

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL ESPECTRO MOLECULAR EN EMISION
MEDIANTE LA DESCARGA ELECTRICA EN UN TUBO TIPO SCHULER MO-
DIFICADO. I

Jose A. Lanuza

Laboratorio de Química-Física de la Facultad de Ciencias de
París. Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de
Guanajuato (México). Escuela Nacional de Ciencias Químicas
de la U.N.A.M. (México)

(Recibido: Mayo 15, 1954)

RESUMEN

Celle-ci est la première de trois communications sur l'obtention de spectres moléculaires en émission, au moyen d'une décharge électrique à travers de la vapeur de la substance en étude, en utilisant un tube à décharge type Schüler modifié. Dans cette partie, l'auteur explique les avantages du nouveau tube, et les conditions générales et

pratiques de l'expérience.

DESCRIPCION DEL APARATO. PARTE EXPERIMENTAL

a) *Descripción del aparato.* - (Ver la fotografía del conjunto, Fig. 3) Hemos hecho toda la instalación del sistema de vidrio en Pyrex. El instrumento más importante del mismo, es un tubo de descarga tipo Schüller modificado. Este consiste en un gran tubo horizontal de 68 cm. de longitud, con un diámetro de 5 cm. a cada lado, y de 3 cm. en la parte media. A este tubo se encuentran soldados otros dos tubos en forma de U de 2.5 cm. de diámetro y con una longitud de 68 cm. en su rama la más larga. El punto de inserción de estos tubos con respecto al gran tubo horizontal citado, se encuentra justamente en donde su diámetro cambia de 5 cm. a 3 cm.

En el centro del tubo horizontal, es decir, en la parte media del tubo de 3 cm. de diámetro, hemos soldado otro, normal con respecto a aquel, y que termina en un esmerilado macho No. 5. Es en este lugar precisamente, en donde se conecta un recipiente provisto de un esmerilado hembra No. 5, y que contiene la sustancia que se va a estudiar (Ver Fig. 1 No. 8) (Ver. Fig. 2)

Este recipiente se sumerge en aire líquido con el fin de congelar la sustancia objeto de estudio, y en esta forma disminuir al mínimo su tensión de vapor. La congelación se verifica una vez que la bomba mecánica de vacío ha comenzado a funcionar, (Ver. Fig. 1 No. 1) puesto que siempre habrá aire disuelto en el líquido en cuestión, y puede ser expul-

sado al comenzar la ebullición, pudiendo solidificarse la sustancia y evitar en esta forma la presencia de impurezas por este concepto. Si el cuerpo a estudiarse es un gas, la congelación se hace fuera del sistema, y entonces se coloca en su sitio el recipiente ya con el gas solidificado.

Existe desde luego, la posibilidad de trabajar con cuerpos sólidos; en este caso, se reemplaza el Dewar que contiene el aire líquido por una resistencia eléctrica regulable, enrollada sobre el recipiente al que hemos hecho referencia, con el propósito de fundir o sublimar el sólido objeto de la experiencia. Sin embargo, las investigaciones en estas condiciones son siempre difíciles de realizar, pues siempre habrá la formación de cristales del cuerpo en estudio en las partes frías del aparato, dando como consecuencia variaciones grandes de presión que hacen muy difícil el sostenimiento de la descarga eléctrica.

Dentro del tubo vertical existe una placa de porcelana perforada de pequeños agujeros, con el fin de impedir la entrada al gran tubo horizontal de gotas o trocitos de la sustancia en estudio, debidos a una destilación demasiado rápida. (Ver Fig. 1 No. 11).

