidrocarburos con átomos de C nones, especialmente de alileno en los productos hidrolíticos gaseosos. En este último caso, la relación H:C es mayor de 1.5. De acuerdo a la pureza del agua deuterada utilizada; o sea parcial o totalmente deuterada, se producen hidrocarburos hasta con 10 átomos de C; con predominio de olefinas y acetiluros.

VOLUMEN 76 1972

117733b. Método semiempírico para el cálculo de energías de unión. Borisov, Yu. A.; Bulgakov, N.N.(Inst. Katel, Mobose-

birsk, USSR). Zh. Strukt. Khim. (1972), 13(I), 103-10 (Russ). El método que se describe, está basado en el método de estructuras de valencia. La importancia del método se basa en la utilización de la integral de Coulomb en la energía química de unión en moléculas multielectrónicas. Esta integral se puede utilizar para evaluar la energía química de unión. Se dan comparaciones gráficas teóricas y experimentales de la energía de unión para floruros, óxidos y carburos de los elementos del II y III grupos.

34607n. Nuevo método para sintetizar poli (silacetiluros). Paushkin, Ya.M.; Lunin, A.F.; Shunov, V.N.; Vosil'eva, L.L. (Mosk. Inst. Neftekhim, Gazov, Prom. im. Gubkina, Moscow, USSR). Vysokomol. Soedin, Ser. B (1971), 13(8), 612-16 (Russ). El Na_2C_2 fué condensado con R_2SiCl_2, donde R puede ser alifático o aromático, en $C_{16}H_{34}$ a 200-90 °K durante 5-10 horas para dar poli (silacetilenos), tales como poli (dimetilsilacetileno) (I). Los polímeros son compuestos coloreados, sólidos, insolubles en disolventes orgánicos y estables a 350 °K. Las propiedades eléctricas de los polímeros, sugieren, que estos son semiconductores. El rendimiento aumenta con la temperatura y reactividad del monómero inicial. La presencia de triples ligaduras en los polímeros, fué confirmada por espectroscopía lasser-Raman.

115640v. Carburo de calcio para desulfurización de hierro fundido. Gleisberg, Dietrich,; Thiel, Hans D. (Knapsack A.-G.) Ger. Offen. 2,037,758 (Cl. COIb), 03 Feb. 1972; Appl. P.2,037,758. 6,30 Jul. (1970). El CaC_2 con mejoramiento en sus propiedades desul-

furizantes, se manufacturó a partir de una mezcla de CaO y CaF_2 de un tamaño de grano definido; adicionando al fundido (CaC_2). De aquí que una mezcla que contiene 180 kg de CaO (2-8mm) y 140 kg de CaF_2 (81% de CaF_2, 3-15 mm), fué adicionado a 1000 kg de CaC_2 líquido (el rendimiento de gas es mayor de 280 l de C_2H_2 por kg de carburo, cuando se adiciona agua), dando un carburo homogéneo, que contiene 6% de CaF_2, 55.5% de CaC_2 y 26.5% de CaO.

VOLUMEN 77 1972

92177n. Formación de Al_4C_3 a partir de Al y C. Tarashchuk, N.T.; Arakelgan, O.I.; Kudryavtsev, V.I.; Tarasov, M.S. (USSR). Tr., Vses. Nauch Issled. Proekt. Inst. Alyum, Magnievoi Elektrodnoi Prom. (1970), N.68 160-8 (Russ). Una mezcla de Al y C en una relación 4:3, respectivamente, calentada a 1150-2100 °K, dá carburo de aluminio. Los cambios en la composición estequiométrica, por aumento o disminución de la cantidad de C, da productos no uniformes, consistentes en cristales de Al_4C_3 y sus soluciones sólidas con C y Al. Otro tipo de carburos no se encontraron; el rendimiento de Al_4C_3 a 2030-40 °K fué de 99.39-99.43%.

37104c. Producción, características e hidrólisis de carburos de Sm. Hackstein, K.; Nickel, H.; Venet, P. (Nukl.-Chem. und-Metall. G.m.b.H. Wolfgang/Hanan, Ger.). Report 1971, EUR-4697,78 pp. (Ger). Avail Dep. NTIS (U.S. Sales Only), EURATOM. From Nucl.

Sci. Abstr.(1972) 26(7), 1556-9. Se sintetizaron por reducción carbotérmica de su óxido en una atmósfera inerte. Los productos de hidrólisis son: C_2H_2, C_2H_4 y CH_4. Se determinó la estructura del SmC_2, que es tetragonal.

99815q. Interacción de óxido de aluminio con carbón a 2000-2400 ° K, Elyutin, V.P.; Pavlov, Yu.A.; Chelnokov, V.S. (Mosk. Inst. Stali Splavov, Moscow, USSR). Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met. (1972), 15(4) 43-6 (Russ). La interacción de Al_2O_3 y C, se estudió a 5 temperaturas entre el rango 2000-2400 ° K, siendo investigado el producto afectado por la temperatura y el tiempo de calentamiento. El carbón producido en una lámpara se utilizó como fuente de C, la cantidad de materiales iniciales se dió en proporción de 3:1 correspondientes a la ecuación $2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO$. Un aparato de alta temperatura anteriormente descrito (C.A. 69 79368g) fué utilizado para este propósito. El residuo en el crisol y los condensados formados sobre varias partes del crisol fueron analizadas por medio de rayos X. Los productos principales fueron Al_4C_3, Al_2OC y grafito. Los condensados se formaron en grandes cantidades, en los cuales están presentes cristales muy brillantes con forma de agujas y unas substancias parecidas a la lana y algodón. Son dadas una serie de ecuaciones que describen las reacciones que se llevan a cabo en la zona de alta temperatura y las reacciones secundarias posibles en la parte fría del aparato.

164787c. Reacción de Li con clorocarbenos a 800 ° K. Nueva ruta hacia compuestos polilitio. Chung, C.; Lagow, R.J. (Dep.

Chem., Mass. Inst. Technol., Cambridge, Mass.). J. Chem. Soc., Chem. Common, (1972) (19), 1078-9 (Eng.). Exceso de Li gaseoso con CCl_4 a 800-1000 °K dan 10-18% de CLi_4, 61% de C_2Li_4 y 20% de C_2Li_2.

VOLUMEN 78 1973

63185v. Entalpía de formación de acetiluro disódico y acetiluro de sodio a 298.15 °K., capacidad calorífica del acetiluro disódico de 5 a 350 °K y algunas propiedades termodinámicas. Johnson, Gerard K.; Van Deventer, Erven H.; Ackerman, John P., Jr.; Hubbard, Ward N.; Osborne, Darrel W.; Flotow, Howard E. (Chem. Eng. Div., Argonne Natl. Lab., Argonne, Ill). J Chem. Thermodyn. (1973), 5(I), 57-71 (Eng). Fueron determinadas las entalpías de reacción de Na_2C_2 y $NaHC_2$ a 298.15 °K con agua. También se determinó la entalpía estándar de formación a la misma temperatura, siendo (4.80 ± 0.40) y (23.10 ± 0.27) kcal/mol., respectivamente. La capacidad calorífica de Na_2C_2 se determinó a partir de 5-350 °K. Los valores obtenidos para Na_2C_2 a 298.15 °K fueron los siguientes: Capacidad calorífica a presión constante $Cp°$ (298.15 °K.) = 90.98 ± 0.27 J/K.mol.; entropía $S°$ = III. 24 ± 0.33 J/grado mol. Entalpía $H°$ (298.15 °K) - $H°$ (O) = 17389 ± 52 J/mol. La energía de Gibbs de formación a altas temperaturas, fue obtenida por extrapolación de la curva de Cp. La concentración de Na_2C_2 en Na líquido, en equilibrio con grafito, fue calculada a partir de ΔG_f°, y la solubilidad de Na_2C_2 en Na líquido, se hizo en base a

los valores de solubilidad de grafito en Na líquido. La comparación indica que el Na_2C_2 disuelto puede ser una especie importante y posteriormente, la única especie probablemente formada cuando el grafito se disuelve en Na líquido. Esto además concluye que los modelos basados en Na_2C_2 disuelto para el transporte de C en Na líquido, hacen termodinámicamente posible su uso como refrigerante en reactores atómicos.

