

CIENCIA

Revista hispano-americana de Ciencias puras y aplicadas

PRODUCTOS LACRIMOGENOS DE APLICACION EN GUERRA QUIMICA

por

FRANCISCO GIRAL

Ex-director del Centro de Estudios y Experiencias de
La Marañosa (Madrid), y de la Fábrica 19 de la Subsecretaría
de Armamentos (Cocentaina, Alicante).

Año I. Número 5.
1º de julio de 1940.
México, D. F.

La Real Sociedad de Londres ha nombrado miembro correspondiente al Prof. Paul Langevin, profesor de Física en el Colegio de Francia y Director de la Escuela de Física y Química de París.

Premio Cameron. — Ha sido concedido por la Univ. de Edinburgo a E. C. Dodds, Prof. de Bioquímica en la Univ. de Londres, por sus trabajos sobre sustancias estrógenas sintéticas. En colaboración con Sir Robert Robinson, Prof. de Química en la Univ. de Oxford, descubrió el *Estilboestrol*, y sus derivados.

JAPON

El Dr. Shichiroku Nomura ha sido nombrado profesor de Fisiología zoológica en la *Tôhoku Imperial University*, cargo vacante por la reciente retirada del Dr. S. Hatai.

A Sir H. Carpenter, Prof. de Metalurgia en la Escuela Real de Minas de Londres, le ha sido concedido por la Sociedad Metalúrgica del Japón el Premio Honda que consta de una copa de oro y 300 libras. Es el primer extranjero que lo recibe.

La décimoquinta reunión general de la *Zoological Society of Japan* se celebró, del 12 al 13 de octubre último, en la *Tokyo Imperial University*, con asistencia de 240 miembros que presentaron 85 comunicaciones.

El Dr. Yô K. Okada ha sido nombrado Profesor en la *Tokyo Imperial University* como jefe del Instituto Zoológico y director de la *Misaki Biological Station*.

NECROLOGIA

Dr. Maynard M. Metcalf, Prof. de Zoología en la Univ. *Johns Hopkins* falleció el 19 de abril, a los 72 años.

Prof. Karl Bosch, Director de los Laboratorios de investigación de la *I. G. Farbenindustrie* en Oppau (Alemania), falleció a la edad de 65 años el 26 de abril. Había recibido el Premio Nobel en 1931. Entre sus numerosos trabajos al frente de empresa química tan potente, destacan los que hizo hacia 1912 para industrializar la síntesis del amoníaco y que durante la guerra de 1914-1918 salvó a Alemania de la penuria en productos nitrogenados (abonos y explosivos), y su gran actividad a partir de 1930

para organizar la fabricación en gran escala de la gasolina sintética (él montó la fábrica de Leuna) que puede resolver a Alemania durante la actual guerra el problema de la falta de combustible líquido.

Dr. Ferdinand Ellerman, Astrónomo del Observatorio *Mount Wilson*, falleció el 20 de marzo, a los 71 años.

Edward Branly, Prof. de Física en el Instituto Católico de París, falleció el 24 de marzo, a los 95 años.

Joshua Rosett, Prof. de Neurología en la Univ. *Columbia*, falleció el 4 de abril, a los 65 años.

E. Maragliano, Prof. de Medicina clínica en la Univ. de Génova, falleció recientemente a la edad de 91 años.

Prof. W. C. Broeger, Rector de la Univ. de Oslo, miembro correspondiente de la Sociedad Geológica de Londres, falleció el 17 de febrero, a los 88 años.

Károly Schaffer, Prof. de Neurología y Psiquiatría en la Univ. de Budapest, falleció recientemente a los 75 años.

Friedrich Emich, Prof. de Química en el Instituto Politécnico de Graz (Austria), falleció el 22 de enero, a los 79 años. Era uno de los más distinguidos discípulos de Pregl (Premio Nobel de Química, 1913) creador del microanálisis químico cuantitativo.

Prof. A. Besredka, Jefe de Laboratorio en el Instituto Pasteur de París, falleció el 27 de febrero, a los 52 años.

Rodolpho von Ihering. — El 15 de septiembre último falleció en São Paulo este distinguido zoólogo brasileño hijo del célebre naturalista Hermann von Ihering, y director del Museo Paulista. Desempeñaba el cargo de jefe de la Sección de Zoología del Instituto Biológico de São Paulo y, actualmente, estaba en comisión, al frente del servicio de Piscicultura del Ministerio de Agricultura del Brasil.

El Dr. Shintarô Hirare, malacólogo de Kyoto (Japón), ha fallecido el 9 de septiembre pasado, a los 55 años. Era autor de un tratado de Conquiología y trabajó en el estudio de las ostras y de los gasterópodos parásitos.

Ciencia aplicada

PRODUCTOS LACRIMOGENOS DE APLICACION EN GUERRA QUIMICA

por

FRANCISCO GIRAL

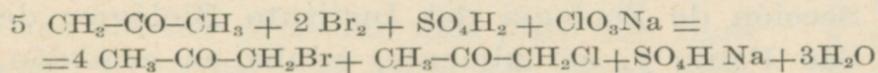
Ex director del Centro de Estudios y Experiencias de La Marañosa (Madrid)
y de la Fábrica 19 de la Subsecretaría de Armamento
(Cocentaina, Alicante).

Las sustancias lacrimógenas de la guerra pasada

Sustancias que provocan la producción abundante de lágrimas, o *lacrimógenos*, son conocidas en gran número desde hace mucho tiempo. De todas ellas, sólo unas pocas, las de acción más intensa, las más estables, las más fáciles y baratas de fabricar, tienen aplicación como agresivos de combate, o para que se entienda más fácilmente, como "gases de guerra".