El objeto de los tubos en U de que hemos hablado, es doble; siendo el primero, la inserción de unos electrodos como tapones, uno en cada tubo, y en su rama libre. (Ver Fig. 1 No. 10). El segundo, el de sumergir dichos tubos en U en aire líquido contenido en dos Dewar no plateados, a fin de que en esta forma se pueda controlar la descarga mas fácilmente, variando la velocidad de destilación del vapor de la sustancia problema. (Ver Fig. 1 No. 9)

EXPLICACION DE LA FIGURA No. 1

- 1.- Bomba mecánica de vacío. W. Edwards Co. London
- 2.- Bomba a difusión de mercurio.
- 3.- Medidor de vacío tipo Mc.Leod. (Medidas entre 2 mm. de Hg. y 10^{-4} mm. de Hg.)
- 4.- Tubo de Geissler. (Medidas entre 1 mm de Hg y 10^{-2} mm de Hg).
- 5.- Barómetro de Hg (Medidas entre 100 mm de Hg y 1 mm de Hg)
- 6.- Osmo-regulador de Pd.
- 7.- Ventana del tubo horizontal de descarga (Tubo Schüler modif.)
- 8.- Recipiente conteniendo la sustancia que se va a estudiar, sumergido en aire líquido contenido en el Dewar indicado.
- 9.- Tubo en U sumergido en aire líquido contenido en otro Dewar.
- 10.- Electrodo hueco de fierro.
- 11.- Placa de porcelana perforada.
- 12.- Tubo en serpentín visto de perfil, y que conecta el tubo de descarga con el resto del sistema.
 - A.- Trampa al aire líquido para proteger la bomba mecánica de los gases corrosivos ocasionados por la descarga.
 - B.- Trampa al aire líquido de la bomba a difusión.
 - C.- Trampa al aire líquido para proteger el mercurio de la bomba a difusión, de los vapores corrosivos.
 - a.- Llave que permite dejar la bomba mecánica a la presión ambiente.
 - b,c.- Llaves para aislar la bomba a difusión.
 - d.- Llave para aislar el medidor de Mc.Leod.
 - e.- Llave para aislar el tubo de Geissler y en esta forma proteger sus electrodos de Al de los vapores corrosivos.
 - f.- Llave para dejar fuera de servicio el Osmo-regulador.
 - g.- Llave para aislar el tubo de descarga.

