

75/B
Marzo de 1934

ANNALES

DE LA

ASOCIACIÓN DE QUÍMICA Y FARMACIA
DEL URUGUAY

SUMARIO

	<u>Págs.</u>
PEDRO PELUFFO: La investigación del ácido cianhídrico en Toxicología	3
ERNESTO R. JULIÁ: Sobre « Anticuerpos »	27
LUIS ALBERTO BRAVO: Estudio del sistema ácido fluorhídrico-tetracloruro de silicio.	74
IX Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada.	99
IX Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada y XI Conferencia de la Unión Internacional de Química.	100
Revistas científicas que se reciben en la Asociación	103
Libros adquiridos por la Asociación	105
Revista de revistas.	106
Office International de Chimie	111

Toda la correspondencia debe ser dirigida a la Asociación de Química y Farmacia del Uruguay, calle Ejido, 1589.— Montevideo.

MONTEVIDEO

Imprenta Artística, de Dornaleche Hnos.
Calle Cerro Largo, 783-785

1934

Estudio del sistema ácido fluorhídrico-tetracloruro de silicio

Por el doctor LUIS ALBERTO BRAVO

Zusammenfassung

Wir haben die Untersuchung des Systems HF - SiCl₄ unter niedrigen Temperaturen ausgeführt.

Die Untersuchung dieses Systems wurde in der Konzentration 47,5 % von HF unterbrochen, weil von diesem Punkt aus die experimentellen Schwierigkeiten wuchsen, während die Konzentration in SiCl₄ grösser wurde.

Von der letzten Kurve leiten wir das Vorhandensein von zwei Zusammensetzungen mit den Formeln, HF - SiCl₄ und 4HF - SiCl₄ ab; die wir in der Zona der niedrigen Temperaturen erzielt haben.

In der Festlegung der Kältekurven der reinen Substanzen haben wir gesehen, dass die zu SiCl₄ gehörige die charakteristischen Eigenschaften der Kältekurven der Körper mit alotropischen Verschiedenheiten aufweist.

Wir haben unsere Untersuchungen in diesem Sinne nicht weiter ausgedehnt.

Introducción

Se conoce perfectamente la existencia de un compuesto de fórmula H₂SiF₆ y aun cuando todas las tentativas hechas para obtener el Anhidrido de este ácido, sea por concentración de su solución acuosa o por la unión directa del hidruro de fluor y el tetrafluoruro de silicio han resultado infructuosas, sabemos que dicho ácido existe en solución y podemos además obtener fácilmente sus sales.

En todas estas sales del ácido hexafluosilícico el silicio es el átomo central y se halla rodeado de seis átomos de fluor.

De acuerdo con Werner decimos que en este caso el número de coordinación del silicio es igual a seis. En base

a esta hipótesis nosotros habíamos pensado que podíamos sustituir los átomos de fluor que rodean al átomo de silicio, por átomos de cloro, y obtener así el ácido hexacloro silícico o algunas de sus sales. Para ello pensamos partir del SiCl_4 y del ácido clorhídrico o de sus sales. Sin embargo, hubimos de renunciar casi de inmediato a esta primera idea, pues ya R. Schwarz y G. Meyer (Chem Zentr. 23, pág. 2592, A. 1927), (Z. anorg. allgem., tomo 66, págs. 190-212, A. 1927), (C. A., tomo 22, pág. 739, A. 1928) habían intentado, mediante un eudiómetro de tensión de Hüttin que permitía la aplicación de supertensiones hasta tres atmósferas, comprobar cuáles de los cloruros de Si, Ti, Sn, Fe, Cr, Al, formaban cloroácidos. Llegaron a la conclusión, por otra parte ya conocida, de que todos los cloroácidos contienen agua de cristalización. En el caso de que el cloruro ensayado no absorba ácido clorhídrico, **como sucede** en los cloruros anhidros, no puede haber formación de cloroácidos. De esta manera, cuando un cloruro no forma hidratos o se hidroliza en solución acuosa, no se podrá obtener el cloroácido correspondiente. Por este motivo, no pueden existir el ácido silícico hexaclorado, ni el ácido hexaclorotitánico. Los ensayos hechos tratando de hacer absorber ácido clorhídrico seco al cloruro de silicio dieron resultados bastante dudosos. (Loc. cit. C. A., pág. 739, tomo 22, A. 1928).

Las mismas ideas que nosotros aducimos anteriormente dieron tema a Hildebrand, H. B. Merrill y J. Simons para una interesante tentativa de preparar el ácido fluorcarbónico o algunas de sus sales. En efecto, en vez de cambiar los átomos de fluor por átomos de cloro, trataron de que el silicio fuera sustituido por el elemento carbono y sintetizar así el compuesto de fórmula $\text{C.F}_6\text{H}_2$.

En la memoria publicada en el J. Am. Chem. Soc., t. 46, pág. 2225, A. 1924, dan cuenta del análisis de probabilidades de la formación de dicho compuesto. Hacen notar que los complejos halogenados son más estables cuanto más positivo es el metal ionizado. De aquí que el cesio, siendo el elemento positivo por excelencia, es el más favorable. El fluor, por otra parte, da compuestos más estables que el cloro; pues tenemos fluosilicatos y no clorosilicatos. De aquí parece anticiparse que de descubrirse un compuesto en el que el carbono tenga un número de coordinación igual

a seis, éste será el fluocarbonato de cesio, tal como lo llamó Hildebrand.

La preparación de este compuesto fué intentada suponiendo que el tetrafluoruro de carbono actuaba sobre el fluoruro de Cesio a diferentes temperaturas. Los detalles del método operatorio se hallan en la memoria antes citada. Se obtuvieron resultados negativos y lo mismo aconteció cuando se usó el fluoruro de bario. Otra tentativa se hizo con el ácido fluorhídrico y el tetrafluoruro de carbono, que presentan tendencia a reaccionar. El análisis de las curvas de temperatura de las mezclas de los dos líquidos mostró fallas en los puntos de ebullición de cada uno. Nosotros constatamos que de acuerdo al cálculo de energía libre hecho por Kossel (Ann. Physik, t. 49, pág. 268, A. 1916), debería formarse el compuesto $\text{H}_2\text{C F}_6$.