A todos los lacrimógenos de aplicación práctica es común, como a la inmensa mayoría de los demás agresivos de combate, el ser sustancias orgánicas con uno o varios átomos de halógeno (cloro, bromo o yodo; el fluor es todavía excesivamente caro). En los lacrimógenos, estos átomos de halógeno están unidos a un átomo de carbono portador simultáneamente de otros grupos atómicos (posición α) que hacen que el enlace del halógeno con el carbono sea relativamente débil, o lábil. Estos grupos labilizantes son principalmente grupos carbonilos $>C=O$ (tanto de cetonas, como de ésteres) o radicales aromáticos, especialmente derivados de un núcleo bencénico.

Cetonas halogenadas. — Uno de los primeros lacrimógenos usados fué la *bromo-acetona* $CH_3-CO-CH_2Br$ o *B-Stoff* (sustancia B) de los alemanes. Para obtener únicamente bromoacetona, la mitad del bromo—producto caro y del que en 1914 tenían casi un monopolio los alemanes—se pierde en forma de BrH , del cual se regenera el bromo con ClO_3Na . Se puede conseguir un aprovechamiento total del bromo mediante la reacción (1, pág. 139).



La mezcla resultante de 4 mol. bromoacetona (80 por 100) y 1 mol. cloroacetona (20 por 100) constituye la *Martonita* de los franceses. Aunque la cloroacetona es de acción menos intensa que la bromoacetona, la *Martonita* resulta casi tan activa como ésta, y mucho más barata.

Como la acetona es un producto de gran consumo en guerra, para otros fines, y en cambio

en la industria química alemana quedaban grandes cantidades de metil-etil-cetona sin aprovechamiento, los alemanes introdujeron la *bromo-metil-etil-cetona*, $CH_2-CH_2-CO-CH_2-Br$, o *Bn-Stoff*, que los franceses prepararon también y llamaron *Homomartonita*.

Esteres halogenados. — En todos estos compuestos el grupo labilizante del halógeno es un carbonilo cetónico. Otro tipo de lacrimógenos son los ésteres acéticos halogenados, en que el grupo labilizante es un carbonilo de un grupo éster. Los más activos son el *bromoacetato de etilo*, $Br CH_2-COOC_2H_5$, y el *yodoacetato de etilo*, $I CH_2-COOC_2H_5$, especialmente este último. El éster bromoacético, parece ser que fué empleado por los franceses en 1912 para acciones locales de policía, a propuesta del Laboratorio municipal de París. Al menos, sobre este hecho se basan los alemanes (2, pág. 51) para cargar a los franceses la responsabilidad histórica como iniciadores de la Guerra química, pretendiendo así atenuar la conmoción mundial que produjeron el 22 de abril de 1915 con su ataque masivo de cloro en Ypres.

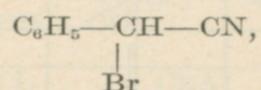
Haluros de aralquilo. — Fuertemente lacrimógenos son también los haluros de aralquilo, es decir, homólogos del benceno (tolueno, xileno) halogenados en la cadena lateral. El simple *bromuro de bencilo*, $C_6H_5-CH_2 Br$, (*Cyclita* de los franceses) fué usado al comienzo de la guerra pasada, pero no mucho, debido a que la materia prima, el tolueno, tiene más valor para la fabricación de explosivos rompedores (trinitrotolueno). En cambio el homólogo superior del tolueno, el xileno, concretamente la mezcla de los tres xilenos isómeros (xileno técnico) por la acción del bromo produce una mezcla de *bromuro de xililo*, $CH_3-C_6H_4-CH_2Br$ y de *bromuro de xilileno*, $Br CH_2-C_6H_4-CH_2 Br$, (que a su vez son mezclas cada uno de ellos, de los tres isómeros de posición correspondientes), que fué el lacrimógeno preferido por los alemanes y usado con el nombre de *T-Stoff*, o *Elder-Gas* de los ingleses (3, tabla anexa).

Cloropicrina. — Muy usada en la guerra pasada como lacrimógeno fué la *cloropicrina*, tricoloronitrometano, Cl_3CNO_2 (*PS* de los ingleses, en mezcla con Cl_4Sn *Aquinita* de los franceses o *mezcla NC* de los ingleses, en mezcla con cloro *Klop* de los alemanes o *estrella amarilla* de los ingleses). Si bien es un lacrimógeno fuerte, a diferencia de estos que no llegan nunca a ser mortales, la cloropicrina tiene propiedades tóxicas que, fisiológicamente la aproximan al grupo de los agresivos sofocantes (verdaderos "gases asfixiantes") como el cloro, el fosgeno, el difosgeno, etc., por lo que no se la suele considerar más que parcialmente entre el grupo de los lacrimógenos.

Los lacrimógenos de la postguerra

Al final de la guerra de 1914-1918 los americanos tenían en plena marcha su arsenal de Edgewood, concebido sobre la idea de ser simultáneamente una gran fábrica de producción industrial y un centro de ensayos y experiencias. Muchos de sus hallazgos de última hora no alcanzaron a ser utilizados en los campos de batalla, pero se han estudiado después lo suficiente para que algunos de ellos hayan tenido general aceptación en todos los países. Tal fué el caso de la célebre *Lewisita*, el temido "rocío de la muerte" del que la prensa diaria hizo una propaganda excesivamente aparatosa, para quedar después reducido a un agresivo del tipo de la *Iperita*, en ningún caso preferible a ésta. También de Edgewood salieron dos nuevos lacrimógenos de postguerra, estos sí, indiscutiblemente superiores a los ya conocidos.

Uno de ellos el *cianuro de bromobencilo*, (*CA* de los americanos, *Camita* de los franceses),



puede considerarse como un bromuro de bencilo con un H de la cadena lateral sustituido por el radical nitrilo.

El otro, de poder lacrimógeno equivalente, pero de fabricación mucho más simple y barata es la *cloroacetofenona* (*CN* de los americanos), $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$, sustancia de la que nos ocuparemos más adelante.