91913z. Preparación de carburo de litio a partir de pequeñas cantidades de carbonato. Parunin, O.B.; Grakova, I.V. (USSR). Radiouglerod Mater. Vses. Soveshch. Probl. "Variatsii Soderzh. Radiouglerodnoe Datirovanie" (1971), 185 (6) (Russ). Edited by Kocharov, G.E. Akad. Nauk Litov, SSR, INST. Bot ; Vilnyus, USSR. El método de Tamers para la preparación de pequeñas cantidades de Li_2C_2 para utilizarlo en materiales naturales que contienen carbonato, es mejorado por la omisión de algunas etapas utilizadas en el método estándar. Una muestra propiamente preparada se obtiene por tratamiento preliminar con HCl diluído, seguido por un lavado con agua y posteriormente secado. La reacción a 700 °K es la siguiente: $2\,CaCO_3 + 10Li = Li_2C_2 + 2CaO + 4Li_2O$, el rendimiento óptimo de Li_2C_2, se obtiene por la adición de un exceso de Li metálico (aproximadamente 15% mayor que la cantidad estequiométrica).

105543t. Propiedades químicas de los carburos de metales de tierras raras. Kosolopova, T.Ya.; Domasevich, L.T.; Gordienko, S.P.; Makarenko G.N. (Inst. Probl. Materialoved., Kiev, USSR). Okr. Khim. Zh.(Russ. Ed.) (1973), 39 (I), 9-12 (Russ). Se dá una tabla para la composición de los gases formados cuando MC_2, donde M= La, Ce, Pr o Nd, reacciona con agua, varias concentraciones de HNO_3

y H_2SO_4 y HCl concentrado. Estos compuestos también reaccionan con NaOH al 40% a 100-10 °K. La reacción principal a temperatura ambiente es: $4MeC_2 + 12H^+ = 4Me^{3+} + 3C_2H_2 + C_2H_4 + H_2$, el HNO_3 y H_2SO_4 son reducidos a 100 ° y 280 ° K respectivamente.

VOLUMEN 79 1973

36808a. Determinación de carbón libre en Be metálico Eoseeva, T.I. Cherstvenkova, E.P.; Nikol'skii, V.A.; Denisova, V.I. (USSR). Zavod. Lab. (1973), 39 (4), 397-400 (Russ). La combustión de C en Be metálico fué estudiada termogravimétricamente, desarrollándose un método para la determinación directa de C libre y carburo en Be° y Be_2C. El C libre, fue determinado por templado de virutas de Be metálico con 0.2-0.4 mm de espesor en oxígeno a 900 ± 50 °C durante 8-10 min. El CO_2 formado, fue concentrado sobre sílica gel en una trampa, enfriado por una mezcla de etanol y CO_2 sólido. El CO_2 fue recogido de la trampa por calentamiento y transportado por He dentro de un cromatógrafo de gas, cuya columna estaba empacada con sílica gel (0.25 mm) a 40 °C con He a 5-6 l/h. El carburo fue determinado por ebullición durante 30-40 min en HCl I:I y el CH_4, se determinó por cromatografía de gas. La desviación estándar relativa fue menor o igual a II.5%. La eficacia del método fue confirmada por análisis de activación.

41904x. Producción catalítica de alquinoles y alquinodioles. Nagel, Otto.; Platz, Rolf.; Fuchs, Werner. (Badische Anilin-

Und Soda Fabrik, A.-G.) U.S. 3,723,545 (Cl. 260/635y; C 07 C), 27 Mar (1973), Appl. 9211 06 Feb (1970). Alquinoles y/o alquinodioles se prepararon por tratamiento de C_2H_2 con aldehídos en presencia de acetiluros metálicos. Así CH_2O y C_2H_2 en presencia de Cu_2C_2, dá $HOCH_2C$: CCH_2OH.

116669b. Cristales de diamante. Kuratomi, Tatsuro. Japan 7301590. (Cl. C Olb, B Olj), 18 Jan (1973). Appl. 69 21,641,24 Mar (1969). Los carburos de Ba o Ca, son utilizados como disolventes para carbón cuando se producen diamantes a más de 2300 °C y presiones cerca de las condiciones de temperatura-presión, bajo las cuales el diamante es estable. En un ejemplo, el carburo de bario (800 mg) y grafito de alta pureza (800 mg) se calentaron a 2400 °C y 90,000 atmósferas, durante 20 min, se deja enfriar hasta 200 °C, se reduce la presión, y el producto se trata con un ácido para obtener 430 mg de diamantes.

136454g. Hidrogenación catalítica a baja presión y baja temperatura de acetilenos, dienos y olefinas. Milan, Popl.; Brozek, Vlastimil.; Hajek, Bohumiel.; Mostecky, Jiri, Czerch. 148,818 (Cl. C 07 c), 15 May (1973), Appl. 5147-69, 23 Jul (1969). Una mezcla molar 1:1 entre vinilacetileno y H_2 con LaC_2, fué agitada en un frasco tapado, para obtener una mezcla de vinilacetileno, 1-3-butadieno, cis y trans-2-buteno, I-buteno y butano; también se han utilizado CaC_2 y YC_2, los cuales convirtieron el C_2H_2 en una mezcla de C_2H_4, etano e hidrocarburos de 4 átomos de C.

FACULTAD DE QUÍMICA - D.E.P. U.N.A.M. BIBLIOTECA

VOLUMEN 80 1974

13122a. Reacción de óxido de aluminio con carbón a 1700-2000 ° K. Eiyutin, V.P.; Pavlov, Yu.A.; Chelnokov, V.S. (Mosk. Inst. Stali Splavov, Moscow, USSR). Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater (1973), 9(8), 1365-6 (Russ). Como resultado de la reacción entre Al_2O_3 con C a 1700 ° K se obtiene Al_4O_4C. A 1800-2000 ° K; esta reacción va a través de los intermediarios Al_4O_4C y Al_2OC hasta Al_4C_3. La formación de los condensados sobre las partes frías del aparato, se debe a la reacción entre los productos gaseosos y grafito. El mecanismo de la reacción dada, se representa esquemáticamente.