ESQUEMA DEL APARATO

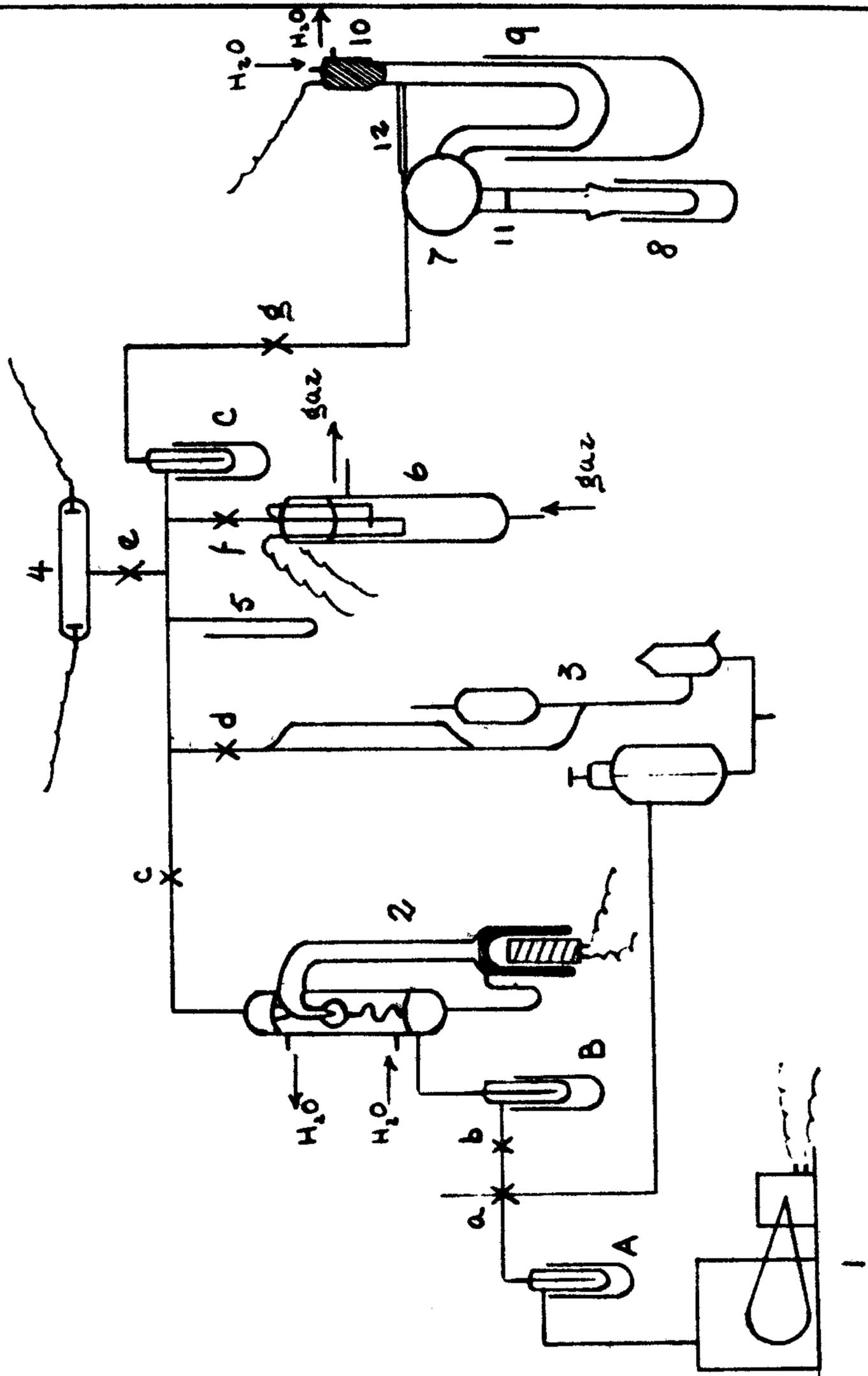


Fig. 1

Para sumergir tales tubos en el líquido, se pueden subir o bajar los Dewars según las circunstancias, ya que son las solas partes móviles del conjunto.

Es indispensable que los Dewars sean transparentes para poder observar el nivel del aire líquido, así como el color de la descarga y variar la velocidad de destilación en el momento oportuno.

El tubo horizontal de descarga se encuentra cerrado - por sus extremidades mediante dos ventanas, una de las cuales es de cuarzo fundido (para la región ultravioleta), y la otra es de vidrio (para la región visible). Se encuentran fijadas al tubo gracias a una soldadura de piceína (material plástico de tensión de vapor tan pequeña que no puede madir dirse y que funde a 90°). Además, las superficies de contacto están esmeriladas.

El tubo de descarga conecta con el resto del sistema mediante un tubo en serpentín. (Ver. Fig. 1 No. 12) Este - tiene por fin que la descarga entre los electrodos no se ve rifique por este camino, sino que tome curso a través de - los tubos en U y del tubo horizontal. Muy a menudo, la luz de la descarga en tales tubos es diferente tanto en intensidad como en color. Obtener tales condiciones de experiencia es importante, puesto que hay que procurar disminuir la disociación molecular intensa que tiene lugar en la proximidad de los electrodos debido principalmente a la acción catalítica del hierro. Así, pues, es aconsejable que las condiciones de la descarga en el tubo horizontal, de donde parten las radiaciones que van a ser registradas por los espectrógrafos colocados a cada lado de dicho tubo, (Ver Fig. 3) sean precisamente aquéllas que nos proporcionen