Actividad fisiológica y constitución química

Es común a todos los lacrimógenos, excepción hecha de la cloropicrina como ya se ha dicho, el carecer de propiedades mortales: se trata de sustancias exclusivamente irritantes con acción selectiva sobre las membranas oculares, produ-

ciendo fuerte comezón en el ojo, lacrimo abundante y, a mayores concentraciones, picor en la nariz, garganta y partes más sensibles de la cara y manos.

Influencia de la clase de halógenos. — La acción lacrimógena, debida principalmente a los átomos de halógeno, aumenta en general con el peso molecular de éstos. Así, la bromoacetona es más activa que la cloroacetona, el yoduro de bencilo más que el bromuro y éste, a su vez, más que el cloruro; el éster yodoacético más que el bromoacético, etc.

En cambio, la bromoacetofenona, preparada también en Edgewood en la postguerra, no ofrece ventajas sobre la cloroacetofenona.

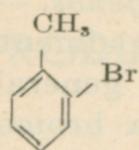
Resulta curioso que el influjo de los halógenos en el poder tóxico de los otros agresivos es, en general inverso, es decir, que las sustancias resultan más tóxicas con los halógenos de menor peso molecular: la bromopicrina es menos tóxica que la cloropicrina, el bromuro de carbonilo (bromofosgeno) menos que el fosgeno (4, pág. 22), la iperita bromada (*Bromlost* de los alemanes) resulta algo menos activa que la iperita misma (2, pág. 121), y la iperita yodada es totalmente inactiva.

Influencia del número. — El número de átomos de halógeno es también fundamental para la acción lacrimógena, pues ésta disminuye al aumentar el número de aquellos: la dibromometil-etil-cetona es menos activa que la bromometil-etil-cetona (5, pág. 35). En cambio aumenta el poder sofocante, como puede verse muy bien en la serie de ésteres clorados del ácido fórmico: el cloroformiato de monoclorometilo, $\text{Cl}-\text{COOC H}_2\text{Cl}$, es francamente lacrimógeno mientras el cloroformiato de triclorometilo, $\text{Cl}-\text{COOC Cl}_3$, (*Difosgeno*) es la sustancia de poder sofocante más intenso.

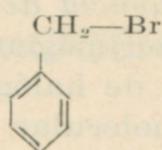
De todos modos, es muy difícil establecer relaciones exactas entre la acción fisiológica de los distintos agresivos y su constitución química. Así, por ejemplo, es conocido que la entrada de nuevos átomos de cloro en la iperita disminuye y llega a anular totalmente su actividad. En esto se basa precisamente el mejor método de desimpregnación y destrucción de la iperita (los agentes clorantes son más eficaces que los oxidantes puros).

Influencia de la posición. — En la serie aromática no sólo hay que tener en cuenta la clase y número de átomos de halógeno sino la posición. Es bien conocido de la Química orgánica que un halógeno en el núcleo tiene un enlace mucho más sólido y fuerte que si se sitúa en la cadena lateral, y como para la acción lacri-

mógena se requiere un átomo de halógeno lábil, de ahí que sólo tengan valor en este sentido los derivados con halógeno en la cadena lateral. Así, por ejemplo, entre los dos isómeros



Bromotolueno



Bromuro de bencilo

aquél es inofensivo y éste es fuertemente lacrimógeno.

Actividad cuantitativa. — Por esto, las propiedades lacrimógenas óptimas se presentan en el cianuro de bromobencilo y en la cloroacetofenona, ambos con átomos de halógeno en una cadena lateral de un núcleo aromático, en que además de la acción labilizante del radical fenilo entran en juego grupos no saturados ($-\text{C}\equiv\text{N}$ en el primer caso y $>\text{C}=\text{O}$ en el segundo) que cooperan a labilizar más el halógeno.

Cuantitativamente se expresa el poder lacrimógeno por el *límite inferior de irritación* o sea la mínima cantidad de sustancia que produce tal efecto en un volumen dado de aire. En la Tabla I se expresa en mg por m³ (1, pág. 143; 2, pág. 122-3; 4, pág. 302-4; 5, pág. 35).

TABLA I

Cloroacetofenona	0,3 (2,4,5)
Cianuro de bromobencilo.....	0,3 (1,2,4,5)
Bromoacetona.....	1,0 (2,4)
	1,5 (1,5)
Martonita	1,2 (1)
Bromometil-etilcetona	1,26 (5)
	1,6 (4)
Yodoacetato de etilo.....	1,4 (1,2,4,5)
Bromuro de xililo.....	1,8 (1,2,5)
Cloropierina	2,0 (2,4)
	19,0 (1,5)
Yoduro de bencilo.....	2,0 (2,4)
Bromuro de bencilo.....	3,49 (5)
	4,0 (1,2,4)
Bromoacetato de etilo.....	10,0 (2,4)
Cloroacetona	18,0 (1,2,4)
Dibromometil-etilcetona	18,0 (5)

La cloroacetofenona

De todo lo anterior se deduce que el lacrimógeno que presenta más ventajas es la cloroacetofenona. Sobre el cianuro de bromobencilo, igualmente activo, tiene la ventaja de ser más fácil y más barato de fabricar a más de hacerse intolerable a concentraciones menores: *límite de intolerancia* 4,5 mg por m³, cianuro de bromobencilo 30 (2,4), según otros autores, 1,5 y 4,0 respectivamente (5). Otras ventajas de aquella sobre éste son su mayor estabilidad al

calor y el no atacar a los metales, pues todos los otros lacrimógenos necesitan cargarse en granadas esmaltadas, vidriadas o emplomadas.

Propiedades físicas. — La cloroacetofenona como la inmensa mayoría de los llamados “gases de guerra”, no es ningún gas, es una sustancia sólida, blanca de p. f. 58° y p. eb. 247°. Sólida, tiene una densidad de 1,3 y sus vapores de 5,3. Otra de sus grandes ventajas es su tensión de vapor sumamente baja (fig. 1) lo que permite manejarla a la temperatura ambiente (0,013 mm a 20°) con gran comodidad: se puede fundir, moldear y cargar sin precauciones excepcionales.