19731n. Ionización y vaporización superficial de dicarburos de Sc, Y y otros elementos de tierras raras. Sasaki, Noriaki.; Kubo, Kenji.; Asano, Mitusuro (Inst. At. Energy, Kyoto Univ., Uji, Japan). J. Nucl. Sci-Technol (1973) 10(10), 591-7 (Eng). La vaporización (Langmuir) y la ionización superficial de dicarburos de Sc, Y algunos dicarburos de tierras raras, se estudiaron por medio de la espectroscopía de masa con un filamento de grafito calentado, determinándose los calores de varias reacciones. Para Lu e Y, la relación de los coeficientes de vaporización entre aquellos de los dicarburos moleculares y aquellos de átomos metálicos fueron determinados. La emisión observada se debió a los iones térmicos de tetracarburos moleculares de La, Ce, Pr, Gd, Tb e Y. La relación de su intensidad referida a los iones metálicos constituyentes, mostraron una doble periodicidad en su variación con el número atómico; similarmente el caso de los dicarburos moleculares, se

puede predecir que las energías de disociación de tetracarburos moleculares variaría periódicamente de acuerdo con los números atómicos de los elementos de tierras raras.

17281s. Desulfurización de hidrocarburos, Takenaka, Haruno. Japan Kokai 7370, 706 (Cl. 18 FO, 13(9) F27, 18 D3), 25 Sept. 1973, Appl. 71, 105, 348, 27 Dec. 1971; 2pp. El azufre es removido de hidrocarburos por contacto con CaC_2 o CaC_2 conteniendo uno o más óxidos o hidróxidos de Mn, Fe, Cd, Co, Ca, Ba, Sr, Cu y U, en fase líquida o gaseosa. De aquí que una fracción de aceite crudo (p.eb. 280-290 °) conteniendo 3.1 % en peso de S, siendo tratado con una cantidad igual de CaC_2 en polvo (98% CaC_2, 100 mallas), durante 30 min. a 330-40 ° y 20 atmósferas, removiendo un 82% del azufre.

43534w. Propiedades reductoras de carburos metálicos. Bogden, John D.; Spainer, Edward J. (Dep. Chem., Seton Hall Univ., South Orange, N.J.). J. Inorg. Nucl. Chem. 1973, 35 (II), 3950-4 (Eng). Las propiedades reductoras relativas de carburos metálicos, fueron determinadas por comparación de su habilidad para reducir Ph_2PCl a Ph_2PPPh_2. Los carburos de Al, Sr, Ba, Na, La, Mo y Cr, fueron tomados como representativos de los cuatro grupos descritos por A.F. Wells (1962). Sólo los siguientes carburos reaccionan conteniendo carácter iónico y densidad de electrones pi, equivalente a una unión C:C , i.e., Na_2C_2 y MC_2, donde M = Ca, Sr, Ba.

113609a. Cristalización de diamante. Wakatsuki, Masao. (Tokio Shibaura Electric Co., Ltd.). Japan Kokai 73 81793 (Cl. 14

EI), OI Nov. 1973, Appl. 72 17802, 07 Feb. 1972; 5pp. En un proceso convencional para la preparación de cristales de diamante a partir de substancias carbonosas y un catalizador consistente en Cu y uno o más elementos metálicos (seleccionados de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo y W), o de sus compuestos, a 50000 atmósferas y 1200 °C , el catalizador se modifica por la adición de 10-40% en peso de carburo de Mg con respecto al peso total del catalizador y por el control de la relación en peso entre el Cu y los elementos de transición contenidos en un rango de 2/8 - 6/4. La adición del MgC_2, dá como resultado que los cristales de diamante sean incoloros y transparentes, siendo considerablemente de mayor tamaño que aquellos obtenidos por el método convencional. Por tanto una mezcla 3:2 de Nb-Cu y 30% de MgC_2 fue cargada dentro de un recipiente de grafito de 8 mm de dam y en el interior 2.5 mm de diámetro por 6 mm profundidad con 2 mm de espesor. Calentado a una presión de 78 kbar, 1700 °de temperatura durante 15 min, obteniéndose cristales de diamante incoloros con un diámetro promedio de 0.5-0.7 mm. Cuando no se adiciona el MgC_2, el rendimiento es de 50 mg/cápsula, no obstante, el 40% de los diamantes fue de menos de 200 mallas y 50% de los cristales tenían un color café claro.

19731n. Vaporización y ionización superficial de dicarburos de Sc, Y y algunas tierras raras. Sasaki, Noriaki.; Kubo, Kenji.; Asano, Mitsuro (Inst. At. Energy, Kyoto Univ., Uji, Japan). J. Nucl. Sci. Technol (1973) , 10(10), 591-7 (Eng). La vaporización de Langmuir y la ionización superficial de dicarburos de Sc, Y y tierras raras fue estudiada por medio de espectroscopía de masa. Los calores de varias

reacciones fueron determinados para Lu y Y, las relaciones de los coeficientes de vaporización entre aquellos de los dicarburos y aquellos de átomos metálicos, también fueron determinados y estudiados.

7712u. Estudio por espectroscopía de masa de la disociación de NdC_2 Antonova, N.L.; Kutsev, V.S. (Nauchno-Issled. Proekt. Inst. Redkomet. Prom., Moscow, USSR). Zh. Fiz. Khim. 1973, 47(9), 2446-7 (Russ). La composición del vapor de NdC_2 durante su disociación térmica, fue estudiado por medio de un espectrómetro de masa a 1900-2073 °K. El potencial de ionización de Nd es 6.5 eV. La descomposición de NdC_2 se presenta por $NdC_{2\,(s)} = Nd_{(g)} + 2C$. El calor de reacción es: -107 $\pm$ 2.2 Kcal. El calor de formación es 36.7 $\pm$ 2.2 kcal/mol.

137635g. Vaporización libre y ionización superficial de dicarburos de Sc, Y y tierras raras. Sasaki, Noriaki.; Kubo, Kenji.; Asano, Mitsuro (Inst. At. Energy, Kyoto Univ., Kyoto, Japan). Kyoto Daigaku Genshi Enerugi Kenkyusho Iho (1973), 44,60 (Japan). Los calores de activación para intercambio de carga (AQ) entre especies neutras y superficies, fue obtenido por el uso de $AQ = L^+ - L^\circ - (I-\phi)$, donde L^+, L°, I y ϕ, son calores de vaporización para especies iónicas y neutras, el potencial de ionización y la función trabajo de superficie, respectivamente, fueron casi cero. Los calores de reacción de los dicarburos de Gd, Tb, Lu, Sc y Y, fueron: 117.0 $\pm$ 2.1; 115.2 $\pm$ 3.8; 121.5 $\pm$ 3.3; 116.1 $\pm$ 5.8 y 110.3 $\pm$ 2.4 kcal/mol, respectivamente.

VOLUMEN 81 1974

110879w. Cambios de pH en la piel de trabajadores, en la producción de acetato de etilo y carburo de calcio. Mirzoyan, I.M. (USSR). Vop. Gig. Tr. Profzabol., Mater. Nauch. Konf. 1971 (Pub. 1972), 244- 6 (Russ). Edited by Filiu, A.P. Kaz. Nauch.- Issled Inst. Gig. Tr. Profzabol: Karaganda, USSr. Determinaciones del pH de la piel (manos) de trabajadores empleados en la manufactura de acetato de etilo y CaC_2, muestran que el pH de la piel de los trabajadores en contacto con las - substancias químicas, es marcadamente más alto, que aquel del grupo control. El pH de las manos de la mayoría de los trabajadores es 6.6 - 7.6, y en algunos casos 8.4 comparado con el pH del grupo control que está entre 3-6. El aumento de pH permite el desarrollo de la dermatitis. Para bajar a un pH normal y proteger la piel de la acción de los químicos, se recomienda el uso de cremas que contienen ácidos como bórico, ascórbico y otros.