En efecto, si tenemos la fórmula de la energía libre $W = n_1 P (n - n_1 S_p) \frac{e^2}{r} = m \frac{e^2}{r}$, en donde W representa la energía libre que se pone de manifiesto al traer un ión fluor infinitamente alejado del ión carbono hasta contacto con éste; n_1 la valencia de los iones representados por P ; S_p la constante de dislocación que es igual a la relación existente entre $\frac{e^2}{r^2}$ que representa la fuerza atractiva a que se halla sometido un ión y $\frac{e^2}{4r^2}$ que es la representación de la fuerza repulsiva; n representa la valencia del catión central. La deducción de esta fórmula se puede hallar en el Bull. Soc. Chim., t. 47, pág. 1333, A. 1930. Si, por ejemplo, n_1 es igual a 1 y n es igual a 4 para los diversos valores de P , se tienen los siguientes valores de m :

$P =$	4	5	6	7	8
$m =$	12.32	13.12	14.04	11.90	12.04

Es el valor P igual 6 que debe dar los compuestos más estables. En efecto, es lo que da la experiencia para el platino o el silicio en los compuestos PtCl_4 y SiF_4 , a quienes corresponden los iones complejos PtCl_6^- y SiF_6^- perfectamente estables. En cambio, al CF_4 debía corresponder el ión CE_6 , lo que, como hemos visto, no sucede. Ésta es una

falla de la teoría de Kossel que Magnus (Z. anorg. Chem., t. 124, pág. 289, A. 1922) ha buscado de salvar introduciendo en ella la noción del impedimento energético.

Si tenemos, por ejemplo, un ión carbono C^{++++} rodeado por seis iones F^{-} , dos casos pueden presentar según que la relación R_F/R_C de los radios de los iones sea muy pequeña o sea demasiado elevada. En el primer caso, los seis iones F^{-} están en contacto con el ión carbono y el cálculo hecho anteriormente es aplicable. En el segundo caso, se concibe que creciendo la relación antes enumerada, llegará un momento en que los iones F^{-} que estaban en contacto con el ión carbono, lleguen a encontrarse dos a dos.

Si a partir de aquí la relación R_F/R_C continúa creciendo, los iones fluor se tocarán mutuamente sin estar en contacto con el ión carbono, que de alguna manera flotaría en medio de los iones fluor. El procedimiento de cálculo indicado no servirá sino cuando la distancia de los centros de los iones carbono y los iones fluor sea superior a $R_F + R_C$; entonces todo pasará como si el ión carbono hubiese aumentado de radio. Se ve claramente que en estas condiciones, el radio aparente del carbono será tanto más grande cuanto mayor sea el número de iones fijado sobre él por coordinación. La energía de formación de un ión $[CF_n]$ variará, no sólo de acuerdo a la variabilidad del número n , sino también de acuerdo a cómo varía la distancia carbono fluor, correspondiendo a esta variación en aumento, una disminución en la energía libre del ión CF_6 siendo así inferior a la de la molécula neutra y debido a ello no puede existir.

Para someter su teoría a la experiencia, Magnus tuvo que determinar los radios de los iones y para ello se sirvió del modelo atómico de Bohr-Sommerfeld. Por aplicación de la teoría de los cuanta, calculó el radio de las diferentes órbitas electrónicas posibles en un átomo. Magnus supone en un primer tanteo que el radio del átomo es igual al radio de la órbita más exterior (Physik-Zeit, t. 23, p. 241, A. 1922). Para los iones del tipo del helio que no tienen sino dos electrones, este radio es muy pequeño, y Magnus lo considera como un punto; tal es el caso del carbono.

Al contrario, los iones del tipo del neón tienen diez electrones y un radio enormemente mayor, siendo este radio tanto más grande cuanto más grande es la carga del núcleo,

es decir, el número atómico es más fuerte, o mejor dicho, mayor; tal es el caso del fluor.

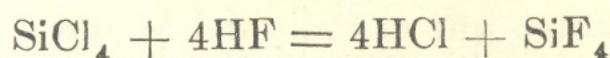
Mientras que $\frac{R_C}{R_F}$ es igual a 0, tenemos que $\frac{R_{Si}}{R_F}$ es igual a 0,47. Se encuentran de acuerdo a estos valores para la energía de formación de los compuestos del carbono y del silicio los valores siguientes:

P	4	5	6	7	8
C _m	10,01	7,69	9,90	5,17	7,05
Si _m	8,38	7,69	9,52	5,17	7,05

Estos cálculos concuerdan con la experiencia que ha establecido que el CF₄ es el compuesto más estable en el caso del carbono y que el SiF₆⁻ lo es en el caso del silicio. Como se puede ver, debido a estas razones fallaron las experiencias de Hildebrand y sus colaboradores. (Loc. cit., pág. 2).

Tuvimos entonces la idea de estudiar las combinaciones posibles entre el Cl₄Si y el HF. En un principio debimos de renunciar a buscar un disolvente orgánico para el cloruro de silicio; pues este cuerpo reacciona, como lo pudimos comprobar, con los disolventes más conocidos, tales como el alcohol, cloroformo, éter, anilina, etc., formando compuestos perfectamente definidos y estudiados.

Por otra parte, sabíamos que cuando los dos cuerpos cloruro de silicio y ácido fluorhídrico se hallen gasificados y a temperatura elevada, se produce una doble descomposición que se puede representar por la siguiente ecuación:



Vant'Hoff sostenía que todas o casi todas las reacciones que a temperatura elevada eran del tipo anterior, podían formar compuestos intermedios cuya existencia podía ser revelada mediante métodos de análisis especiales. En su libro *Ansichten über organischen Chemie*, t. 1, págs. 225-244, sienta

estos principios que luego encuentran en Michael un defensor decidido. Michael publica una serie de artículos en que resume sus experiencias concluyentes (J. Prakt. Chem., t. 37, pág 523, A. 1888).

En el J. Chim. Phys., t. 8, pág. 125, A. 1910, encontramos un interesante artículo sobre el estudio de la formación de la acetanilida. El método empleado es el análisis térmico que nosotros adoptamos luego para el estudio de nuestro sistema $\text{HF} - \text{SiCl}_4$.

El análisis térmico

No vamos a establecer aquí los principios del análisis térmico, que se pueden encontrar en los tratados especiales que cito al finalizar este capítulo. A sus aplicaciones en el estudio de las combinaciones intermetálicas, y a los sistemas en general, se agregan los éxitos obtenidos en la búsqueda de los compuestos intermediarios de algunas reacciones de sustitución. La hipótesis de la formación de un producto intermediario de adición en todas las reacciones de sustitución, no ha prevalecido en la ciencia, debido a que este producto de adición no ha sido sino rara vez aislado. Guye y Wroczinski dicen (J. Chim, Phys., t. 8, pág. 573, A. 1910) que el análisis térmico constituye un método eminentemente apropiado para esta clase de investigaciones y dan una lista de trabajos desde el año 1896 hasta 1909, en los cuales ha sido empleado el análisis térmico.