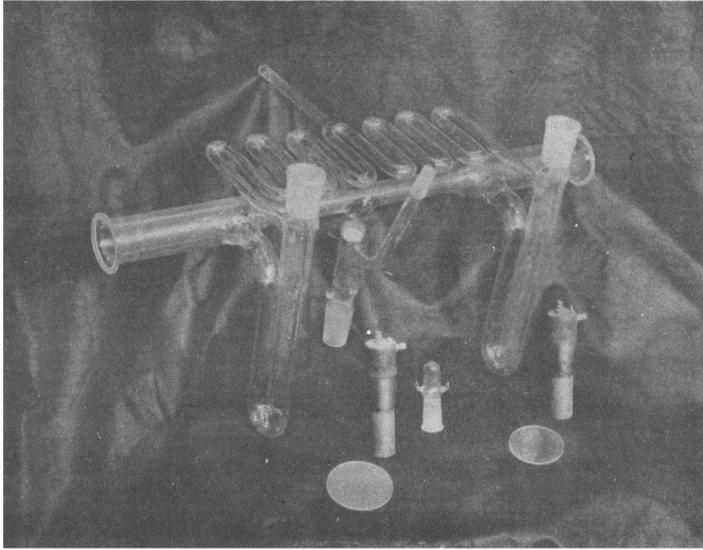


Fig. 2

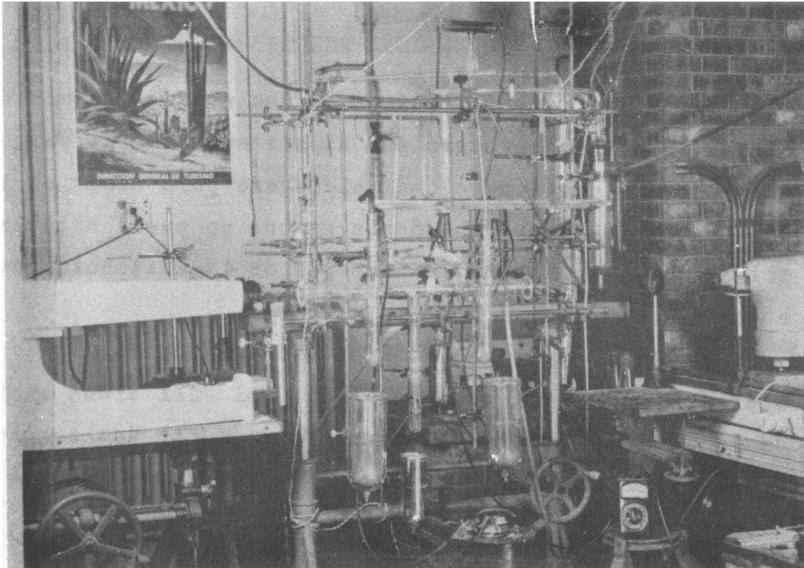


Fig. 3

la disociación molecular en la extensión deseada y buscada. Y por tanto, que la escisión de las moléculas no sea ni tan completa que nos registre un continuo en las placas espectrográficas, ni tan restringida como para que las vibraciones reportadas sobre dichas placas sean sólo las correspondientes a los niveles electrónicos más bajos.

Los electrodos a que hemos hecho mención, son dos tapones de hierro, huecos, y refrigerados mediante una corriente de agua. (Ver Fig. 2). La refrigeración tiene como fin el conservar una misma temperatura en los electrodos durante toda una experiencia; puesto que la disociación molecular aumenta con la temperatura, aparte de que la grasa (Apiezon M) que se utiliza en todas las juntas del sistema con el propósito de hacer los cierres herméticos, funde ya a los 40° dando lugar a fugas de vacío.

EL OSMO-REGULADOR

Este instrumento, aunque de uso no muy frecuente es conveniente tenerlo conectado al sistema general ya que es el encargado de proporcionar hidrógeno para cebar el tubo o bien para mantener una descarga que no puede establecerse solamente a través de los vapores de la sustancia que se estudia. (Ver Fig. 1 No. 6).