44401h. Hidrólisis de carburos lantánidos y actínidos. Examen reciente en la literatura. Griess, J.C.Jr. (Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn.). Report (1974), ORNL-TM-4489, 42pp. (Eng). Avail. Dep. NTIS, From Nucl. Sci. Abstr. (1974), 29(9), 20748. Aunque algunos de los carburos de los elementos lantánidos y actínidos se conocen desde hace tiempo, relativamente sólo durante los últimos años han sido caracterizados y examinados sus productos de hidrólisis. El desarrollo de métodos de n difracción y variaciones en la difracción de rayos X y técnicas metalográficas, han dado un análisis estructural preciso de es-

tos carburos. Los avances en química analítica, particularmente en la cromatografía de gas, han hecho posible la determinación cuantitativa de gran número de compuestos comúnmente presentes en los productos de hidrólisis. Este estracto representa un resumen de la literatura publicada durante cerca de 25 años concernientes a la hidrólisis de los carburos lantánidos y actínidos. Precisamente los carburos actínidos son de gran interés como combustible de reactores nucleares. Los carburos lantánidos son transformados como combustible durante la fisión.

37299c. 2-Ciclohexilidenciclopentanona. Sands, Richard D. (Dep. Chem. Alfred Univ., Alfred, N.Y.) Org. Prep. Proced Inst. 1974, 6(3), 153-6 (Eng). La condensación de una mezcla de ciclohexanona con ciclopentanona en presencia de CaC_2, dá una mezcla que contiene 33% de 2-ciclopentilidenciclopentanona, 3% de 2-ciclohexilidenciclohexanona, y 64% de 2-ciclohexilidenciclopentanona.

28136y. Eliminación de azufre en hierro colado fundido por inducción con CaC_2. Nikolaev, N.A.; Pasy'kov-Uvanov, O.V.; Enmolin, I.G.; Ryamov, V.A. (Drepropetr. Metall. Inst., Drepropetrousk, USSR). Teknol. Organ. Proizvod. (1973), 14 (12), 33-5 (Russ). La relación entre el tamaño de partícula del CaC_2 y el grado de desulfurización del hierro colado fundido,fue estudiado. Los mejores resultados a 1350-1500 °K y tiempo de tratamiento 8-10 min, fueron obtenidos con 1.4-1.8% de CaC_2 con un tamaño de partícula de 0.5-5.0 mm.

69095z. Termodinámica y cinética de la reducción química de sales de cloruro de sodio fundido por carburo de calcio. Bienvenu, G.; Gentor,C.; Boussiba, A. (Cent. Rech., Batell , Geneva, Switz.)

Rev. Inst. Hautes Temp. Refract. (1974), II(I) ? 61-71 (Fr). El sistema $NaCl-CaCl_2-CaC_2-CaO$, fue estudiado para determinar las actividades de los constituyentes relacionados en la producción de Na por la reacción: $2NaCl + CaC_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2Na_{(g)} + 2C$. La presión parcial en el equilibrio de Na, fue también estudiado a 830 ° K. El coeficiente de interacción correspondiente a la reacción anterior es de -8.75. La interacción es máxima cuando $NaCl/CaC_2 = 2$ y se explica como cada uno tiene la posibilidad para la formación de un complejo en solución entre Na^+ y C_2^{2-}. La cinética de los tres procesos fue estudiada a 830 y 930 ° K, (I) disolución de CaC_2 en la mezcla de reacción $CaC_{2(s)} \longrightarrow CaC_{2(soln)}$; (2) evaporación de NaCl de la mezcla de reacción $NaCl_{(s)} \longrightarrow NaCl_{(s)} \longrightarrow NaCl_{(g)}$; y (3) formación de Na, $2NaCl_{(s)} + CaC_{2(s)} \longrightarrow CaCl_2 + 2Na_{(g)} + 2C_{(g)}$. La reacción 3 se encontró que puede ser de primer orden a 830 ° K con el siguiente mecanismo de reacción a) transferencia de electron $C_2^{2-} + Na^+ \longrightarrow 2C + Na^\circ + e^-$ y $e^- + Na^+ \longrightarrow Na^\circ$, o b) formación de un complejo como intermediario, $2NaCl + CaC_2 \longrightarrow Na_2C_2 + CaCl_2$ y $Na_2C_2 \longrightarrow 2\,Na^\circ + 2C$.

30709c. Determinación de la estructura cristalina del acetiluro de sodio por difracción neutrónica. Atoji, Masao. (Chem. Div. Argonne Natl. Lab., Argonne, III.) J. Chem. Phys. (1974), 60 (8), 3324-7 (Eng). Fue hecho un estudio de Na_2C_2 por difracción neutrónica, en el cual la cantidad de datos fue deducida por cuidadosas y repetidas determinaciones, consiguiendo una gran exactitud en la estadística de las mediciones. Los datos resultantes, confirmaron aspectos esenciales de

la estructura de Foeppl obtenida por el método para polvos de rayos X. La estructura de Na_2C_2 es tetragonal y la unidad de celda tiene a=6.743 y c = 12.674 Å. La distancia en la unión C-C es 1.200 ± 0.006 Å, los cuales son insignificantemente diferentes de 1.101 Å en CaC_2 y 1.20 Å en acetileno. Los iones Na^+ y los grupos C_2^{2-} están acomodados en un bloque distorsionado tipo antifluorita. La distancia entre Na^+ y C^- vecinos, es 2.623, 2.648 y 2.774 Å indicando un cercano paquete de iones C_2^{2-} alrededor de Na^+. No obstante, los enlaces de no unión entre C-C tiene una distancia de 4.050 Å, siendo mucho mayor que 3.40 Å en CaC_2. Una comparación comparativa se da sobre la configuración electrónica interiónica en Na_2C_2 y compuestos relacionados.

VOLUMEN 82 1975

(---------)

VOLUMEN 83 1975

63898h. Desulfurización de fierro colado sintético en hornos de inducción. Yugai, V.V.; Kogass, L.B.; Gorbul'skii, G.F.; Papov, V.M. (USSR). Leteinoc Proizvod (1975), (3), 36-7 (Russ). La cinética de la desulfurización, fue estudiada por adiciones de 0.5-2.0% de CaC_2 en polvo, durante el proceso isotérmico a 1500 °K. La adición en un 0.5% de CaC_2, solamente desulfurizó en un 30%. Cuando un 2.0% de CaC_2 se añadió, el grado de desulfurización aumentó en un 84%. La cantidad óptima de CaC_2 necesaria para obtener el más bajo contenido de

azufre en el hierro colado fundido en un horno de inducción, fue de 1% y el tiempo de contacto óptimo con el fundido fue de 10-15 min. El grado de desulfurización fue mejor cuando se utilizó el CaC_2 con un tamaño de grano de 2-8 mm y a 1460-1500 °K. Bajo estas condiciones óptimas, el contenido de azufre fue disminuído de 0.31 a 0.005%.