Teniendo en cuenta que el empleo del aire líquido permite recorrer una vasta zona en el dominio de las bajas temperaturas, el análisis térmico se presenta como un método ideal de investigación.

El análisis térmico y el sistema $\text{Cl}_4\text{Si} - \text{HF}$

Veamos ahora cuáles son las probabilidades de que la aplicación de este método al sistema $\text{Cl}_4\text{Si} - \text{HF}$ sea exitosa.

En primer lugar, existen probabilidades de que en virtud de los cálculos de Kossel pueda sintetizarse un compuesto de fórmula: $\text{SiCl}_4\text{H}_2\text{F}_2$. Esto también es posible si consideramos que la reacción de doble descomposición ya enunciada entre el cloruro de silicio y el ácido fluorhídrico

(pág. 5), se realiza a baja temperatura, de manera de formar un compuesto de adición. Podrían entonces existir dos compuestos: uno con cuatro moléculas de ácido fluorhídrico, que tendría la fórmula 4HFSiCl_4 , otro con 2HFSiCl_4 en el caso de que sólo dos moléculas se adicionaran a baja temperatura. Nos queda todavía una última manera de prever los acontecimientos y es la que se deduce de la polimerización del ácido fluorhídrico.

En efecto, ya desde 1894, Moissan y Metzner iniciaron el estudio de los hidratos del ácido fluorhídrico (*Compte rendu*, pág. 682, A. 1894), y llegaron a la conclusión de que se formaba un hidrato de fórmula $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Esto no permitió, sin embargo, suponer que el ácido fluorhídrico se hallaba polimerizado; pero el estudio del sistema agua - ácido fluorhídrico realizado por J. H. Cady y J. H. Hildebrand, en el laboratorio de la Universidad de California, parece corroborar tal hipótesis.

Cady y Hildebrand (*J. Am. Chem. Soc.*, t. 52, pág. 3843, A. 1930) consideran que algunos de los hidratos por ellos descubiertos, pueden ser interpretados como resultado de la sustitución parcial del agua en el polímero $(\text{HF})_6$, del cual Hildebrand y Simons (*J. Am. Chem. Soc.*, t. 46, pág. 2183, A. 1924) sientan su explicación por las densidades de vapor del ácido fluorhídrico en una variación considerable de presión y temperatura. A pesar de que hay excelente concordancia entre la suposición y los datos experimentales, es posible que la asociación actual encierre un mayor número de especies moleculares, una de las cuales puede ser $(\text{HF})_4$ que ha sido propuesta por Berliner y Hann (*J. Phys. Chem.*, t. 32, págs. 1142-1162, A. 1928). Berliner y Hann han realizado un estudio sobre las aminas y sus fluoruros y señalan para estos compuestos la fórmula general B_4HF , en la que B representa la fórmula de la base. Otros compuestos como KH_3HF y $\text{MgF}_2 \cdot 2\text{NaF}$, son considerados como derivados de un ácido hipotético H_4F_4 .

En el estudio del sistema $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, hecho por Hildebrand y Cady, tres distintos compuestos de adición están indicados en la curva: $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF})$, $(2\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O})$ y $(\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HF})$.

Estos resultados parecen concordar, según lo manifiestan sus autores, con la idea de que el ácido fluorhídrico tiende a asumir una polimerización compleja.

En virtud de estos razonamientos, nosotros esperamos que el estudio del sistema $\text{HF} - \text{SiCl}_4$ dé resultados semejantes o por lo menos sea susceptible de ser estudiado.

Análisis térmico

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- 1) *J. W. Gibbs*: «Uber das Gleichgewicht heterogener Stoffe» (1876 y 1878).
- 2) *W. Bakhuis Roozboom*: «Die Heterogenen Gleichgewichte» (1901). «Die Phasenlehre»: 1. «System aus einer Komponente»; 2 «Aus Zwei Komponenten» (1904); «Systeme mitzwei flüssigen Phasen» (1918).
- 3) *G. Tamman*: «Lehrbuch der Heterogenen Gleichgewichte» (1924).
- 4) *A. Findlay*: «Einführung in die Phaselehre». 2. «Aufl. Leipzig. J. A. Barth (1925).
- 5) *G. Tamman*: «Lehrbuch der Metallographie». 3. Aufl. Hamburg u. Leipzig (1923).
- 6) *R. Ruer*: «Metallographie in elementaren Darstellung». 2. Aufl. Hamburg u. Leipzig (1922).
- 7) *G. H. Desh*: «Metallography». London Logman (1922).
- 8) *W. Guerfler*: «Metallograpie» (1926). Berlín.
- 9) *Lana Sarrate*: «Metalografía». Barcelona y Madrid (1926).
- 10) *A. Findlay*: «The Phase Rule and his applications». London (1904).
- 11) *Eucken*: «Grundriss der Physikalischen Chemie». Leipzig (1924).
- 12) *Rengade*: «L'Analyse thermique». París (1908).
- 13) *Karl Jellineck*: «Lehrbuch der Physikalischen Chemie» (1928).
- 14) *Post y Neumann*: «Traité d'analyse chimique», t. 4, págs. 879 (1906). París 1911).

Teoría de Kossel-Magnus

(TRABAJOS AFINES CONSULTADOS)

- 1) *Rutherford y Borh Phil*: «Mag.», t. 26, págs. 476-857 (1913).
- 2) *Kossel*: «Am. Physik», t. 49, págs. 229-362 (1916).
- 3) *Abegg Z.*: «Anorg. Chem.», t. 50, pág. 309 (1906).
- 4) *Abegg y Boländer Z.*: «Anorg Chem.», t. 20, pág. 353 (1899).
- 5) *Abegg Z.*: «Anorg. Chem.», t. 39, pág. 330 (1904).
- 6) *Bragg Z.*: «Anorg. Chem.», t. 90, pág. 153 (1915).

- 7) *Debye y Sherer*: « *Physik Zeit.* », t. 17, pág. 287 (1917). « Poder reflector del fluoruro de litio », t. 18, pág. 291 (1918).
- 8) *Debye y Sherer*: « *Physik. Zeit.* », t. 19, pág. 474 (1918). Fuerzas electrostáticas en el cristal.
- 9) *M. Allard*: « *Bull. Soc. Chim.* », t. 47, pág. 1333 (1930).
- 10) *Magnus*: « *Z. anorg. Chem.* », t. 124, pág. 289 (1922).
- 11) *K. Fajans*: « *Ann. Physik* », pág. 165 (1923).