Se hace pasar una corriente de gas de alumbrado o combustible dentro del osmo-regulador, el cual tiene un tubito de Pd que se calienta directamente mediante una corriente continua del orden de 18 V y 25 A. Hacia los 500° el Pd se vuelve permeable al hidrógeno, el cual pasa al sistema. (Ver Fig. 4).

EL TUBO DE GEISSLER

Este tubo es una gran ayuda para controlar el vacío en el sistema. (Ver Fig. 1 No. 4) La tensión a sus electrodos - esta proporcionada por el secundario de un transformador: tensión en el primario, 125 V, tensión en el secundario, -- 1500 V (Ver Fig. No. 4).

LA DESCARGA

Esta se establece, como hemos explicado, a través de - los vapores de la sustancia en estudio, y en el tubo para - ese fin. A los bornes de los electrodos de los tubos en U llega una corriente alterna proporcionada por el secundario de un transformador: tensión en el primario, 125 V, regulable mediante un reostato de 1,000 ohms. Tensión en el secundario, hasta 5,000 V La intensidad de esta corriente - del secundario, que es uno de los datos que nos interesan, - la apreciamos con un miliampérmetro. Generalmente las descargas tienen intensidades que van de los 8mA a los 30 mA, variando con la sustancia en cuestión, y con el grado de - disociación molecular que se busque. (Ver. Fig. 4)

Por tanto, las condiciones y estabilidad de una descarga estarán supeditadas a tres factores principales: concentración de los vapores en el tubo, o sea, presión interna de operación, generalmente 10^{-3} mm Hg. Velocidad de destilación de dichos vapores hacia los tubos en U y hacia el recipiente conteniendo el producto en estudio; y finalmente, intensidad de la corriente suministrada a los electrodos.