101260d. Refinamiento de Cu con CaC_2. Bydalek, Andrzej (Pol). Rudy Met. Nuzclaz (1975), 20(I), 2-6 (Pol). Los cálculos termodinámicos muestran que la relación de Ca con O_2 en solución con Cu fundido, fue mucho más efectivo que el de Mn y P, usados tradicionalmente como refinadores de Cu. Las pruebas con CaC_2 muestran que durante el refinamiento de Cu, su eficacia fue determinada por las condiciones cinéticas. El CaC_2 puro, fue sucesivamente reemplazado por CaC_2 comercialmente puro. La reacción se efectuó en la parte cerrada de un vástago en forma de campana y mejorando por pulsación neumática un movimiento vigoroso del metal dentro del émbolo. En 10-20 min el contenido de O_2 en el Cu, fue reducido hasta 1×10^{-3} %.

49152c. Calores de la transformación tetragonal a cúbica en dicarburos de tierras raras y en sus soluciones sólidas. Adachi, Ginya; Shiokawa, Jiro. (Fac. Eng. Osaka Univ., Suita, Japan). Proc. Rare Earth Res. Conf., 11 th (1974), 2,1077-86 (Eng). Edited by Haschke, John H. Eick, Harry A. NTIS : Springfield, Va. Los calores y entropías de transición fueron determinadas para algunos dicarburos y sus soluciones sólidas a partir de sus curvas de DTA. Los resultados se discuten en términos de estructura cristalina y energía.

VOLUMEN 84 1976

21000z. Cambio de propiedades físicas y composición química de aleaciones metálicas. Bienvenu, Gerard.; Gentaz, Claude. (Batelle Memorial Institute International División). Ger. Offen. 2,460,003 (Cl. C21c), 03 Jul (1975), Swiss Appl. 17, 528/73, 14 Dec (1973), Metales ferrosos fundidos, son desulfurizados con un compuesto que está formado por CaC_2 y un haluro alcalino o alcalinotérreo. El tratamiento del metal, muestra una mejoría en sus propiedades físicas y mecánicas. De este modo una mezcla de NaF en un 56.3% y 43.7% de CaF_2 en peso, fué preparada y fundida a 900 °K. El CaC_2 técnico (78% de CaC_2 y el resto de CaO), fue preparado y agregado al fundido, para preparar una mezcla consistente de 45% de NaF, 35% de CaF_2, 15.6% de CaC_2 y 4.4% en peso de CaO. Las sales fueron enfriadas y molidas. El fierro colado, conteniendo 0.04% de S, fue calentado a 1300 °K adicionándosele un 2% en peso del agente desulfurizante en un envase de grafito. El contenido de S, fue reducido a 0.006%.

168082m. Agente desulfurizante para hierro colado fundido. Mitsuo, Toshiharu.; Honda, Michiyosu.; Nagao, Masaki.; Moukawa, Hiroyasu.; Kaneko, Shinichi. (Nippon Steel Corp.). Japan Kokai 75,104713 (Cl.C21c), 19 Aug (1975); Appl. 74, 11319, 26 Jun (1974). El desulfurizador promueve la agitación, previene la agregación de escoria al CaC_2 y torna a la escoria quebradiza. Así, 0.10% de S contenido en el hierro colado fundido a 1400 °K, fue tratado con un desulfurizador que contenía 75% de CaC_2, 10% de $Al(OH)_3$, 5.5% de CaF_2 y 9.5 % de CaO, utilizan-

do N_2 como vehículo. Opcionalmente fueron usados los hidróxidos de Ca, Be, Mg, Fe y Mn. Un 90% de desulfurización se logró después de 15 min y una escoria de CaC_2 (3 mm de diámetro las partículas). Los resultados convencionales son: desulfurización 70% y escoria (20-40 mm).

42508m. Determinación de la higroscopicidad de fertilizantes. Takahashi, Takeshi.; Toyota, Haruo.; Hosada, Yoshikazu.; Fuji, Sohichiro. (Mitsui Toatsu Chemical Inc.). Japan 74, 33677 (Cl. GOIR), 09 Sept. (1974), Appl. 70, 105555, 30 Nov (1970). Carburo de calcio en polvo y fertilizante granulado conteniendo agua sobre la superficie, son mezclados en una cámara; el C_2H_2 generado se conduce directamente a una cámara que contiene una substancia (adsorbedor NH_4) y luego hacia una bureta con gas para determinar su volumen, a partir del cual, el contenido de agua en la superficie es estudiado. Es un método usual para determinar cuantitativamente la higroscopicidad de fertilizantes. Se describe también el aparato utilizado en este proceso. De esta forma, los fertilizantes son colocados en una cámara a 30 °C y a una humedad relativa del 80%, durante 2 h y el contenido de agua en la superficie, es determinado por el método antes mencionado. El grado higroscópico es: 2.5, 4.4, 1.4, 3.9 y 5.9% para urea granulada, NH_4NO_3, metafosfato de K, N-P-K (7-11-9) y N-P-K (16-16-16), respectivamente.

188985m. Determinación cuantitativa del CaC_2 industrial. Hellmold, Peter.; Geilhufe, Cristian.; Steudte, Hans J. (Sekt. Verfahrenschem. Tech. Hochsch. "Carl Schorlemmer" Leuna-Merse-

burg, E.) (Ger). Leuna-Merseburg, E.(Ger). Chem. Tech. (Leipzig) (1975), 27 (12), 752-5 (Ger). En el análisis de muestras de CaC_2, el CaC_2 fue determinado, tratando la mezcla con $AgNO_3$ amoniacal para precipitar acetiluro de Ag. El precipitado fue disuelto y titulado con NH_4SCN. El error relativo fue $\pm$ 0.6% para la determinación de CaC_2 en 40-70 mg de muestra. Para la determinación de impurezas, el 0.8-1.3 g de la muestra fue descompuesta con $HCl-H_2O_2$ y filtrada. Donde fueron determinados Ca, Mg, Fe, Al y SiO_2; mientras que en el residuo se determinaron SiC y SiO_2. El error relativo fue menor de 0.5%. El CaO y C libre, se determinaron en 0.8-1.2 g de muestra por tratamiento con etilenglicol y calentamiento a 65-75 durante 3 h . El Ca fue entonces determinado en el glicol extraído y el C se determinó (gravimétricamente) en el residuo.

122551k. Compuestos de Cu como catalizadores para la hidratación de nitrilos a amidas. Barber, William A. (American Cyanamid Co.) U.S. 3,936,502 (Cl. 260-561N; C07c), 03 Feb (1976), Appl. 302,363, 30 Oct (1972). El acetiluro de cobre y Cu_3N trihidratado en solución acuosa, son usados para promover la hidratación de acrilonitrilo a acrilamida a 57 °C. Por tanto a 3.2 g de $Cu(NO_3)_2$ y 12.8 g de NH_2OHHCl en 120 ml de agua, fueron añadidos, 12.8 ml de NH_4OH concentrado y luego 0.6 g de CaC_2 hasta precipitar el catalizador rojo de acetiluro de cobre. Los 0.25 g de catalizador permanecieron durante 1 h con 5.3 ml de acrilonitrilo al 5.66% en solución acuosa, resultando un 13.5% de amida (45%/g de catalizador), con alguna formación de

beta-hidroxipropionitrilo. El nitruro de Cu, fue preparado a partir de CuF_2 y NH_3 a 280 °C, proporcionando un rendimiento del 12.5% en la obtención de la amida.