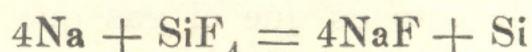
Tetracloruro de silicio

El cloruro de silicio fué descubierto por Berzelius en 1823, cuyos trabajos sobre la composición de este cuerpo fueron resumidos por Weber (*Liebig's Ann. Chem.*, t. 14, pág. 619, A. 1867). Berzelius demostró que el tetracloruro de silicio, más tarde denominado tetraclorosilano, de acuerdo a la nomenclatura propuesta por A. Stock (*Ber.*, t. 49, pág. 111, A. 1916), (t. 51, pág. 989, A. 1918), (t. 54, pág. 142, A. 1921), (t. 56, pág. 1695, A. 1923) se formaba por la unión de los elementos cloro y silicio a temperatura elevada. La reacción se realiza entre doscientos ochenta grados y cuatrocientos ochenta grados, y el aparato debe estar exento de oxígeno, pues en presencia de éste, según Troost y Hautfeuille, se forma dióxido de silicio.

No cualquier clase de silicio puede emplearse en la preparación del tetracloruro. Hempel y Von Hassy encontraron que el silicio que ellos preparaban a partir del sodio y el fluoruro de silicio no servía para la obtención del cloruro. El producto bruto contenía, además del silicio, silicofluoruro de sodio y debía ser previamente purificado por fusión en masa con aluminio y sodio, si quería ser utilizado. El aluminio disuelve por fusión al silicio y lo abandona al estado casi puro, tratando el régulo con ácido clorhídrico diluído.

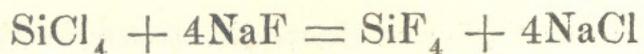
M. H. Slipper y A. F. Holleman (*Rec. trav. chim.*, t. 23, pág. 380, A. 1924) repitieron en los laboratorios de la Universidad de Gronique las experiencias de Hempel y Von Hassy, y encontraron que por una modificación en la preparación, el producto bruto puede ser purificado de tal manera por extracción con agua hirviendo, que sirve para la preparación del tetracloruro. Descubrieron además la causa de que el producto bruto como tal, no diera cloruro de silicio cuando se le trataba con cloro.

Se sabe que el fluoruro de sodio absorbe fácilmente fluoruro de silicio, transformándose en Na_2SiF_6 . Dejando enfriar el aparato que estaba atravesado por una corriente de gas SiF_4 durante dos o tres horas, Hempel y Von Hassy transformaron el fluoruro de sodio que se había formado según la ecuación:



en silicofluoruro de sodio, que se disuelve difícilmente en el agua. Cuando se detiene la corriente de SiF_4 apenas todo el sodio ha sido introducido en el aparato, resulta fácil evitar casi completamente la formación de Na_2SiF_6 . Así, M. Slipper obtiene de cien gramos de sodio doscientos diez y nueve de producto bruto (calculado doscientos trece con seis) y de cincuenta y cinco gramos, ciento diez y nueve gramos (calculado ciento diez y siete gramos). Extrayendo la masa con agua hirviendo y ácido clorhídrico diluido, los 119 grs. se reducen a 20 grs., en tanto que la cantidad teórica es diez y seis con siete (16,7) y así en operaciones ulteriores. Este residuo no es de silicio puro, pues sólo el 40 % se volatiliza y puede ser condensado como tetracloruro. En el tubo de combustión se encuentra una materia grisácea que no se disuelve sino difícilmente en el agua y que se compone principalmente de dióxido de silicio. Este cuerpo toma nacimiento durante el tratamiento con agua; porque cuando se calienta el producto bruto en una corriente de cloro, no queda fuera del cloruro de sodio sino una pequeñísima cantidad de materia insoluble. Se puede presumir que este óxido SiO_2 se ha formado por la acción del agua hirviendo sobre el silicio o sea por la descomposición del SiH_4 ; porque introduciendo el producto bruto en el agua se desprende gas y se percibe olor a SiH_4 .

Este hidruro de silicio resulta de la acción del agua sobre los siliciuros de sodio que se encuentran en la masa. M. Slipper constató, además, que no se forma una traza de cloruro de silicio cuando se trata el producto bruto con cloro. Este producto bruto está compuesto en su mayor parte por $\text{NaF} + \text{Si}$ y hacía sospechar que la causa de este fenómeno observado, debía ser atribuída a la acción del SiCl_4 formado al principio sobre el fluoruro de sodio en la siguiente forma:



En efecto, calentando el fluoruro o el silicofluoruro de sodio en el vapor de cloruro de silicio, la nombrada reacción tiene lugar. Cuando se hace pasar cloro sobre una mezcla calentada de fluoruro de sodio y silicio, la reacción debe ser, pues: $\text{Si} + 4\text{Cl} + 4\text{NaF} = \text{SiF}_4 + 4\text{NaCl}$.

La prueba de esto es que el gas que sale del tubo es SiF_4 y que la materia que queda como residuo final, es sal casi pura. Un método mejor para la preparación del silicio puro parecería ser la descomposición del cloruro de silicio por el sodio; porque entonces no hay que temer las complicaciones que se presentan partiendo del fluoruro. Además, de que esto no nos convenía, pues lo que deseamos preparar es cloruro de silicio, la experiencia no da los resultados esperados. En solución bencénica hirviendo, el sodio no ataca a dicho cloruro, y calentando sodio en vapor de cloruro de silicio, la reacción es violentísima. El producto pardo que resulta se deja, es verdad, librar fácilmente de la sal marina; pero todavía se desprende gas durante el tratamiento con agua, y el producto final deja un residuo al ser tratado por cloro al 30 %, consistente, como antes, en sílice. Aun cuando el tetracloruro debe ser purificado después de obtenido, es conveniente que se le obtenga de primera intención lo más puro posible. Recomendamos el procedimiento de R. A. Kühne, que se halla en el texto de *Prácticas de Química Inorgánica* de Biltz. Con este procedimiento se obtienen resultados sorprendentes después de tratar el producto final con cloro sólo queda un residuo de 3 %. Aún es digno de enumerarse, porque llama poderosamente la atención que M. Slipper no ha podido obtener sulfuro de silicio calentando el silicio preparado por este procedimiento con azufre.

Preparación de SiCl_4

Nosotros lo preparamos por la acción del cloro seco sobre el silicio cristalizado (R. A. Kühne: *Chem., Zentr.*, t. I, pág. 64, A. 1904), a temperatura elevada. El cloruro obtenido dista mucho de ser puro, pues contiene cloro disuelto y además hexaclorodisilano Si_2Cl_6 y octoclorotrisilano Si_3Cl_8 . Para purificarlo lo destilamos repetidas veces en un

aparato completamente seco, pues el cloruro de silicio se hidroliza con facilidad, y luego lo mezclamos con mercurio en un frasco, que cerramos y dejamos durante dos días. Luego separamos el cloruro de silicio por decantación, y lo destilamos repetidas veces, recogiendo el líquido que pasa entre 56 y 59 grados centígrados.