En Química de guerra se entiende por *volatilidad* de un agresivo, a una determinada temperatura, la cantidad en peso de esa sustancia contenida por m³ de aire a esa temperatura. Para la cloroacetofenona es, según Müller, de 105 mg a 20° (2, pág. 115). Se puede calcular esa volatilidad (V_t) a partir del peso molecular (M) y su tensión de vapor (p), mediante la fórmula (4, pág. 11):

$$V_t = \frac{M \times 273 \times p \times 10^6}{22,4 (273 + t) 760}$$

Calculando a base de los datos anteriores, se obtiene una volatilidad teórica de 109 mg que coincide sensiblemente con el valor experimental. Como se ve es una volatilidad muy baja, lo que ha de tenerse en cuenta para su forma de empleo

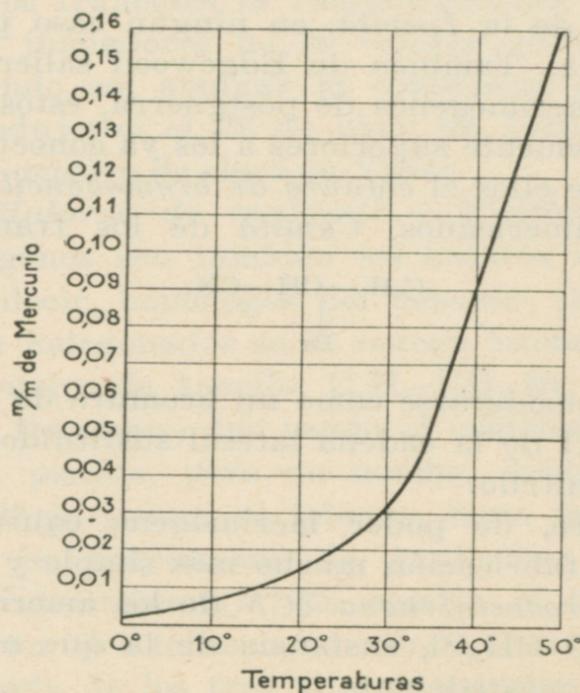


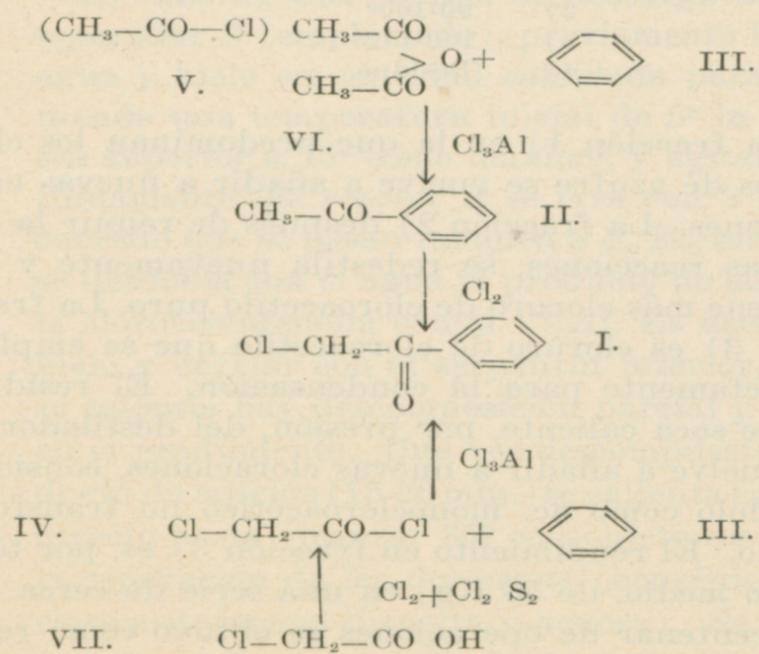
Fig. 1. — Curva de tensiones de vapor de la cloroacetofenona según Izquierdo Croselles y Ripoll (5, pág. 39).

pues no basta con dejar caer la sustancia pura en el campo, como con los verdaderos “gases” o con los líquidos volátiles, sino que es necesario volatilizarla a temperatura elevada por cualquiera de los artificios que se dirán en otra ocasión.

Prácticamente, la cloroacetofenona es insoluble en agua (solubilidad 1:1 000) y apenas se altera con ella ni a temperatura elevada. Por ello, se arrastra con vapor perfectamente, sin descomponerse, lo que constituye uno de los medios de purificación. En cambio es muy soluble en los disolventes orgánicos: alcohol, éter, benceno, S_2C , Cl_4C . También es bastante soluble en otros agresivos como el fosgeno (9,5 por 100) pero muy poco soluble en fumígenos como Cl_4Ti y Cl_4Si .

Actividad fisiológica. — Si bien su olor típico puede percibirse a una concentración de 0,1mg/m³ hasta 0,3mg/m³ no se siente irritación ni lacrimo. 1 mg/m³ produce ya un lacrimo tan fuerte que impide la lectura y comienza a irritar la nariz. Con 2 mg/m³ la irritación de ojos y nariz se hace mucho más fuerte y al respirarla se siente irritación de la garganta. 3 mg/m³ ya pueden incapacitar para combatir. De 4 a 5 mg/m³ constituyen una atmósfera insoportable: los ojos no se pueden abrir, se provoca tos, toda la piel de la cara arde y es absolutamente imposible para ninguna persona permanecer en ese ambiente más de un minuto (2, pág. 40). Todos estos efectos desaparecen rápidamente en la inmensa mayoría de los casos sin dejar rastro, en cuanto se abandona la atmósfera gaseada. Aquí radica otra de las excelentes cualidades de la cloroacetofenona como agresivo de combate, cuyo fin ideal es el de incapacitar al enemigo para el combate sin dañar su salud ni alterar su normalidad fisiológica.