VOLUMEN 85 1976.

180889h. Desulfurizador de acero. Hayakama, Motohiko.; Ishizaki, Eimatsu.; Takahashi, Atsushi. (Nippon Carbide Industries Co., Inc.) Japan Kokai 76, 3481 (Cl. C21 C7/02), 24 Mar (1976), Appl. 74/106,669, 18 Sep (1974). El agente desulfurizante es una mezcla de 20-80 de CaC_2 con un tamaño de grano menor a 0.2 mm, 18-72 de un carbonato alcalinotérreo con un tamaño de grano menor a 0.2 mm (I), y 2-8% de C con un tamaño de grano menor a 0.1 mm con (I)/C en una proporción de 95-80 : 5-20. De aquí que cuando la mezcla de CaC_2 menor de 0.1, 0.1 de $CaCO_3$ y C con 0.05 mm de tamaño de grano, fue agregada al acero fundido, conteniendo 0.035% de S, por medio de N_2 a través de un vástago, la cantidad necesaria para disminuir el azufre en 0.01%, fue 1.0-2.5 kg/ton, contra 15.1 o 5.2 con 9.1 de $CaCO_3$/C o CaC_2, respectivamente.

153174q. Nuevo método para la preparación de metales de tierras raras. Male, G. (Lab. Ultra-Refract. CNRS, Odeillo-Fontromeu, Fr.). Proc. Rare Earth Res. Conf., 12th (1976), I, 490-503 (Fr). Edited by Lundin, Charles E. Univ., Denver, Denver, Colo. Metales de tierras raras (Ln) son preparadas por reacción de LnC_2 fundido con metales refractarios (Zr, Ta, W, etc.) en una relación molar 1:4, al vacío

con temperatura alta seguida por la destilación y condensación del Ln. También se describe la preparación de LnC_2 libre de O_2 (Ln = La, Nd, Dy, Gd, Er, Y) por reducción de Ln_2O_3 con C. Los efectos reductores de los diferentes metales refractarios y el tamaño de grano de LnC_2 sobre la velocidad de distn de Ln, fueron estudiados termogravimétricamente. El Ln producido por este método, contiene cantidades muy pequeñas de impurezas.

195954z. Tratamiento de aluminio producido carbotérmicamente. Kibby, Robert M. (Reynolds Metals Co). U.S. 3,975,187 (Cl. 75-IOR; C22B12/02). 17 Aug (1976), Appl. 324890, 18 Jan (1973). El contenido de carburo generado durante la producción de aluminio por el proceso carbotérmico, se disminuye por el enfriamiento del fundido con aire, vapor, 0_2, CO, CO_2, o una mezcla de N_2 y/o CO con Cl_2. El gas reacciona con Al_4C_3 y el residuo es entonces separado y recirculado sin tratamiento químico adicional. De aquí que el contenido de aluminio, 1.64% en peso, en Al_4C_3 fue tratado durante 10 min a 1045 °K y de 0.5 a 1.0/min con una mezcla de gas formada por 80% de N_2, 10% de Cl_2 y 10% de CO en volumen. El Al_4C_3 tuvo un nivel de decremento menor de 0.2%, comparado con 0.2% de aluminio electrolítico no recirculado.

171152k. Determinación de aluminio en presencia de Al_4C_3. Szabo, Z.G.; Buvari, A.; Barcza, L. (Inst. Inorg. Anal. Chem. Eotvos Lorand Univ., Budapest Hung.). Anal. Chem. Acta (1976), 83 (I), 433-6 (Eng). Aluminio metálico fue determinado, en muestras que

contenían Al_4C_3, por exposición de la muestra en polvo a un exceso de $HgCl_2$ 0.25 M en etanol absoluto durante 1-2 días. La solución se filtra, tomando una alícuota, la cual se diluye con HNO_3 O.I.M., se añade difenilcarbazona como indicador y el cloruro (equivalente al aluminio disuelto) en solución, es titulado con $HgNO_3$ 0.05 M. Los compuestos de aluminio, los cuales están en solución en etanol, interfieren. El Hg^{++} en etanol, oxida al aluminio metálico hasta Al^{3+}, pero no reacciona con el carburo.

128426r. Complejo químico desulfurizante para acero. Kadono, Yoshiaki (Nippon Carbide Industries. Co., Inc.). Japan Kokai 76, 41615 (Cl.C21CI/02, 08 Apr (1976), Appl. 74/114, 311, 05 Oct. (1974). El agente desulfurizante contiene 20-80% de una mezcla de 100 partes de CaC_2, 4-15 de MgC_2 y 10 o más partes de Al_4C_3, y el resto es una mezcla de un carbonato alcalinotérreo y C, en una relación de 80-95:5-20. Cuando es inyectado dentro del acero fundido, el cual contiene 0.035% de azufre, la cantidad de desulfurizador necesaria para disminuir el contenido de azufre por 0.01%, fue 0.7-10 kg/ton, contra 5.2% con CaC_2 solamente.

VOLUMEN 86 1977

45802e. Reacción de óxido de aluminio (I) en el sistema Al-O-C. Vodop'yanov, A.G ; Chechulin, O. Sh.; Serebryakova, A.V.; Kozhevnikov, G.N.; Moleva, N.G. (Sverdlovsk, USSR). Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. (1976)(5), 64-8 (Russ). Esta reacción fue estudiada a 1530-800 ° K,

utilizando el método de peso constante. Los vapores de Al_2O fueron sintetizados a partir de una mezcla que contiene Al_2O_3 en un 65.4% y 34.6% de Al a 1800 °K. El Al_4C_3 fue preparado al introducir 77.5% de Al y 22.5% de grafito en atmósfera de Ar y a una temperatura de 1600 °K durante 3 h. El Al_4O_4C se obtuvo por calentamiento de Al_2O_3 + Al_4C_3 a 1750 °K en atmósfera de Ar. Los vapores de Al_2O reaccionan con el grafito para dar Al_4C_3. La reacción va acompañada por pérdida de peso.

31761d. Aditivo para gasolina. Bay, Eugene H. (McCleary, Clifton, Jr.) U.S. 3,976,438 (Cl. 44-61 ; C 10 LI/26), 24 Aug (1976), Appl. 612990, 12 Sept. (1975). El aditivo para gasolina, se preparó por inmersión de carbón bituminoso en éter de petróleo - CaC_2, acetona - CaC_2 y benceno - CaC_2, sucesivamente. Los estractos son combinados y mezclados para hacer 100 volúmenes, a los cuales se adicionaron 60 de $MeCOCH_2CHMe_2$, 300 o-$Cl_2C_6H_4$, 370 de alcohol mineral y 75 de tri-o-cresilfosfato. El producto puede adicionarse al principio o al final del abastecimiento de gasolina en una proporción de 0.1 oz/gal, mejorando el rendimiento de km/gal.