Así se eliminan el Si_2Cl_6 y el Si_3Cl_8 , cuyos puntos de ebullición son 146 y 212 grados centígrados, respectivamente.

Las constantes determinadas por nosotros para el cloruro de silicio obtenido, fueron:

Punto de congelación: -69 grados centígrados.

Punto de ebullición: $56,6$ grados centígrados.

Puntos de congelación dados por las tablas

Landolt y Börnsteins: -69 grados centígrados.

Stock y Somieski: $-68,7$ grados centígrados. (Ber., t. 50, pág. 1754, A. 1917).

Chemical Kalender: -69 grados centígrados (A. 1929).

Puntos de ebullición dados por las tablas

(760) Becker Meyer: $56,5$ (Z. anorg. Chem., t. 43, pág. 251, A. 1905).

(760) Stock y Somieski: $56,8$.

(760) Regnault: $56,81$ (Landolt y Börnsteins).

(760) Thorpe: $57,57$.

El tetracloruro purificado fué guardado en ampollas de vidrio de color, cerradas a la lámpara.

Preparación del HF anhidro

La preparación del ácido fluorhídrico anhidro es una operación que requiere sumo cuidado, pues es muy difícil obtenerlo libre de agua, y además la extrema reactividad del ácido anhidro dificulta la elección del material con que se debe construir el aparato.

Nosotros hemos hallado en la Bibliografía algunos métodos de preparación, que, según sus autores, daban buenos resultados. Uno de los investigadores que más se han preocupado en la cuestión, ha sido Karl Fredeulagen, quien,

junto con Gustavo Candebach (*Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 178, págs. 288-289, A. 1929), emplearon como punto de partida el KHF_2 . Calentándolo observaron que la primera parte de HF es cedida por la sal con el aumento gradual de la temperatura; pero la mayoría del ácido es cedida, según estos autores, a 504 grados centígrados. La presencia del agua en el bifluoruro, es perjudicial y altera, por ende, el curso de la curva de temperatura, siendo solamente alcanzado un valor constante, cuando casi todo el HF se ha desprendido.

En otro artículo posterior (*C. A.*, pág. 2274, A. 1930), los mismos autores advierten que la demasiada rapidez en el calentamiento puede producir un desprendimiento tumultuoso del gas y explosión. Esto puede ser evitado por disminución del calor, luego que el fluoruro neutro comienza a separarse de la sal fundida. Los investigadores en cuestión no dan detalles sobre el aparato empleado.

Ya desde 1836 se sabían algunos detalles de la preparación del ácido fluorhídrico anhidro; pues fué Fremy (*Ann. Chem. Phys. Serie 3*, t. 47, pág. 6, A. 1836) quien primero lo obtuvo partiendo del bifluoruro de potasio.

Como se ve, a través de casi un siglo el método sólo ha sufrido variaciones técnicas; pero el fundamento es siempre el mismo.

Gore lo preparó igualmente en 1869 (*J. Chem. Soc.*, t. 22, pág. 368, A. 1869), y estudió muchas de sus propiedades. Igualmente Thorpe y Hamly (*J. Chem. Soc.*, t. 55, pág. 163, A. 1889), usaron el mismo procedimiento. El investigador norteamericano Joseph Simons (*J. Am. Chem. Soc.*, t. 46, págs. 2179-2183, A. 1924) estudió la preparación del ácido fluorhídrico anhidro, y encontró que todos los procedimientos anteriormente descriptos no daban buenos resultados por sus deficiencias técnicas y observó además que aun cuando se empleara la sal sódica en lugar de la de potasio, como lo recomendaban Argo, Mathers, Huminstons y Anderson (*Trans. Am. Electrochem. Soc.*, t. 35, pág. 335, A. 1919), el resultado no varía, pues es evidente que no existe diferencia entre ambas sales. En la memoria de Simons antes citada, se describe un método que da los mejores resultados y que nosotros hemos adaptado a nuestros medios en la forma más semejante posible. Uno de los inconvenientes con que más se ha tropezado en la preparación del áci-

do fluorhídrico anhidro, fué siempre la obstrucción del tubo de salida por la sal solidificada. Al calentarse la sal ácida, forma espumas que aumentan de volumen y llegan hasta el tubo, obstruyéndolo. A continuación describiremos el aparato construído por nosotros, basado en el modelo empleado por Simons, con el que guarda, sin embargo, diferencias notables. El aparato consta, en primer lugar, de una retorta de cobre, construída especialmente y cuyos cierres son tornillos que pasan a través de cuatro arandelas, ajustando en la rosca de la más inferior. La retorta no se calienta directamente en el fondo, sino que lleva un dispositivo que la rodea en su parte más inferior. Este anillo de calentamiento es una de las partes más importantes del aparato, y nosotros pudimos observar que operando sin él, no sólo los resultados no son satisfactorios, pues el calentamiento no se hace gradual, sino que la retorta queda inservible al cabo de tres o cuatro operaciones. El tubo de salida se dobla en ángulo recto, que es la mejor forma para evitar la obstrucción. Su longitud es de unos cincuenta centímetros por dos centímetros de ancho, y nosotros lo hicimos ajustar herméticamente en un tubo de plomo en forma de U, que va sumergido en una mezcla frigorífica (nieve carbónica y éter o acetona). Una vez introducido el fluoruro ácido de potasio en la retorta y con el aparato en forma, calentamos cuidadosamente, dejando escapar las primeras porciones de ácido, teniendo el tiro de la campana en marcha. Luego colocamos la mezcla frigorífica y regulando la temperatura proseguimos la operación tres o cuatro horas. Los tornillos de la retorta van recubiertos de grafito bien pulverizado, lo que evita en parte el ataque del ácido. Otro detalle que es digno de enumeración, es que la retorta no debe llenarse más de su mitad, pues las espumas que se forman pueden obturar el tubo de salida. El ácido fué purificado por continuas y cuidadosas destilaciones. La constante de ebullición no pudo ser determinada; pero comprobamos que el ácido no contenía agua, pues no conducía la corriente. La pureza fué verificada con la determinación del punto de congelación, coincidiendo nuestros resultados con los datos de Merrill, Hildebrand y Cady, cuyos trabajos son los más modernos (*J. Am. Chem. Soc.*, t. 52, pág. 3843, A. 1930). El ácido anhidro tiene el punto de solidificación a -83 grados centígrados. Es de hacer notar que todos los datos

anteriores son erróneos. Para guardar el ácido utilizamos un recipiente de cobre que parafinamos, cerramos y guardamos en un lugar seco y frío. Pudimos comprobar que los frascos de ebonita del comercio no pueden contener el ácido anhidro, pues se deterioran con facilidad. Otros recipientes han sido recomendados: H. O. Traun (C. A., pág. 4210, A. 1928) utiliza recipientes de un producto de condensación fenol - CH_2O o cubiertos con él, o también otras resinas artificiales mezcladas preferentemente con grafito.