Síntesis química. — La cloroacetofenona (I) exactamente ω -cloroacetofenona o cloruro de fenacilo fué preparada por primera vez por Graebe



(6) en 1871, clorando directamente la acetofenona (II). Años después Friedel y Crafts descubrieron su método de obtención de cetonas aro-

máticas por condensación de los cloruros de ácido con los hidrocarburos aromáticos en presencia de tricloruro de aluminio anhidro, reacción que lleva su nombre. Verificando la "síntesis de Friedel y Crafts" con benceno (III) y cloruro de cloroacetilo (IV) obtuvieron ellos mismos I en 1884 (7). Actualmente II se obtiene también por reacción de Friedel y Crafts a partir de III y cloruro de acetilo (V) o anhídrido acético (VI).

Estos dos últimos son productos de transformación directa del ácido acético, así como también lo es el ácido monocloroacético (VII), cuyo cloruro (IV) se emplea en la segunda síntesis.

La fabricación

La primera síntesis tiene poco uso, pues la acetofenona (II) es producto muy valioso por su empleo en perfumería. La cloración (II→I) no transcurre muy limpiamente, es difícil un aprovechamiento cuantitativo del cloro, siempre queda algo de acetofenona sin clorar, y la cloroacetofenona retiene bastante ClH lo que le hace perder una de sus mejores cualidades: el no atacar los metales. El método de cloración electroquímica (8) con ClH es costoso de instalación y de realización y aun así no da más de un 80 por 100 de rendimiento. No ha pasado de ser una tentativa de laboratorio. Mejor perspectiva técnica ofrece el método patentado recientemente por la *I. G.* alemana, clorando a temperatura elevada en fase vapor y a contracorriente (9) pero por ahora, aparte de no conocerse suficientes detalles experimentales como es propio de toda patente moderna, sólo parece asequible a las grandes industrias.

Más ventajas ofrece la segunda síntesis antes indicada cuyas materias primas son el benceno (III), producto de la destilación de la hulla, y el ácido monocloroacético (VII), hoy día producto muy asequible en la gran industria de materias colorantes por emplearse en la fabricación del añil o índigo sintético. Por esto a las fábricas de productos militares no se les plantea el problema de la obtención de VII la cual, si fuese necesario, es sencilla de realizar por cloración directa del ácido acético, producto de la destilación seca de la madera o preparado por síntesis a partir del acetileno.

Por tanto, en fin de cuentas las verdaderas materias primas, desde el punto de vista de la Economía nacional, se reducen a carbón (benceno por destilación, carburo por reacción con cal para obtener el acetileno), madera (ácido acético), sal común (cloro por electrolisis, imprescindible a toda industria química de guerra), y energía eléc-

trica (hornos de carburo, electrolisis de cloruro sódico).

Para el químico de la fábrica, las materias primas fundamentales son el benceno (99 por 100), el ácido monocloroacético, y el cloruro de aluminio (que se fabrica con cloro y aluminio metálico).

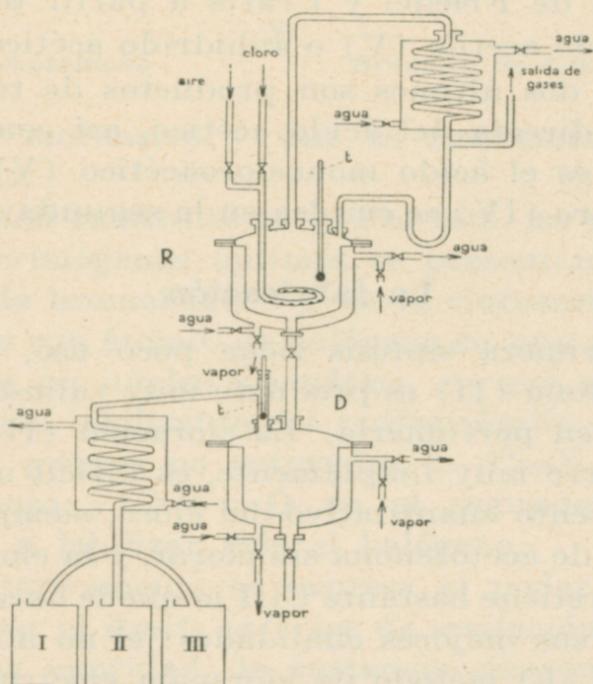
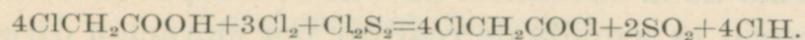


Fig. 2. — Fabricación de cloruro de cloroacetilo. *R*, reactor. *D*, destilador. *t*, termómetros. *I*, *II*, *III*, recipientes colectores para fraccionar.

Los detalles de la fabricación: instalaciones, marcha de las reacciones, etc., han sido tomados fundamentalmente del excelente libro de Groggins (10) con las modificaciones necesarias de adaptación que se indicarán.

En el laboratorio, la obtención de un cloruro de ácido a partir del ácido se lleva a cabo con los cloruros de fósforo, cloruro de tionilo o cloruro de sulfurilo, todos ellos productos caros para ser usados en grandes cantidades. En la industria se utiliza el cloruro de azufre y el cloro, mucho más baratos.

El cloruro de cloroacetilo.—Se prepara haciendo pasar cloro por una mezcla de ac. monocloroacético y monocloruro de azufre a 45°, según la reacción:



Una pequeña cantidad de cloruro de cinc anhidro (Cl_2 , Zn) favorece la reacción como catalizador.

