

enteramente espeso, despues de lo cual se añade una cantidad de glicerina igual al peso de la cola empleada; se agita bien la mezcla y se continúa calentándola á fin de evaporizar el resto del agua; luego se vacia la masa en

moldes ó en una tabla de mármol, dejándola enfriar por completo. Esta sustancia puede usarse para hacer rodillos de imprenta, para tomar la huella de objetos destinados á ser reproducidos por la galvanoplastia, etc.

## CAPITULO VII

### FABRICACION DEL FÓSFORO

1. Generalidades.—2. Preparacion del fósforo.—3. Calcinacion de los huesos.—4. Descomposicion de la ceniza de huesos con el ácido sulfúrico.—5. Destilacion del fósforo.—6. Depuracion y conservacion del fósforo.—7. Otros métodos de fabricacion del fósforo.—8. Procedimiento de Fleck.—9. Procedimientos de Gentele, Gerland, Minary y Soudry.—10. Propiedades del fósforo.—11. Fósforo rojo ó amorfo.—12. Sus propiedades.—13. Estadística de la fabricacion del fósforo.

1. GENERALIDADES. El fósforo fué aislado de la orina por *Brandt*, de Hamburgo, en 1669, y de los huesos por el químico sueco *Gahn* en 1769. Sin embargo, hasta 1771 no indicó *Scheele* un procedimiento conveniente para la preparacion de ese cuerpo, y desde el invento de los mistos fosfóricos ha sido una sustancia en extremo importante bajo el punto de vista industrial. Encuéntrase en algunos minerales, el apatito, la fosforita y la estafelita (por ejemplo, en las de Amberg y Redwitz, de Baviera, y en Diez, Ducado de Nasau)(1), así como en los hue-

sos, que lo encierran en cantidad bastante considerable para que su estraccion sea beneficiosa (véase tomo 1, pág. 468). La presencia del fósforo en la mayor de los minerales de hierro ofrece igualmente importancia en el concepto de la teganología. (1)

2. PREPARACION DEL FÓSFORO. Si prescindimos de las tentativas hasta ahora inútiles que se han hecho para emplear en la fabricacion del fósforo ciertas variedades de fosforita, que en su forma más pura encierran hasta el 18'6 por ciento de fósforo, la sombrerita (2) y el fosfato de hierro (que se-

(1) Segun el análisis de *T. Petersen* (1866), la estafelita de Diez contiene 36'78 por ciento de ácido fosfórico, lo cual corresponde á 16'06 por ciento de fósforo. La cantidad de estafelita esportada de Lahnstein y de Pfaffendorf se elevó en 1874 á 33.869,650 kilogramos que representan un valor de 1,246 477 pesetas. *Fr. Sandberger* demostró (1873) que las estafelitas de los alrededores del Lahn provienen del apatito del diabaso. El yodo que no se puede encontrar en la roca primitiva, se encuentra en esas estafelitas,

(1) Conforme los cálculos de *J. Hargreaves* (1870), las menas de hierro con que se preparan anualmente en el Cleveland 1,500,000,000 de kilogramos de hierro colado, contienen 42 943,000 de ácido fosfórico, correspondientes á 21,830,000 de fósforo.

(2) La *sombrerita*, mineral que se encuentra con mucha abundancia en las Antillas, y especialmente en la isla de Sombrero, se compone esencialmente de fosfato y carbonato de calcio. Actualmente se trae á Europa en

ro se creía que el ácido fosfórico se hallaba en esa masa en estado puro, y que había cedido toda su cal al ácido sulfúrico. Mas adelante *Fourcroy* y *Vauquelin* observaron que el trifosfato de calcio ( $\text{Ca}^3, 2\text{PhO}^4$ ), tal como se encuentra en la ceniza de los huesos, no hace más que transformarse en fosfato de calcio ácido ( $\text{CaH}^4, 2\text{PhO}^4$ ), por cuya razón propusieron emplear una cantidad mayor de ácido sulfúrico para extraer, como pensaban, mayor cantidad de calcio de fosfato. Mas esa opinión fué refutada por *Javal*, quien descubrió que el ácido fosfórico puro mezclado con carbon no da ó casi no da fósforo, porque se volatiliza á una temperatura más baja que la necesaria para su descomposición, y se sustrae, por lo tanto, á la acción reductora del carbon. La presencia del agua en la mezcla es causa de que durante la destilación se produzcan, á más del óxido de carbono, carburos de hidrógeno é hidrógeno fosforado.

