

Los índices de refracción son:

$n_{\alpha} = 1,58_4$ ;  $n_{\beta} = 1,65_6$ ;  $n_{\gamma} = 1,68_0$ ;  $n_{\gamma'} = 1,66_9$ ;  $-2V = 66,5^{\circ}$

La dispersión de los ejes ópticos es rómbica  $r > v$  en el plano óptico.

$X||c$ ;  $Y||a$ ;  $Z||b$ .

(Recibido: Febrero 1961).

### 3 N° 19 - Preparación de algunos compuestos tiazólicos.

C. Scherschener.

Trabajo realizado en calidad de becario del Instituto de Química, bajo la dirección del Prof. Dr. Otto González Correa.

Se describe la preparación de los siguientes compuestos no citados hasta ahora en la literatura química:

**Ester metílico del ácido tiomalonamínico (I)**, por reacción entre cinacetato de metilo y ácido sulfhídrico;

**Bromohidrato de alfa—(4—fenil—tiazol—2—) acetato de metilo (II)**, por condensación de I con omega—acetofenona;

**Alfa—(4—fenil—tiazol—2—) acetato de metilo (III)**, por desplazamiento de la base de II por agua (hidrólisis de la sal) y extracción con éter;

**Acido alfa—(4—fenil—tiazol—2) acético (IV)**, por hidrólisis alcalina de III.

Por decarboxilación de IV se obtuvo el 2—metil—4—feniltiazol, compuesto conocido, lo que permitió confirmar las estructuras atribuidas a los compuestos intermedios.

(Trabajo leído en las Sesiones Uruguayas de Química, Montevideo, 1954).

(Recibido: Marzo 1961).

## SECCION D) FISICOQUIMICA.

### 1 N° 20 - La cinética de la descomposición térmica del carbonato de plomo.

#### 1. Carbonato de plomo neutro precipitado.

A. Alvarez, D. Pellegrino, R. Sánchez.

#### Preparación del carbonato.

El carbonato de plomo precipitado se prepara según técnica de Calvet.

El producto obtenido fue ensayado determinando el Pb: a) como sulfato (Scott: Standard Methods of Chemical Analysis) y b) como óxido (balanza térmica); El  $CO_2$  por descomposición térmica y absorción en NaOH (ponderalmente). El análisis dió el

siguiente resultado PbO 83.46; CO<sub>2</sub> 15,8 y H<sub>2</sub>O 0.8 %, lo que corresponde a un carbonato neutro.

Las gráficas de la balanza térmica corresponden a un carbonato que Centnerswer, C. Talk y Aerbuch caracterizan como amorfo.

(Über die Dissociation des Bleikarbonats, Z. Phys. Chem. 115 29-53, 1925).

Descomposición isoterma en el vacío.

Se utiliza balanza descrita por S. J. Gregg (An electrical sorption balance, J. Chem. Soc., 2 561, 1946). Para temperaturas superiores a 260° C. se utiliza técnica similar a la usada por S. J. Gregg y R. I. Razouk (The kinetics of thermal decomposition of magnesium hydroxide, J. Chem. Soc., 5 36-44, 1949).

A temperaturas inferiores a 260° se utiliza la técnica utilizada por Britton y Gregg (The calcination of dolomite I The kinetics of the thermal decomposition of calcite and magnesite. Trans. Far. Soc. 48 63-9, 1952).

Se determina el orden de la reacción 2/3 entre 0.1 y 0.65 de la descomposición.

El valor de  $\Delta H$  calculado mediante la ley de Arrhenius da 11,7 . 10<sup>3</sup> cal. mol<sup>-1</sup> (valores de la literatura alrededor de 19 cal. mol<sup>-1</sup>) apartamiento del orden del que determina S. J. Gregg y R. I. Razouk en la descomposición del hidróxido de magnesio (obra citada).

La reacción se comporta como anormal de acuerdo a la ecuación de Polanyi Wigner.

Reversibilidad.

Se estudia la reversibilidad de la reacción admitiendo en la balanza, una vez realizada la descomposición, CO<sub>2</sub> seco a 750 mm. de Hg. de presión y 210° C. Se observa que en general la readsorción es mayor cuanto menor es la temperatura de descomposición. 300°C (69 m.) 19.2 % / 298° C (69 m.) 20.5 % / 272° C (143 m.) 15.8 % / 253° C (140 m.) 32.4 % / 244° C (230 m.) 30.6 %.

Poder catalítico de los productos de descomposición.

El carbonato de plomo se descomponía a las temperaturas (t) y en los tiempos (T) de calentamiento indicados abajo, dentro de una ampolla de vidrio de fondo débil (en las experiencias N° 1 a 5, en vacío; en la N° 6, al aire).

En las experiencias 1, 2 y 3 se cierra la ampolla a la lámpara en vacío; en la 4 y 5 la muestra se pone en presencia de aire antes de estudiar la velocidad de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para estudiar esta velocidad se rompe la ampolla en el seno del líquido ( $H_2O_2$ ) y se standardiza la velocidad de agitación. Valores determinados:

Muestra	Poder catalítico *	Condiciones de descomposición:		
			T-horas	t°C
Nº 1	4	Desc. a vacío	6 h.	220° Guardado a vacío
Nº 2	2.2	" " "	1 h.	270° " " "
Nº 3	2.0	" " "	2 h.	270° " " "
Nº 4	0,195	" " "		272° aire
Nº 5	0,16	" " "		272° "
Nº 6	0,068	" en aire	hasta	330°

(\*) El Poder catalítico se da en valores relativos porque se utilizó agua oxigenada no pura. Se determinaron c.c.  $O_2$ /seg.).

(Recibido: Marzo 1961)

## 2 Nº 21 - El efecto de la molienda sobre el hidróxido de magnesio precipitado.

S. J. Gregg y J. P. Sáenz (\*).

The University of Exeter. Washington. Singer Laboratories. England.

El  $Mg(OH)_2$  fue molido hasta 733 horas en un molino a bolas de vibración. Se dan detalles sobre la preparación y molienda del  $Mg(OH)_2$  también detalles y resultados de la medida de área superficial (B.E.T.) por adsorción de nitrógeno, análisis termogravimétrico y estudio por rayos X de varias muestras.

Con tiempos crecientes de molienda se observa: disminución del tamaño de partícula de los cristales acompañado de un aumento de la probabilidad de desorden en las pilas de cristales y un aumento de la cantidad de agua adsorbida. Se dan los resultados obtenidos y su discusión.

(\*) Dirección actual: Facultad de Química. Montevideo, Uruguay.

(Leído en parte por S. J. Gregg en la 19ª Hauptversammlung der Kolloidgeellschaft 1959, formando parte de "The preparation of highly dispersed solids" publicado en Kolloid Zeitschrift Bd 169 Hft. 1-2, S 5-11, 1960).

(Recibido: Marzo 1961)

## 3 Nº 22 - El efecto de la molienda sobre el hidróxido de magnesio precipitado. Parte II. Estudio roentgenográfico.

J. P. Sáenz.

Chemistry Department of the University of Exeter. England. Dirección actual: Facultad de Química. Montevideo, Uruguay.