La instalación ha de ser resistente al cloro: reactores y recipientes emplomados, tubería de plomo. En la fig. 2 se ve un esquema de la que montamos nosotros en la Fábrica 19 y que presenta las siguientes modificaciones con relación a la de Groggins (10, pág. 196): supresión del tanque de carga de Cl_2 S_2 (se hace la carga de una

vez antes de comenzar la reacción), el destilador (*D*) se coloca debajo del reactor (*R*) lo que facilita mucho la descarga, distribuidor de cloro en serpentín con orificios inferiores. En realidad se podría destilar en el mismo reactor; el pasarlo al destilador tiene por objeto ganar tiempo, pues simultáneamente se puede estar clorando y destilando. Contra el consejo de Groggins (reactor alto y estrecho) un reactor bajo y ancho nos ha dado excelentes resultados con tal que el distribuidor de cloro sea adecuado.

La capacidad de nuestra instalación, pequeña desde luego, pues el consumo en lacrimógenos es siempre mucho menor que el de otros agresivos, permitía trabajar con la siguiente carga de cada vez:

60 Kg	Ac. monocloroacético.
25 Kg	Monocloruro de azufre.
0,2-1 Kg	Cloruro de cinc.

Manteniendo la temperatura interior a 45° se pasa una corriente de cloro a una velocidad de 4 Kg/hora, conociéndose el final de la reacción por el desprendimiento fuerte de cloro no absorbido en la salida de gases. Se consumen en cada reacción unos 50 Kg de cloro y dura unas 12 hs. Se comprueba el fin de la reacción tomando muestra que se destila en el laboratorio, debiendo dar un producto incoloro y de p.eb. correcto. Se pasa el líquido al destilador donde se calienta primero muy suavemente para que se desprendan totalmente los gases disueltos (Cl_2 , ClH , SO_2) y en cuanto destilan las primeras gotas de líquido se calienta fuerte fraccionando en la siguiente forma:

1)	Hasta 90°
2)	90-100°
3)	100-112°
4)	Resíduo.

La fracción 1) en la que predominan los cloruros de azufre se vuelve a añadir a nuevas cloraciones. La fracción 2) después de reunir la de varias reacciones, se redestila nuevamente y se obtiene más cloruro de cloroacetilo puro. La fracción 3) es cloruro de cloroacetilo que se emplea directamente para la condensación. El resíduo 4) se saca caliente, por presión, del destilador y se vuelve a añadir a nuevas cloraciones, considerándolo como ac. monocloroacético no transformado. El rendimiento en fracción 3) es, por término medio, de 50 Kg; en una serie de cerca de un centenar de operaciones se obtuvo como rendimiento mínimo 41 Kg y como máximo 70 Kg. En estas cifras no se ha tenido en cuenta el cloruro de cloroacetilo que se obtiene por rectificación de la fracción 2) ni se ha descontado el ac. mo-

nocloroacético recuperado del residuo 4), con lo que el rendimiento sube más con relación al teórico. En todo caso nuestro rendimiento coincide con el indicado por Groggins: 380 libras de cloruro, de 448 libras de ácido, lo que corresponde sensiblemente a 51 Kg de cloruro de 60 Kg de ácido.

El cloruro de cinc que en las primeras reacciones se ponía en la proporción de 1 Kg por operación se puede rebajar hasta 200 g. Cuando se limpia el reactor debe aumentarse la cantidad.

Condensación de Friedel y Crafts. — Para esta reacción ($\text{III} + \text{IV} \rightarrow \text{I} + \text{ClH}$) no basta el hierro emplomado, es necesario emplear un reactor de fundición esmaltada (*R*, fig. 3), también con doble fondo, descarga inferior, agitador, termómetro, refrigerante de reflujo (serpentín mejor que recto), y las necesarias bocas de carga (una directamente enlazada al tanque de benceno con medidor, otra al de cloruro de cloroacetilo que tiene la medida justa de la cantidad necesaria para una operación, y otra ancha para la carga del Cl_3Al , sólido). La capacidad de este reactor que es de unos 50 litros permite trabajar con la siguiente carga:

11,25 Kg	Cloruro de aluminio.
30 l	Benceno.
10 Kg	Cloruro de cloroacetilo.

El Cl_3Al y el benceno se cargan de una vez en el reactor. Agitando continuamente y enfriando para que la temperatura no suba de 25° se añade poco a poco el cloruro de cloroacetilo en el transcurso de una hora escasa (unos $3/4$ h). Se calienta entonces a 60° y se mantiene a esta temperatura durante 2 h sin dejar de agitar.

Al cabo de este tiempo se descarga al tanque separador *S* (emplomado), previamente lleno con agua y hielo en cantidad calculada para que teniendo una temperatura inicial de 5° la final no sea superior a 15° como máximo, y agitando continuamente. El reactor *R* se lava con 3 litros de benceno que se pasan también a *S*. En este tanque se desdobra con el agua el producto de adición de la cloroacetofenona con el Cl_3Al . Es necesario el hielo y enfriar con el serpentín interior, pues si se calienta hay descomposición parcial y pérdida en el rendimiento. Una vez descompuesto el producto de adición (15-20 min.) se calienta con vapor directo hasta alcanzar 35° con objeto de facilitar la separación de las dos capas (bencénica con la cloroacetofenona disuelta y acuosa). Se deja reposar y se decanta en la siguiente forma: la capa acuosa se vierte a la alcantarilla de desagüe, la capa intermedia emulsionada al colector *II* y la capa bencénica transparente al *I*. El producto al-

macenado en *II* procedente de varias reacciones, cuando el recipiente está lleno se sube por presión al tanque *S* para volver a decantar el agua ya separada y reunir en *I* la nueva porción de solución bencénica transparente. Sin contar esta adición, en el recipiente *I* se recogen unos 36 Kg de solución bencénica.