Las ventajas del presente tubo son poder sostener con

ESQUEMA ELECTRICO

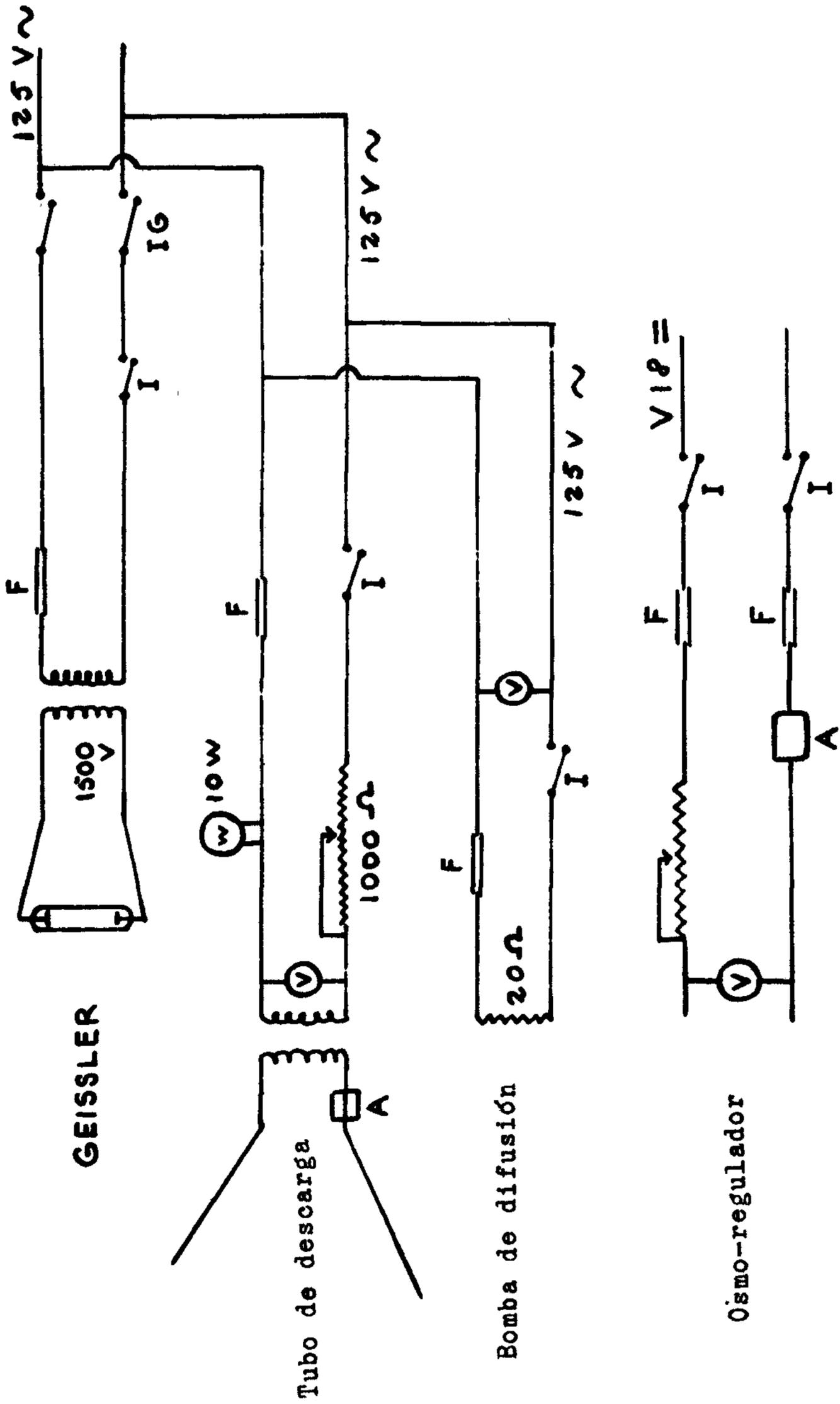


Fig. 4

relativa facilidad una descarga, variar suavemente las condiciones de la misma, y poder operar todo el sistema un solo investigador en lugar de dos o tres como originalmente.

b) *Manera de operar el aparato.*- En todas las experiencias hemos fotografiado la descarga simultáneamente sobre dos espectrógrafos: uno para la región visible, y otro para la ultravioleta. En estas condiciones estamos ciertos de obtener los dos espectrogramas en condiciones de excitación idénticas. (Ver. Fig.3)

Antes de comenzar una experiencia hay que degasificar el sistema mediante bombeo; verificar si el vacío se hace normalmente; si los ductos de la bomba de difusión de mercurio no están obstruidos, lo cual acontece frecuentemente debido a la formación de sales de mercurio por el ataque de este metal por los gases corrosivos formados con frecuencia en la descarga; y localizar las fugas de vacío que existan en el sistema con el fin de corregirlas inmediatamente. - Con este último fin es muy útil la disposición de las siete llaves de paso, las cuales permiten aislar en partes el sistema. (Ver Fig. 1) El empleo de un detector eléctrico de fugas no es muy aconsejable, ya que el mismo produce pequeños agujeros en las partes en donde la pared del vidrio no sea suficientemente gruesa.

Una vez que el vacío se mantiene, y que la descarga del tubo de Geissler nos muestra que el conjunto está suficientemente degasificado, se cierra la llave b, se abre la llave a, se desconecta la bomba mecánica, y poco a poco se abre la llave b. (La bomba de difusión no se emplea para el degasado).

El recipiente vacío se desconecta (Fig. 1 No. 8), y -

se vierten en el unos 30 cc. del líquido que se va a estudiar; se coloca nuevamente dicho recipiente en su sitio, se cierra la llave g así como la a, y se pone en marcha la bomba mecánica. Unos minutos mas tarde, cuando el Geissler nos muestra que el sistema esta nuevamente degasificado, se abre muy lentamente la llave g; el líquido comienza a hervir, y nosotros principiámos a sumergir el recipiente en el aire líquido. Cuando la sustancia esta completamente solidificada, se cierra el circuito de la bomba de difusión, y una vez que la descarga en el tubo de Geissler ha desaparecido se cierra nuevamente la llave g y se hace descender un poco el Dewar que contiene el aire líquido dentro del cual esta sumergido el recipiente que contiene el cuerpo en estudio. En estas condiciones, el líquido congelado comienza a vaporizar y estos vapores a llenar el tubo de descarga, es entonces cuando se cierra el circuito de los electrodos y cuando se empieza a regular la destilación de los mismos mediante los otros dos Dewar conteniendo aire líquido. (Ver Fig. 3)