5. DESTILACION DEL FÓSFORO. Se calienta la mezcla de fosfato ácido de calcio y de carbon, destinada á la destilación del fósforo en retortas de barro refractario que tengan la forma de botellas con cuello ligeramente encorvado, y que ofrezcan grande analogía con las que se emplean para la preparación del ácido sulfúrico de Nordhausen. También se usan botellas cilíndricas terminadas en cuello casi recto, y á veces, aunque mucho menos que antes, retortas comunes. Finalmente, también se usan, máxime en Alemania, retortas cilíndricas dispuestas como las de fabricar el gas de alumbrado, y cuyo orificio exterior se cierra con una tapa circular provista en su centro de una abertura, á la que se adapta el tubo de exhalación.

Los tornos que sirven para calentar esas retortas son hornillas de galera análogas á las de las fábricas de ácido sulfúrico de Sajonia y de ácido azótico. Un horno de ese género encierra 24 retortas, 12 por cada lado, ó un número mayor cuando, como á veces sucede, se sobreponen dos ó tres filas

de retortas. Como se ha dicho, la acción del calor tiene por resultado primero la transformación del fosfato ácido [de calcio ( $\text{CaH}^4, 2\text{PhO}^4$ ) en metafosfato ( $\text{Ca}, 2\text{PhO}^3$ ), que á medida que se eleva la temperatura, abandona los  $\frac{2}{3}$  de su fósforo, mientras que  $\frac{1}{3}$  queda en forma de trifosfato de calcio ( $\text{Ca}^3, 2\text{PhO}^4$ ).

Por regla general los recipientes condensadores son unas como campanas de barro vidriado invertidas en cubetas llenas de agua, en la cual se junta el fósforo condensado, que luego se puede quitar fácilmente: dos de esos recipientes corresponden á una retorta; el primero comunica por una parte con el cuello de la retorta, merced á una cebolleta adaptada que baja al interior de la campana á muy corta distancia de la superficie de la cubeta, y por otra parte con una cebolla semejante con el segundo recipiente, que lleva en su parte inferior y enfrente de la cebolla que establece la comunicación entre los dos recipientes, un tubo para que los gases se exhelen. Los recipientes suelen ser á veces botes cerrados por una tapa con glúten y dispuestos á pares como los recipientes de campanas, y se llenan de agua hasta casi las aberturas de comunicación. En los hornos que contienen tres filas superpuestas de retortas, los recipientes están en varios estantes ó pisos, y llenos hasta la mitad de agua, comunicando unos con otros de arriba abajo con tubos bastante anchos; son generalmente de hierro ó fundición vidriada, y cada uno de ellos recibe por un tubo de igual materia los vapores de tres retortas superpuestas.

Cargadas las retortas con la masa que ha de destilarse, se coloca en el horno después de quitar la parte exterior; pero se restaura enseguida la pared con ladrillos y lúten, dejando solamente aberturas para el paso de los cuellos, los cuales descansan entonces en la parte móvil, mientras que el fondo de las retortas se apoya en un pare-

daño del horno entre los dos hogares: se deja entre las retortas un espacio hueco de 12 á 15 centímetros para que la llama pueda circular libremente por todas las partes del horno antes de ir á la chimenea. Se empieza la calefacción con fuego lento, y en el ínterin se ponen los recipientes en su lugar, tapándose luego con lúten todas las juntas. Al cabo de 6 á 8 horas el fuego ha ido aumentando gradualmente, y una porción del agua que se encuentra todavía en la masa, se volatiliza, á la vez que la otra porción origina con el carbon hidrógeno carbonado y óxido de carbono, desprendiéndose también ácido sulfuroso. Terminada esta fase, cambia la naturaleza de los gases, y se desprenden gases combustibles que se inflaman espontáneamente: tales gases son óxidos de carbono é hidrógeno fosforado, encerrando quizás también un poco de óxido de carbono saturado de vapores de fósforo. Primero arden con una llama blanca muy alumbradora, que después se vuelve pardo-azulada. A fin de alejar lo más rápidamente posible los gases nocivos á la salud de los obreros, se dispone encima de los recipientes y en toda la longitud del horno un cuévano en forma de techo, en medio del cual se destaca una chimenea de madera que lleva los gases al exterior. (1) La destilación del fósforo comienza con el desprendimiento de los gases combustibles, desprendimiento que no cesa un instante mientras dura la operación, y cuando se para, lo cual se conoce por la desaparición de la llama azul que se escapa del orificio libre del recipiente, es señal de que no destila más fósforo. Durante la destilación se mantiene el agua de los recipientes á una baja temperatura. Después de calentar por espacio de unas 46 horas, hasta llegar al rojo blanco, la cantidad del fósforo que destila, disminuye de modo tal, que no remunera

los gastos de la calefacción. Los recipientes se quitan entonces y se vacía debajo del agua en una cuba de fósforo que encierran y que, por efecto de su mezcla con fosfuro de silicio, fosfuro de carbono, fósforo amorfo y otras modificaciones alotrópicas, es moreno, rojo, negro ó blanco. Cuando el horno está completamente frío, debe desmontarse, sacarse las retortas, limpiarlas con una espátula de hierro y después se cargan de nuevo lo mismo que el horno. 100 kilogramos de la mezcla introducida en las retortas dan unos 14  $\frac{1}{2}$  de fósforo bruto húmedo, que después de fundirlo nuevamente pesan 12'600 kilogramos.