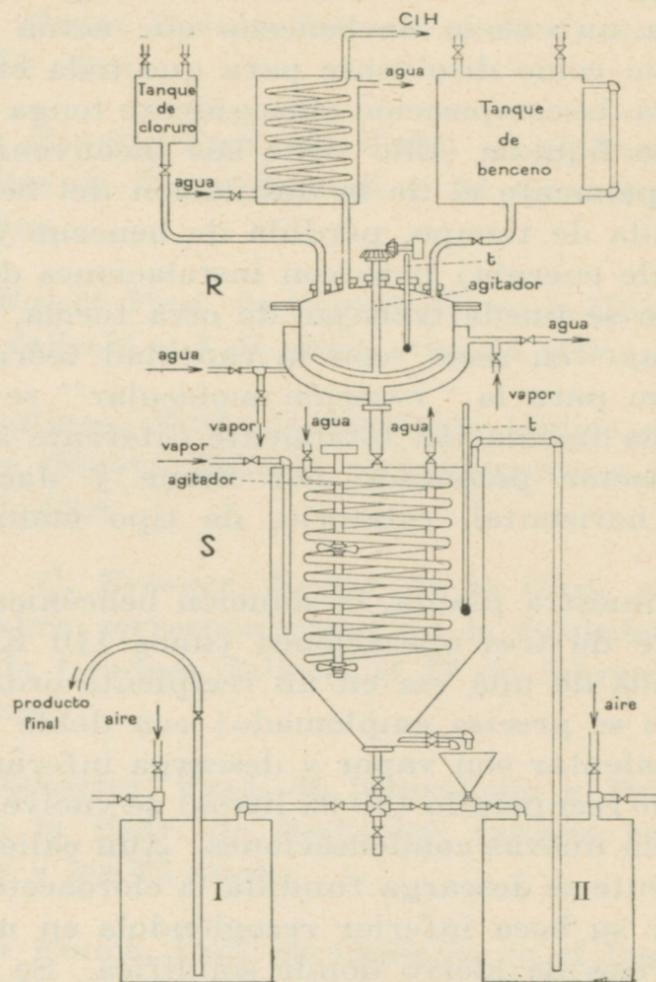


Fig. 3. — Instalación para reacción de Friedel y Crafts. *R*, reactor. *S*, tanque separador. *t*, termómetros. *I*, *II*, recipientes colectores.

La instalación completa de la fig. 3, ocupa una altura total de 6-8 m, y como es lógico necesita ir provista de escaleras y plataformas a las alturas convenientes para el manejo de las llaves y el control de las reacciones.

El ClH gaseoso que se desprende por el refrigerante de reflujo, se recoge en instalaciones adecuadas sobre agua. Si se elimina bien la pequeña cantidad de benceno que puede acompañarle se tiene un ácido clorhídrico concentrado sumamente puro. Es sabido que hoy día el ClH procedente de cloraciones y otras síntesis orgánicas, como producto secundario de la gran industria química, ha desplazado del comercio en gran proporción al ClH de fabricación directa.

En nuestra instalación ese ClH servía para la fabricación del cloruro de etilo empleado en la producción del tetraetilplomo. Incluso llegamos a recoger el ClH en alcohol, y a emplear este alcohol clorhídrico en la fabricación del cloruro de etilo con grandes ventajas (mejor rendimien-

to, menor presión de trabajo, temperatura más baja, volumen total más reducido).

Evidentemente no puede emplearse el CIH procedente de la obtención del cloruro de cloroacetilo porque sale mezclado con SO_2 y algo de Cl_2 , pero el procedente de la condensación es muy puro.

Purificación. — El sistema de trabajo indicado emplea un exceso de benceno que actúa en la reacción como disolvente para que toda ella así como la descomposición subsiguiente tenga lugar en fase líquida. Ello tiene sus inconvenientes, principalmente el de la destilación del benceno (pérdida de tiempo, pérdida de benceno y consumo de energía) pero con instalaciones de este tipo no se puede trabajar de otra forma. Para trabajar "en seco" con la cantidad teórica de benceno para la "reacción molecular" se necesita una instalación totalmente diferente a base del reactor patentado por Stone y Jacobson (11), horizontal, rotatorio, de tipo molino de bolas.

En nuestra planta, la solución bencénica procedente de tres operaciones (unos 110 Kg) se destilaba de una vez en un recipiente ordinario (ya no se precisa emplomado) con doble fondo para calentar con vapor y descarga inferior. El benceno recuperado (90-95 litros) se vuelve a emplear en nuevas condensaciones. Aun caliente el recipiente se descarga fundida la cloroacetofenona por su boca inferior recogiénola en moldes cilíndricos de hierro donde solidifica. Se obtienen así 33-36 Kg (11-12 Kg por cada carga de condensación) de producto bruto, débilmente coloreado en pardo y con una riqueza media de 85 por 100 en cloroacetofenona pura. El 15 por 100 restante en su mayor parte es humedad y residuos de benceno. Según nuestra experiencia para la mayoría de usos militares (carga de proyectiles de cañón, bombas de aviación y granadas, tanto disuelta como en mezclas sólidas) este producto es suficiente. Si se quiere purificar más se puede elegir uno de estos tres procedimientos: destilación directa (se necesita calentar a la elevada temperatura de 245-250°), destilación en vacío (no estaba a nuestro alcance), o arrastre con vapor. Esto último fué seleccionado por nosotros para obtener producto más puro con fines especiales. El arrastre se hacía con vapor recalentado a 180° en cargas de 150-200 Kg. Así se obtiene un producto blanco con una riqueza de 90 por 100. Como se ve la ganancia no es extraordinaria por la humedad que retiene; la única ventaja efectiva es la pérdida del color.