32625z. Desulfurización de acero fundido. Hayakawa, Motuhiko. ; Takahashi, Atsushi. (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.) Japan Kokai 76 101, 712 (Cl. C21 C 1/02). 08 Sep (1976), Appl. 75/26, 542, 06 Mar (1975). Una mezcla de CaC_2 (con tamaño de grano menor de 0.2 mm) de 20-80, 18-72 de un carbonato alcalinotérreo (menor 0.2mm)

y 2-8% de C (con un tamaño de grano menor de 0.1mm) (relación carbonato-C, 95:5 a 80:20), es usada con menos de 10% de hidrocarburo para la desulfurización. Esto, cuando 100 partes de una mezcla 60: 35:5 de CaC_2, $CaCO_3$ y C, con un tamaño de grano de 0.1, 0.1 y 0.05 mm respectivamente, fue usado con 5 partes de gas licuado, propileno, tolueno o querosene. Las efectividades del CaC_2 fueron 48, 87, 80 y 87% contra 28% sin el hidrocarburo.

164098q. Síntesis de algunos carburos usando un arco de plasma. Gerchikov, A.A. (Inst. Neorg. Khim., Riga, USSR). Tezisy Dokl:- Konf. Molodykh Nauchn. Rab. Inst. Neorg. Khim., 3rd 1973 (Pub. 1974), 17-18 (Russ). "Zinate": Riga, USSR. Polvos de carburos de Mg, Ca y Al, altamente dispersos, se produjeron por la reducción de los respectivos óxidos y carbonatos por grafito en un arco de plasma. El máximo rendimiento de carburo de Mg y Ca, se obtuvo, cuando la concentración de grafito en la mezcla inicial, correspondía a la composición estequiométrica, o cuando un pequeño exceso de grafito, se adicionó a la mezcla original.

192863m. Reducción combinada de óxidos de silicio y metales alcalinotérreos con carbón, durante la producción de aleaciones. Ryabchikov, I.V.: Papin, G.G.; Shchedrovitskii, V.Ya. (USSR). Proizvod. Ferrosplavov (1974), 3, 101-7 (Russ). Fue desarrollado un proceso tecnológico efectivo para la producción de aleaciones. La cantidad de carburo formado a partir de óxidos de metales alcalinotérreos y C, aumenta en el orden siguiente: BaC_2, CaC_2 y SrC_2. La tempera-

tura de reacción entre los carburos de metales alcalinotérreos y SiO_2 con formación de siliciuros, fue considerablemente menor que la temperatura de reducción de los elementos de los silicatos. En la reacción entre carburos y SiO_2, hay pérdidas de Si, las cuales se incrementan, al aumentar la estabilidad del carburo. Los más y menos estables fueron BaC_2 y CaC_2, respectivamente.

192985p. Proceso de carburación en un baño de sal sin cianuro. Lecroisey, F.; Peyre, J.P.; Rohart, F; Sechand, R. (Dep. Metall, Appl., Cent. Tech. Ind. Mec., Senlis, Fr.). Bull. Cercle Etud.Met. (1976), 13(7), 333-66 (Fr). Fué revisado y nuevamente desarrollado, el proceso de carburización existente, utilizándose para este fin, CaC_2 disuelto en $CaCl_2$. El nuevo proceso tiene las siguientes ventajas: alta velocidad de penetración, con lo cual, se reduce el tiempo de tratamiento en un 40%, fácil control de CaC_2 en el proceso y fácil limpieza de la pieza tratada. El tratamiento puede efectuarse dentro del rango de temperatura 850-950 °C, y puede llevarse a cabo en artículos de pequeño y gran grosor: la carburización parcial de un artículo, se puede hacer fácilmente.

VOLUMEN 87 1977

(----------)

VOLUMEN 88 1978

77101h. Formación de carburo de aluminio en presen-

cia de criolita fundida. Grjotheim, K.; Nasumann, R.; Oeye, H.A. (Norges Tek. Hoegsk., Univ., Trondheim, Trondheim, Norway). Light Met. (New York) (1977) (I) 233-42 (Eng). Fue estudiada la formación de carburo de aluminio por el proceso Hall-Herout en la interfase entre aluminio líquido, carbón y criolita fundida. La cantidad de Al_4C_3 formado, dependió del contenido de Al_2O_3 y la relación NaF/AlF_3 en criolita. También se correlacionó con las propiedades de superficie del C. El Al_4C_3 se depositó principalmente en la interfase C-criolita, y la velocidad de reacción disminuyó después de la reacción inicial.

26076w. Nuevo proceso de volatilización para Zn°. Sawamoto, Hachnie. (Dep. Met. Eng., Sazuka Coll. Technol., Sazuka, Japan). Sazuka Kogyo Koto Seinmont Gakko (1976), 9(I), 147-56(Eng). El Zn metálico, fué preparado por reducción de ZnO con CaC_2. Son discutidas las cuatro posibles reacciones ocurridas durante este proceso. Las mejores condiciones son: relación en peso entre ZnO y CaC_2 en una relación 1:1, tiempo de reacción de aproximadamente 2 h a más de 1000 °C; compresibilidad de la muestra con una altura de 80 mm (vol. 161 cm^3), presión de 2.5 mm de Hg y temperatura de 1100 °C; las altas temperaturas mejoran la pureza del Zn. Cerca del 99% de Zn° con una pureza de 99.35%, fué recuperado. La pureza se puede mejorar si se eliminan las impurezas en los reactantes, repitiendo la volatilización a alta temperatura y reduciendo la presión.

44271k. Un nuevo método de preparación para metales de tierras raras. Estudio de la reducción carbotérmica de sus óxidos.

I Reducción carbotérmica de los sesquióxidos de tierras raras. Preparación de dicarburos. Male, G. (Lab. Ultra-Refract., Odeillo-Font-Romeu, Fr). Rev. Int. Hautes Temp. Refrad. (1977), 14(3), 179-92 (Fr). La reducción de La_2O_3 (como representativo del grupo C_2) y Er_2O_3 (como representativo del grupo Y de tierras raras), para formar dicarburos, fue estudiado como una función de la temperatura y presión de CO. Para La_2O_3, se observaron dos reacciones de equilibrio: (I) $La_2O_3 + 3C \rightleftharpoons La_2O_2C_2 + CO$, $\log P(CO) = 10.1 \pm 0.2 - (2.168 \pm 0.032) \times 10^4/T$, donde T = 1404-1693 °K. (2) $La_2O_2C_2 + 4C \rightleftharpoons 2LaC_2 + 2CO$, $\log P(CO) = 10.3 \pm 0.1 - (2.32 \pm 0.02) \times 10^4/T$, donde T es = 1478 - 1771 °. Para Er_2O_3, el oxicarburo - $Er_2O_2C_2$, no fué detectado. El LaC_2, NdC_2, GdC_2, DyC_2, ErC_2 y YC_2, fueron preparados por reducción de los correspondientes sesquióxidos con CO. Son discutidas las condiciones para obtener estos productos.

188387e. Carburos metálicos. Zuliani, G. (Turin, Italy). Rev. Metal (Madrid), (1974), 13(3), 168-71 (Span). Se enlistan los carburos de los metales de transición resistentes a la descomposición y aquellos que reaccionan con el agua para producir C_2H_2, CH_4, CH_4 e H_2. También se describen los hornos eléctricos para la fabricación de carburos en fase sólida. Se discute la deposición de recubrimientos resistentes de carburos sobre superficies adecuadas por descomposición de un haluro metálico y carburación en presencia de un hidrocarburo diluído con H_2.