El método que *Wöhler* recomendó para la preparación del fósforo con una mezcla de polvo de huesos, de carbon y de arena, casi no puede emplearse ventajosamente para la preparación en grande escala de ese cuerpo, aun suponiendo que se tengan retortas bastante refractarias, y que la descomposición del fosfato de calcio por la sílice sea completa; y en efecto, no se obtendrá jamás tanto fósforo con la misma cantidad de combustible, si se introduce en las retortas una masa que no contenga más que el tercio del ácido fosfórico encerrado en la masa empleada hasta aquí, y si además se añade otra sustancia, la sílice que falta en la mezcla ordinaria, y con ello la masa nueva exige para su descomposición una temperatura mucho más alta, es decir, exige más combustible. *C. Brisson* modificó el procedimiento de *Wöhler* añadiendo carbonato de sodio á la mezcla precedente y fundiendo la masa en un horno de cubo. La operación debe dirigirse de manera que el fósforo que ha quedado libre no llegue al contacto del aire, lo que en la práctica no puede obtenerse sino difícilmente.

El residuo de la fabricación del fósforo es un poderoso agente de clarificación, máxime para la glicerina (según *A. v. Schrötter*), y se busca para este uso.

(1) *S. H. Playeur* propuso (1874) dirigir los gases que se exhelen, á un depósito de sulfato de cobre, con el cual se obtendría fosfuro de cobre, que puede utilizarse en la fabricación de bronce fosforoso.

6. DEPURACION Y CONSERVACION DEL FÓSFORO. El fósforo bruto extraído por destilación es una mezcla de fósforo puro, de combinaciones de ese cuerpo de carbon y silicio, fósforo rojo y negro y otras diversas sustancias extrañas. Para purificarlo se hacía antiguamente pasar en estado derretido por entre una piel de gamuza. Se procedía al efecto de la manera siguiente: encerrábase el fósforo en un pedazo de piel de gamuza mojada, se ataba ésta y se colocaba la bolsa C así obtenida (fig. 9, PRODUCTOS QUÍMICOS ANIMALES) en un colocador de cobre contenido en un vaso AA que encerraba agua calentada á 50 ó 60 grados. Así que todo el fósforo estaba derretido, se aplicaba á la bolsa una cápsula de madera DD, y apretando por medio del mango E y de la palanca GG, se hacía pasar el fósforo á través de la piel. En las fábricas francesas se apura actualmente el fósforo de otra manera, que consiste en filtrarlo por negro animal en grano. Al efecto, se extiende el negro en una capa de 6 á 10 centímetros sobre el doble fondo taladrado de agujeros del vaso A, y se llena éste hasta los dos tercios con agua, cuya temperatura se mantiene á 60 grados por medio del baño de maria B (fig. 10). El fósforo bruto colocado en el vaso A entra en fusión, se filtra á través del negro animal y se vacía por la espita C del tubo E (fig. 11) en el vaso F, que está lleno con agua y calentado por el baño de maria G; en H se encuentra un doble fondo taladrado de agujeros y cubierto con una piel de gamuza, á través de la cual pasa el fósforo comprimido por la presión del agua. El fósforo agotado se vierte por la espita J.

En virtud de otro procedimiento se usan planchas porosas hechas con la pasta de ladrillos refractarios; esas planchas están dispuestas en cilindros de hierro colado y puestas en comunicación con una máquina de vapor; el vapor de agua contenido en los

cilíndricos comprime el fósforo de fundido y lo hace pasar por las planchas porosas. Para impedir que los poros de las planchas se obstruyan, mézclase el fósforo bruto con polvo de carbon. El residuo de carbon (que contiene aun fósforo) se destila en retortas particulares ó se mezcla con el contenido de las retortas antes de extraer el fósforo. Si, guiendo este método, se obtendrían 95 kilogramos de fósforo apurado por 100 de fósforo bruto.