Al inicio de la descarga, ésta es difícil de mantener; una manera de favorecerla es tomar los tubos en U, uno con cada mano a fin de pasar a tierra la corriente que se encuentra sobre el vidrio. Una vez que la descarga esta bien establecida ella misma impide que la carga se acumule en el exterior, y entonces mediante el reostato respectivo empezamos a controlar la luminosidad de la misma, a fin de que la disociación molecular no sea excesiva. El color de la descarga varía considerablemente de un cuerpo a otro, pudiendo tener prácticamente todos los colores del espectro.

La llave g se empieza a abrir lentamente, y se procura suministrar vapores del líquido congelado en propor-

ción de los expulsados por el bombeo.

Se abren los disparadores de los espectrógrafos y se empieza a contar el tiempo de exposición que puede variar - ampliamente de acuerdo con el tipo de placa empleado, el color e intensidad de la descarga, la zona de interés del espectro, etc.

Después de una serie de experiencias sobre un cuerpo, es conveniente limpiar totalmente el tubo principal y los electrodos, a fin de evitar impurificaciones sobre la sustancia siguiente a estudiarse; principalmente si se trata - de estudiar compuestos no hidrogenados después de sustancias que contengan hidrógeno, pues este elemento se adsorbe muy fácilmente por el hierro de los electrodos y aun por el vidrio del tubo. Aparte de ese inconveniente, resulta que casi siempre a consecuencia de la descarga hay la formación - de radicales libres que actúan como monómeros los cuales se polimerizan rápidamente dando un depósito sólido, café, de aspecto resinoso, sobre las paredes del tubo, el cual hay que retirar. (La explicación de este fenómeno aún no estamos seguros de que sea la citada; esperamos hacer análisis cuantitativos sobre este producto resinoso que nos den luz sobre el punto).

Hemos preferido para hacer la limpieza citada, cortar el tubo de unión del tubo de descarga al sistema, retirar - las ventanas y los electrodos, y meter todo a un horno eléctrico a 450° durante dos a tres horas. Después, volver a - pulir nuevamente los electrodos y colocar todo en su sitio.

Es pertinente retirar de vez en cuando la bomba de - difusión, limpiarla en la misma forma, y cambiarle el mercurio, a fin de evitar deficiencias en su funcionamiento.

Tal como puede apreciarse en la Fig.3, todo el conjunto ha sido montado en soportes móviles de altura regulable mediante cremalleras a fin de poder hacer una calibración - óptica del total.

En los próximos artículos sobre el tema, discutiremos los espectrogramas obtenidos en el tratamiento de los vapores de los derivados halogenados del metano, algunos de los cuales han sido estudiados por vez primera por este procedimiento.

REFERENCIAS

- S. Leach Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias.
París 1953 (Aún no editada).
- R.C.Johnson Molecular Spectra. Methuen. London 1949.
- H.Sponer Molekülspektren und ihre Anwendung auf
chemische Probleme. Leipzig 1935.
- W.Weitzel Bandenspektren. Julius Springer, Berlin 1931.
- G.Herzberg Molecular Spectra and Molecular Structure I.
Van Nostrand, N.Y. 2nd. ed. 1950.
- R.A.Sawyer Experimental Spectroscopy. Chapman Hall.
London 1945.
- R.C.Norris Principles of Electricity. Illust. Onham
Press. London, 1947.
- F.W.Sears
M.W.Zemansky University Physics. Addison-Wesley Press,
Cambridge, 1950.