Félix Sauper (C. A., pág. 3779, A. 1929) dice que una cerámica porosa impregnada de parafina es capaz de contener HF.

Nosotros recomendamos los recipientes de cobre parafinado, pues guardan el ácido en excelentes condiciones con sólo cambiar a menudo la parafina.

Análisis térmico del sistema

HF anhidro. — Tetracloruro de silicio

Una vez obtenidas las materias primas en estado de completa pureza, y teniendo en cuenta los argumentos establecidos en la primera parte, nos dispusimos a comenzar el estudio del sistema. Para ello fué necesario que pensáramos acerca del aparato a utilizarse. G. H. Cady y J. Hildebrand (J. Am. Chem. Soc., t. 52, pág. 3843, A. 1930, loc. cit. anteriormente) dan una descripción bastante detallada del aparato por ellos utilizado en el estudio del sistema agua - ácido fluorhídrico. Nosotros no podíamos construir un aparato tan costoso como el de estos investigadores norteamericanos, pero sí uno de material más ordinario, con las mismas características. La mezcla en equilibrio está contenida en un vaso de cobre dorado de ciento cincuenta c. c. de capacidad, que nosotros parafinamos para mayor seguridad. Hildebrand y Cady emplearon un vaso de oro. Este vaso se halla rodeado por otro más grande, sobre el cual se encuentra a su vez encerrado en un vaso de Dewar, de manera de proteger parcialmente el vidrio contra el ataque del vapor de HF. El vaso de Dewar va a su vez colocado dentro de un jarro vacío, y que nosotros rodeamos de franela aisladora, así como todos los contactos vidrio - metal, para evitar se rompiesen con los cambios violentos de tem-

peratura. Las vasijas fueron recubiertas por una chapa de ebonita con orificios adecuados para el agitador de cobre dorado y el par termo-eléctrico, que fué encerrado en un tubo de cobre también dorado. Nuestro par era de hierro-constantano y fué necesario graduarlo cuidadosamente para establecer la curva de temperatura y fuerzas electro-motrices. El procedimiento usado fué el potenciométrico, es decir, por anulación tal como lo describimos más adelante.

Como puntos fijos se tomaron:

Mercurio: Temperatura de solidificación: $-38,89$ grados cent.

Cloroformo: Temperatura de solidificación: $-63,3$ grados cent.

Toluol: Temperatura de solidificación: $-94,5$ grados cent., y temperatura del aire líquido determinada de su densidad $-190,5$ grados centígrados.

En base a las siguientes fuerzas electromotrices determinadas con el potenciómetro de Raps, y aplicando el método de los cuadrados mínimos, se obtuvo para la curva $e = f(t)$ la siguiente expresión:

$$3,5 + 5,24t - 0,074t^2 = e$$

Punto de fusión — Agua de 0 grado a cero = 0.

Punto de fusión — Mercurio de 0 grado a $-3889 = 0,00202$.

Punto de fusión — Cloroformo de 0 grado a $-63,3 = 0,00300$.

Punto de fusión — Toluol de 0 grado a $-94,5 = 0,00421$.

Aire líquido — de 0 grado a $-190,5 = 0,00720$.

En función de los datos obtenidos, hallamos los valores siguientes, con los cuales trazamos la curva:

Temperaturas centígradas	Temperaturas absolutas	Fuerzas electromotrices
0	273	3,5
— 10	263	55,2
— 20	253	105,4
— 30	243	154
— 40	233	201,3
— 50	223	247
— 60	213	291,3
— 70	203	334
— 80	193	375
— 90	183	415,2
— 100	173	453,5
— 110	163	490,3
— 120	153	525,7
— 130	143	559,6
— 140	133	592,1
— 150	123	623
— 160	113	652,5
— 170	103	680,5
— 180	93	706,9
— 190	83	730,8

MÉTODO OPERATORIO

Una vez probado el potenciómetro con el elemento normal y siendo necesaria una resistencia en R de 1740 para llevar a 0 la aguja del galvanómetro, sustituimos el elemento normal por el elemento X; en nuestro caso el par termo-eléctrico hierro - constantano. La técnica a seguirse en cada observación fué simplificada luego de algunos pequeños tropiezos. Como el par era en forma de varilla y con soldadura inferior, fué necesario mantener su parte superior a temperatura constante: la del hielo fundente, lo que conseguimos por medio de un dispositivo

adecuado. El aparato que debía llevar la mezcla a estudiarse fué introducido en una campana de gran tiraje, y una vez puesta la mezcla en el vaso dorado, se introdujeron en él el agitador y el par. Mientras tanto se hacía llegar aire enfriado al aparato, para mantener en él una temperatura uniforme. El aire debe estar exento de humedad y lo suficientemente frío para evitar cualquier elevación de temperatura. El ambiente de la campana también debe estar completamente seco, pues se corre el peligro de que el agua se condense en las paredes interiores del vaso y altere los resultados. Una vez introducidos el HF y el SiCl_4 en las proporciones deseadas, cerramos el aparato con la tapa de ebonita y comenzamos a inyectar lentamente aire líquido en el vaso de Dewar. Al mismo tiempo agitamos lenta, pero enérgicamente. Cuando la temperatura comienza a bajar, lo que notamos por las desviaciones de la aguja del galvanómetro, equilibramos con el potenciómetro, utilizando para ello las escalas necesarias y rápidamente comenzamos a medir el tiempo con un registrador. Como las variaciones de fuerza electromotriz son muy rápidas si el enfriamiento es muy acelerado, hay que evitar que una gran cantidad de aire líquido se acumule en el vaso de Dewar. No es necesario advertir que cuando comenzamos a echar el aire líquido es preciso suspender la corriente aire frío. Cuando el enfriamiento es lento, las observaciones se llevan a cabo con facilidad relativa, pero si se acelera el curso de la operación, se pierde fácilmente el control del potenciómetro; pues casi nunca se alcanza a llevar la aguja del galvanómetro a 0. Nosotros hemos llegado a determinar con gran precisión variaciones de fuerza electromotriz cada seis segundos de tiempo, pero para ello es necesario una práctica potenciométrica intensiva. Como muestra de una observación hecha por nosotros, damos a continuación una de las correspondientes a la composición en peso SiCl_4 igual 42,5—HF igual 10 grs. La observación de la fuerza electromotriz fué comenzada al minuto 6 segundos de puesto en marcha el registrador de tiempo y hallándose el sistema completamente líquido. Tanto las pesadas de HF como las de SiCl_4 , fueron hechas en todos los casos por diferencia.