En Alemania suele practicarse la depuración del fósforo destilándolo en retortas de hierro colado. Cada una de estas retortas está colocada en una hornilla, en donde reposa sobre un trípode de hierro. Por la parte del cuello de las retortas la hornilla está tapiada con ladrillos flojamente unidos. La introducción de las retortas en esa hornilla se efectúa por el mismo lado. Su cuello se sumerge hasta la profundidad de unos 15 á 20 milímetros en el agua que se encuentra en una cubeta, y que desborda así que cierta cantidad de fósforo aumenta el contenido del vaso. El fósforo bruto que debe destilarse, se funde bajo el agua en una caldera de cobre y se mezcla con 12 ó 15 por ciento de arena húmeda; luego, se vierte en las retortas en la proporción de 5 ó 6 kilogramos, ó en cantidad tal que no pueda salir de las retortas cuando se derrite. Se mezcla el fósforo con arena húmeda, para que no se inflame cuando se vacía en las retortas, y éstas se ponen en su lugar. En los casos más favorables el fósforo bruto anhidro da á la destilación 90 por ciento de fósforo rectificado. En una fábrica de fósforos de París se apura el fósforo sin destilación por *via química* mezclando en la caldera de cobre que sirve para la fusión del fósforo bruto, 100 kilogramos de fósforo bruto, 3 1/2 de ácido sulfúrico inglés, y 3 1/2 de bicromato de potasio. Se efectúa una ligera efervescencia, y el fósforo que se encuentra debajo del líquido verde, se ha vuelto casi incoloro y

trasparente, de manera que inmediatamente después del lavado puede amoldarse en forma de barritas. 100 kilogramos de fósforo bruto dan, según este procedimiento, 90 de fósforo depurado.

*Modelo del fósforo.* Sólo nos falta dar al fósforo una forma cómoda, que desde mucho tiempo es la de palitos largos y delgados. Al efecto se amolda en tubos de vidrio. Se sumerge uno de los extremos del tubo en el fósforo fundido bajo el agua, y con la boca se aspira lentamente por el otro extremo, hasta que el tubo esté casi lleno enteramente de fósforo. Con el dedo se tapa el extremo superior del tubo, se saca éste y se sumerge rápidamente en agua fría; el fósforo se solidifica pronto, y por medio de un palito de madera ó una barrita de vidrio se hace salir del tubo. Para aspirar se puede usar ventajosamente en vez de la boca una vejiga de caucho, como la que á veces se emplea en el análisis volumétrico para aspirar los líquidos en las pipetas. En las fábricas francesas ese procedimiento se emplea actualmente por regla general con la modificación de que cada tubo de vidrio, de los cuales tiene el moldeador una ó dos docenas á su disposición, está provisto inferiormente de una cebolleta de hierro en medio de la cual se destaca una espita; el obrero llena el tubo de vidrio aspirando por la cebolla, cierra la espita y sumerge el tubo en el agua fría; cuando todos los tubos están llenos, se vacían abriendo la espita é introduciendo por ella un alambre, después de lo cual se llenan otra vez con fósforo. Un obrero diestro puede amoldar en un día bajo forma de palitos más de 100 kilogramos de fósforo.

*Seubert* indicó otro procedimiento para el moldeado del fósforo. El aparato que emplea consiste en una caldera de cobre D instalada en una obra de albañilería (fig. 12, PRODUCTOS QUÍMICOS ANIMALES), y en el fondo de la cual está soldado un canal de cobre a que desemboca en un recipiente de agua C.

En la caldera se encuentra un embudo de cobre A provisto de un tubo horizontal B que está destinado á recibir el fósforo, y que lo puede contener en la cantidad de 8 á 10 kilogramos. La parte horizontal del embudo termina con la espita B y con un ensanche al cual mira una plancha de cobre en que están fijos dos tubos de vidrio *aa*. El canal abierto está dividido por un tabique de madera calafateado *cc*, que impide la comunicación del agua en las dos partes del canal, y que al propio tiempo sirve de soporte á los tubos *ab*. El embudo A está lleno con fósforo, y la caldera D está llena de modo que el fósforo entre en fusión. Como se encuentra en contacto agua caliente con el tabique *cc*, correrá al principio de la operación si se abre la espita B, y si se cierra, una pequeña cantidad de fósforo en los tubos *ab*; pero éste se solidificará allí y por lo tanto tapaná los tubos. Si entonces se abre otra vez la espita, se puede, merced á la porción de fósforo solidificado que sale de los tubos, retirar unas veces de un tubo y otras de otro los palitos de fósforo, que se forman detrás de la porción salida, cortarlos y reunirlos en C al abrigo de la acción de la luz. Según las indicaciones de *Seubert*, un obrero práctico debe amoldar por medio de ese aparato 30 ó 40 kilogramos de fósforo en una hora, en tanto que *Fleck* cree que en las condiciones de temperatura más ventajosas no pueden amoldarse más de 50 kilogramos en seis horas. Si se quiere amoldar el fósforo, no en palitos sino en *gramos*, se deposita en el agua fría de un cubo una capa de agua hirviendo de 6 á 8 centímetros de espesor, de manera que las dos capas no se mezclan á la vez, y se vierte gota á gota el fósforo derretido por la espita B, en parte abierta, del aparato *Seubert*. Cada gota se solidifica en una masa dura, así que llega al agua fría. La forma de granos que es mucho más cómoda, debería preferirse á los palitos. El fósforo inglés (de *Albright*, de Birmingham) se es-