El control analítico del producto se llevaba a cabo por un método sumamente sencillo del que daremos cuenta en otra ocasión (en colaboración con el Dr. José Vázquez Sánchez) y que es aplicable tanto al producto puro como en mezclas pirotécnicas, expresando siempre los resultados en cloroacetofenona pura. No obstante haber llevado a cabo esta valoración cuantitativa en cada operación, si no se varía el método de obtención, puede dar una idea aproximada de la riqueza, la determinación del punto de fusión como puede comprobarse con la siguiente tabla:

cloroacetofenona pura por 100.	p. f.
80	48°
85	51°
90	53°
95	55°
98-99	57°
100	58°

Es imprescindible *no secar* el producto sino tomar el p. f. directamente pues los líquidos que retiene (agua, benceno) es lo que más influye. Así, por ejemplo, un producto bruto de riqueza inferior a 80 por 100 y con p. f. 44° si se seca sobre plato poroso da un p. f. 52°. Por esto el p. f. no tiene un valor absoluto pero sí relativo para operaciones en serie realizadas exactamente en las mismas condiciones.

En otra ocasión nos ocuparemos de la preparación de artificios lacrimógenos y de su empleo militar.

NOTA BIBLIOGRÁFICA

1. FRIES, G. A. A., y C. J. WEST, *Chemical Warfare*. McGraw-Hill Book Co. Nueva York, 1921.
2. MÜLLER, U., *Die chemische Waffe*. 7a-9a ed. Verlag Chemie. Berlin, 1935.
3. HANSLIAN, R., *Der chemische Krieg*. Tomo I. Parte militar. 3a. ed. E. S. Mittler & Son. Berlin, 1937.
4. SARTORI, M., *Chimica delle Sostanze aggressive*. U. Hoepli. Milán, 1933.
5. IZQUIERDO CROSELLES, J. y A. RIPOLL, *Manual de Guerra Química*. Imp. Memorial de Artillería. Madrid, 1931.
6. GRAEBE, Ber. dtsh. chem. Ges. IV, 35, 1871.
7. FRIEDEL y CRAFTS, Ann. Chim. Phys. (6) I, 507, 1884.
8. SZPER, J., Bull. Soc. Chim. 655, 1932.
9. I. G. FARBENINDUSTRIE, Pat. franc. 813231, Chem. Zentralbl. II, 2071, 1937.
10. GROGGINS, P. H., *Unit processes in organic synthesis*. 1a. ed. (existe otra posterior). McGraw-Hill Book Co. Nueva York, 1935.
11. STONE y JACOBSON, Pat. E. U. 1 656 575; 1928. (cf. 10, pág. 606).

SOBRE LA APARICION DE UN COLOR AZUL EN LA FABRICACION DE SOSA ELECTROLITICA

En una planta de electrolisis de cloruro de sodio a nuestro cargo, observamos con frecuencia que al concentrar las lejías alcalinas procedentes de las células, para alcanzar una concentración en NaOH de 45 por 100 (en volumen), la sosa así concentrada salía de los evaporadores con un intenso color azul-violeta que no tenía al entrar en ellos la lejía diluída.

La planta funcionaba con células del tipo Allen-Mohr, con diafragma vertical de amianto, ánodos de grafito Ackeson y cátodos de chapa de hierro perforada, trabajando en caliente (80—90°).

Una primera hipótesis de que el color fuese debido a presencia de permanganato de sodio, procedente de pequeñas cantidades de manganeso contenidas en los cátodos, fué desechada por análisis, pues ni éstos ni la lejía acusaban cantidades apreciables de manganeso. No obstante el tipo de color y su comportamiento (inestabilidad a los oxidantes y a los reductores) eran semejantes a los de un permanganato.

Por análisis se encontró que la lejía final concentrada al 45 por 100 y fuertemente coloreada contenía aproximadamente hasta 1 por 100 de hierro y cantidades variables hasta un 3 por 100 de clorato de sodio. Se vió que al destruirse el color precipitaba hidróxido férrico, y se observó que sólo aparecía el color al concentrar lejías procedentes de células cuyo diafragma de amianto había sido perforado, mientras que cuando no había sufrido rotura del diafragma ninguna célula la lejía concentrada al 45 por 100 era completamente incolora y exenta de cloratos. Todo esto justifica la siguiente explicación:

Al perforarse los diafragmas se produce en el líquido catódico, por entrada de cloro, una pequeña cantidad de clorato de sodio (el líquido está caliente) el cual durante el proceso de concentración a temperatura elevada oxida la pe-

queña cantidad de hidróxido férrico que es arrastrado por el líquido de la superficie oxidada de los cátodos, probablemente en forma coloide, con producción de ferrato de sodio (FeO_4Na_2). Es sabido que los ferratos tienen un color azul-violeta intenso y que únicamente son estables en un medio alcalino fuerte (sosa concentrada), lo que explica que sólo se produzca el color durante el proceso de concentración.

Una sosa así coloreada es natural que no tenga aceptación en el mercado, por lo que es necesario decolorarla. Para ello es preciso elegir un procedimiento que no altere sensiblemente la composición de la lejía concentrada y, sobre todo, que no introduzca componentes extraños. Con este fin se utilizó uno de estos métodos: decoloración con agua oxigenada o con una solución concentrada de hipoclorito de sodio. En ambos casos el ferrato se destruye, precipitándose hidróxido férrico que se separa por filtración o por simple sedimentación. El agua oxigenada no deja después de la decoloración más que agua, pero en cantidad tan pequeña que no altera sensiblemente el título de 45 por 100. El hipoclorito de sodio, después de reaccionar con el ferrato, no hace sino aumentar en pequeña proporción la cantidad de Cl Na que normalmente contiene la sosa al 45 por 100, sin elevar, tampoco, sensiblemente su contenido máximo de 45 por 100.

Por último, es preferible evitar la producción de ferrato (es decir, del clorato) mediante una selección adecuada del amianto de los diafragmas una colocación esmerada de los mismos en las células y una vigilancia oportuna para recambiarlos antes de que se destruyan por exceso de uso.

FRANCISCO GIRAL (1)
CÉSAR ROQUERO,
LUIS POMATA.

Fábrica 19 de la Subsecretaría
de Armamento.
Cocentaina, Alicante.
España.

(1) Miembro de la Casa de España en México.