TIEMPOS	F.E/M.	TIEMPOS	F.E/M.
1'6"	235	5'7"	362
1'35"	260	5'25"	364
1'52"	270	5'40"	367
1'59"	276	6'3"	368
2'07"	280	6'25"	370
2'13"	286	6'44"	371
2'20"	290	7'00"	372
2'30"	297	7'8"	372
2'37"	300	7'18"	372
2'55"	310	7'32"	372
3'8"	319	7'43"	372
3'24"	329	7'56"	373
3'34"	335	8'10"	373
3'50"	339	8'21"	374
3'58"	342	8'42"	376
4'08"	345	8'58"	380
4'16"	348	9'4"	383
4'23"	351	9'26"	386
4'34"	354	10'00"	397
4'53"	359	10'27"	409

Este procedimiento fué seguido por nosotros en todas las observaciones. Cada curva ha sido repetida cinco veces y además se han hecho siempre las observaciones en las curvas de calentamiento correspondiente. Las curvas de enfriamiento realizadas con fuerte agitación para evitar la sobrefusión dan los mejores resultados. Es de hacer notar que nosotros hemos conseguido que todos los paliers que aparecen en las curvas se hicieran sin sobrefusión con una agitación intensa.

Otras observaciones que presentaban más dificultades técnicas que la anterior, tuvieron una duración hasta de una hora, sobre todo cuando fué necesario observar las variaciones al estado sólido. Las traducciones de la fuerza electromotriz en temperatura se hicieron de acuerdo a la escala que construimos a partir de la curva de graduación del par. En un principio, se tomaron los tiempos sobre

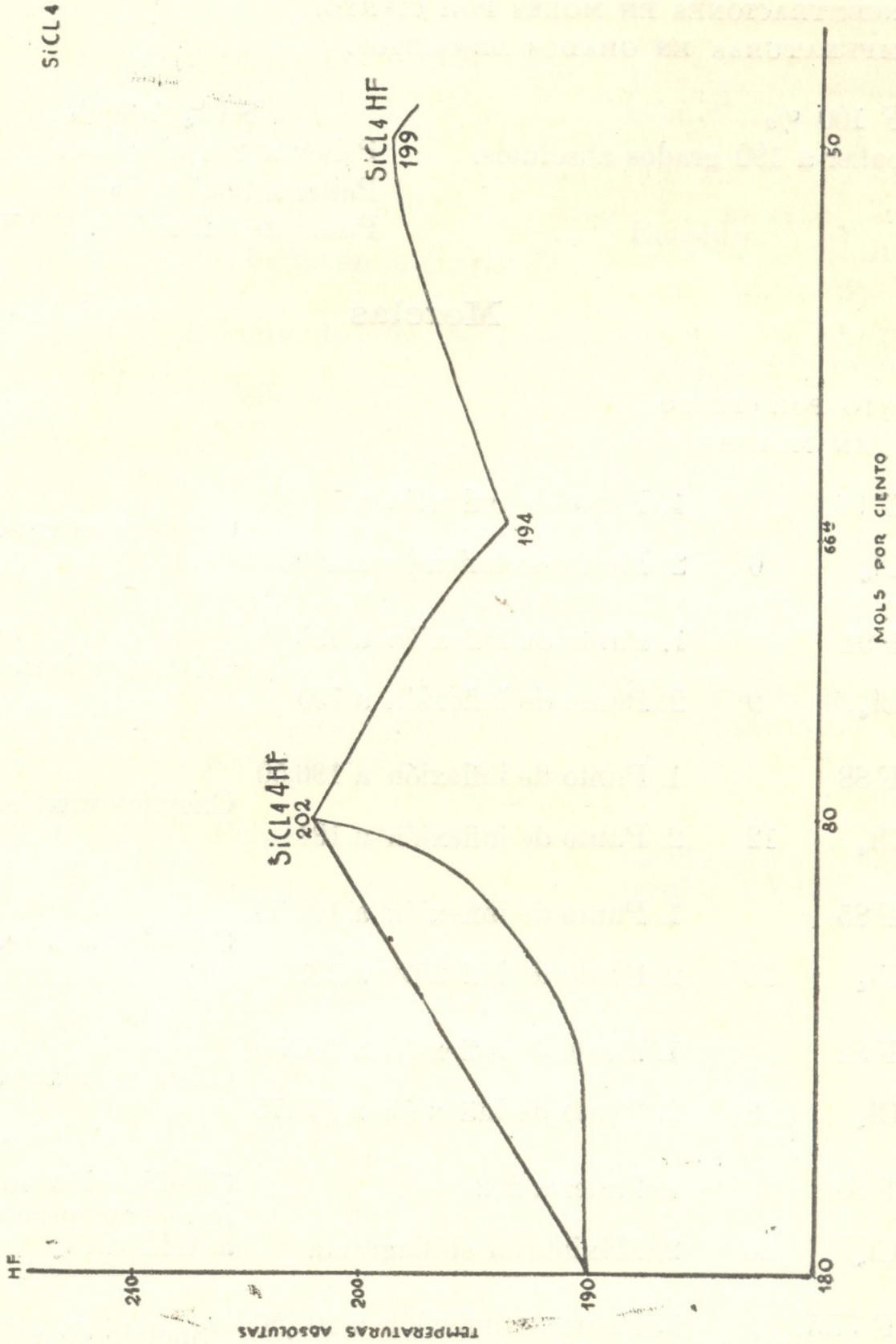
las abscisas y las temperaturas centígradas sobre las ordenadas, para trazar las curvas. Luego, para facilitar la comprensión de los esquemas y no producir confusiones, las temperaturas centígradas fueron sustituidas por las temperaturas absolutas correspondientes. Se hizo el estudio de las curvas de congelación de las sustancias puras en primer lugar, y luego el de las mezclas correspondientes a concentración de 100 % de HF hasta 47,5 %. El estudio del sistema se interrumpió en ese punto, porque las dificultades experimentales fueron acrecentándose a medida que aumentaba la concentración en SiCl_4 .