VOLUMEN 89 1978

114532t. Reacción de óxido de aluminio con carbón. Vodop'yanov, A.G. Kozhevnikov, G.N.; Zakharov, R.G. (Sverdlovsk, USSR). Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. (1978), (4), 12-17 (Russ). Fué estudiada la reducción carbotérmica de óxido de aluminio, en argón puro a 1823-2143° K. Fué eliminado el contacto directo del Al_2O_3 sólido con el carbón y el Al_2O_3 de productos de reacción. La reducción ocurrió por contacto de vapores de Al_2O_3 de composición no estequiométrica con carbón; resultando la formación de Al_4C_3. La velocidad de evaporación de Al_2O_3 aumentó con la disminución de la distancia entre los reactantes. La formación de oxicarburos durante el calentamiento de la mezcla entre el óxido de aluminio y carbón, es debida a las reacciones secundarias entre Al_4C_3 y Al_2O_3 gaseoso.

131743e. Mejoramiento de electrografito en polvo. Schneider, J. (Ringsdorff-Werke G.m.b.H., Bonn/Bad Godesberg,Ger.). Report (1977), BMFT-FB-K-77-II, 16pp. (Ger). Avail. INIS. From INIS Atomindex (1978) 9(II), Abstr. N. 375937. La temperatura de grafitación de carbón, puede ser reducida 500 ° K, usando 0.5% de Al_4C_3 como catalizador.

133230j. Como se desulfuriza el hierro en las fundidoras occidentales. Bissig, John C. (USA). Foundry Manage, Technol. (1977), 105 (5), 92, 95 (Eng). El proceso de desulfurización para la producción de fierro colado dúctil, de mejor calidad, se lleva a cabo adicionando

CaC_2 como agente desulfurizante. Los mejores resultados se obtuvieron cuando el CaC_2 es dirigido al área del fundido donde ocurre la mejor agitación. Basado sobre unas 5 ton/h de hierro, con una velocidad de fundido de 2.5 lb/min o 1.66 lb/min, la cantidad de carburo de calcio utilizada fué de 1.5 a 1.0%. Se describe el diseño del sistema.

133409z. Formación de carburos de Mg y Ce en hierro colado de alta resistencia. Smolyakova, T.M.; Mozharov, M.V. (Khar'k. Avtomobil. Dorozhn. Inst., Kharkov, USSR). Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metall., (1978), (6), 134-6 (Russ). Fué mostrada la probabilidad termodinámica para la formación de carburos de Mg y Ce a temperaturas de hierro colado por inoculación y solidificación. La existencia de estos carburos fué detectada por difracción de rayos X y otros métodos de análisis.

CONCLUSIONES

El interés de estos compuestos va en aumento y como se puede observar, los más importantes actualmente tienen gran cantidad de aplicaciones. Aunque estos compuestos se conocen desde finales del siglo pasado, aún falta mucho por investigar.

Actualmente, gracias a nuevas técnicas de análisis y con ayuda del equipo más moderno, ha sido posible ir conociendo más sus propiedades, para de esta forma encontrar nuevas aplicaciones.

Gracias a que estos carburos presentan la misma composición y algunas de sus propiedades son comunes, es posible analizarlos por el mismo procedimiento, lo que es una gran ventaja para su estudio. Es por esto, que se ejemplificó con el análisis del carburo de calcio.

Debido a que no fué posible obtener las especificaciones comerciales que rigen la venta de carburo de calcio en nuestro país, se presentan las especificaciones que rigen en E.U., que posiblemente sean las mismas para el mercado nacional.

La revisión bibliográfica nos muestra la gran cantidad de aplicaciones que tienen algunos de estos compuestos, y además nos permite asegurar que en un tiempo no muy lejano, cuando el petróleo se agote, estos ocuparán un lugar importante dentro de la industria.

VII. BIBLIOGRAFIA

1.- BARNETT, E. de Barry and C.L. Wilson, Inorganic Chemistry, 2nd Ed., Longmans Green and Co. Ed., (1959).

2.- Brady, S.G. Handbook of Materials, 10th Ed., Mc. Graw-Hill-Book Co., Inc., New York, (1971).

3.- BRAVER, G. Química Inorgánica Preparativa, Ed. Reverte, S.A., Barcelona, (1958).

4.- CHRETIEN, R. Kohlmuller, P. et A.P. Rollet, Nouveau Traite de Chimie Minerale, Premier Facicule., Masson et C^{ie} Ed., Paris, (1966).

5.- COTTON, F.A. and G. Wilkinson, Advanced Inorganoc Chemistry, 3rd Ed., Interscience Publishers John Wiley and Sons., New York, (1978).

6.- DEE, S. and S.L. Ettre, (Ed)
Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis,
Vol. 4, 7, 8. Interscience Publishers.,
John Wiley and Sons.,
New York, (1974).

7.- EMELEUS, H.J. International Review of
Science Inorganic Chemistry, Vol. 7,
Lantanides and Actinides, Butterworths
Baltimore, (1975).

8.- EMELEUS, H. J. and J. S. Anderson,
Aspectos Modernos de la Química Inorgánica,
Manuel Marín y Cía. Ed.,
Barcelona, (2956).

9.- GUERSEY, E. W. and M.S. Sherman,
J. Amer. Chem. Soc., 48, 141-6, (1926).

10.- HESLOP, R.B. and P.L. Robinson,
Advanced Inorganic Chemistry, 3rd. Ed.,
Elsevier Publishing Co.,
Amsterdam, (1967).

11.- HUCKEL, W., Química Estructural Inorgánica, Vol. I, II, Ed. Reverte, S.A., Barcelona, (1958).

12.- KIRK-OTHMER (Ed). Encyclopedia of Chemical, Technology, 2nd. Ed., Vol. 2, 3, 4, 8, 9, John Wiley and Sons., New York, (1966).

13.- MELLOR, J.M. , A Comprensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. II, III, V. Ed. Longmans, Green and Co., London, (1956).

14.- Moeller, T., Inorganic Chemistry and Advanced Textbook, John Wiley and Sons., Inc. London, (1955).

15.- REMY, M. Teastrise on Inorganic Chemistry, Vol. I, Introduction and main group of the periodic table, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, (1956).

16.- RODD, E. H. (Ed.) Chemistry of Carbon Compounds, A modern comprehensive treatise, Vol. I, Part A, General Introduction and Aliphatics Compounds, Elsevier Publishing, Co. Amsterdam, (1951).

17.- RUEGGERBERG, W. H. J., Amer. Chem. Soc., 65, 602-7, (1943).

18.- SIDWICK, N. V., The Chemical Elements and Their Compounds, Vol. I, Oxford at the clarendon press, London, (1952).

19.- THORNE, P. C. and E. R. Roberts, Inorganic Chemistry, 6th Ed. Olivier and Boyd LTD., Interscience Publishers Inc., New York, (1954).

20.- WEAST, C. R. (Ed.)., Handbook of Chemistry and Physics, 50th Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, (1969-1970).