En efecto, como las concentraciones fueron tomadas en moles por ciento, era necesario tomar una gran cantidad de cloruro de silicio para una pequeña cantidad de HF anhidro. Debido a que no se puede operar con menos de ochenta gramos de mezcla para que los resultados sean correctos, pues en una masa más pequeña la agitación se hace muy difícil y las cantidades de cloruro de silicio que hay que agregar son cada vez mayores, dado que su peso molar 170 es ocho veces y media mayor que el del ácido fluorhídrico igual 20. Sin embargo, creemos que los resultados obtenidos en la parte estudiada del sistema son lo suficientemente interesantes como para dar motivo a una comunicación, máxime cuando se pueden citar en la Bibliografía innumerables ejemplos en los cuales el estudio de los sistemas ha sido limitado, por diferentes causas, en una concentración determinada. Es de hacer notar que la curva del cloruro de silicio presenta además de un palier en su punto de congelación, 204 grados absolutos, otro palier a 194,50 grados absolutos y un punto de inflexión a 157,50.

La forma de la curva de enfriamiento nos revela que al estado sólido existen tres formas alotrópicas: una alfa, entre 204 y 194,50 con un palier bien determinado, debido a su gran calor de transformación; otra forma beta, entre 194,50 y 157,50, cuyo calor de transformación es mucho más pequeño; por último, una tercera forma, gama, por debajo de esa temperatura. Dada la claridad de la curva de enfriamiento y su repetición en la curva de calentamiento, podemos afirmar que la existencia de estas formas alotrópicas del cloruro de silicio es real. Sin embargo, en estos casos, donde es susceptible la aplicación de otro método, no conforman los resultados obtenidos por un solo método.

Nosotros habíamos pensado en el método tensimétrico; pero por falta de tiempo no hemos podido hacer ningún ensayo.

Sin embargo, prometemos que en una próxima comunicación informaremos al respecto. Debido a la existencia de estas transformaciones a tan baja temperatura, fué necesario llevar las mezclas a estudiarse hasta 140 grados absolutos, para estar seguros de que nuestros resultados no resultaban alterados por ellas. La curva HF anhidro no presenta sino un palier bien determinado a la temperatura de 190 grados absolutos, la que corresponde exactamente a su punto de congelación. En el estado sólido, su regularidad se pone de manifiesto por la forma de su curva. Otra cosa digna de hacer notar, es que el sistema se desenvuelve en un dominio de temperaturas bastante próximo, por lo que las dificultades experimentales fueron mayores que en los casos como aquellos del sistema agua - ácido fluorhídrico, que tienen un desarrollo mayor en un dominio mucho más amplio de temperatura. El examen microscópico, que podría facilitar el estudio de la estructura de las mezclas de cristales sólidos, no pudo ser puesto en práctica; pues la misma naturaleza de los componentes del sistema no lo permitía.



Sistema HF—SiCl₄

CONCENTRACIONES EN MOLES POR CIENTO.

TEMPERATURAS EN GRADOS ABSOLUTOS.

HF 100 %

Palier a 190 grados absolutos.

SiCl₄ 100 %

Palier a 204 absolutos.

Palier a 194,50 »

Punto de inflexión a 152,50

Mezclas

TANTO POR CIENTO

EN MOLES

HF 94		1. Punto de inflexión a 193	Cristales mixtos.
SiCl ₄	6	2. Punto de inflexión a 190	
HF 91		1. Punto de inflexión a 195	Cristales mixtos.
SiCl ₄	9	2. Punto de inflexión a 190	
HF 88		1. Punto de inflexión a 196,50	Cristales mixtos.
SiCl ₄	12	2. Punto de inflexión a 191	
HF 85		1. Punto de inflexión a 198,50	Cristales mixtos.
SiCl ₄	15	2. Punto de inflexión a 193	
HF 82		1. Punto de inflexión a 200,50	Cristales mixtos.
SiCl ₄	18	2. Punto de inflexión a 195,75	
HF 80		1. Palier a 202	Combinación intermolecular correspondiente a 4HF.SiCl ₄
SiCl ₄	20	2. Máximo en el diagrama	
HF 77,50		1. Punto de inflexión a 200,50	Principio de solidificación. Eutéctico.
SiCl ₄	22,50	2. Palier a 194,50	
HF 76		1. Punto de inflexión a 199,50	Principio de solidificación. Eutéctico.
SiCl ₄	24	2. Palier a 194,25	

HF 73		1. Punto de inflexión a 198	Principio de solidificación. Eutéctico.
SiCl ₄	27	2. Palier a 194	
HF 70		1. Punto de inflexión a 196	Principio de solidificación. Eutéctico.
SiCl ₄	30	2. Palier a 194	
HF 66,66		1. Palier a 193,75	Eutéctico.
SiCl ₄	33,33	2. Mínimo en la curva	
HF 61		1. Punto de inflexión a 196	Principio de solidificación. Eutéctico.
SiCl ₄	39	2. Palier a 193,25 poco marcado	
HF 57,40		1. Punto de inflexión a 197.	Principio de solidificación. Eutéctico.
SiCl ₄	42,60	2. Palier a 193,50 poco marcado	
HF 55		1. Punto de inflexión a 198	Principio de solidificación. Eutéctico.
SiCl ₄	45	2. Palier a 193,75 poco marcado	
HF 50		1. Palier a 198,75	Combinación intermolecular HF.SiCl ₄
SiCl ₄	50	2. Máximo en la curva	
HF 47,50		Punto de inflexión a 197,50	_____
SiCl ₄	52,50		

Conclusiones

De las experiencias por nosotros efectuadas, y en virtud de la forma de la curva final, se deducen las siguientes conclusiones:

1. Partiendo del HF puro y luego agregando pequeñas cantidades de SiCl₄, aumenta el punto de solidificación del primero, por formarse soluciones sólidas, hasta llegar a la concentración de ochenta por ciento que se halla indicada por un máximo.

2. A partir de ese máximo disminuye el punto de solidificación, teniendo todas las concentraciones vecinas un punto singular y un eutéctico que se produce a sesenta y seis con sesenta y seis por ciento de HF.

3. Desde este punto, que en la curva representa un mínimo, hasta la concentración del 50 % aumenta nuevamente las temperaturas a que se señalan los puntos de inflexión; disminuyendo el tiempo eutéctico hasta hacerse nulo cuando la concentración alcanza al 50 %.

4. En la nombrada concentración la curva vuelve a presentar un máximo, para luego descender en las concentraciones inmediatas.

5. En la parte estudiada del sistema tenemos dos combinaciones intermoleculares, que se pueden representar respectivamente por 4HF SiCl_4 y HF SiCl_4 y un eutéctico en la concentración 66,66 %.

6. La explicación de la formación de estos compuestos ha sido dada en la introducción del trabajo presente.

7. Del estudio de las curvas térmicas del cloruro de silicio, parece deducirse la existencia de tres variedades alotrópicas, cuyas constantes físicas no hemos determinado.
