

LA PRESIÓN INTERNA DE LOS LÍQUIDOS DISOLVENTES DEL CARBÓN

POR

JOSÉ MANUEL PERTIERRA

La acción de los disolventes sobre los carbones, ha sido objeto de numerosas investigaciones (1). Estos estudios pueden ser clasificados en dos períodos. Durante un primer período, anterior al año 1931, las cantidades de materia orgánica de las turbas, lignitos y hullas, extraídas mediante diversos líquidos disolventes, representaban pequeños porcentajes, porque el fin perseguido en dichos trabajos era contribuir a aclarar la compleja constitución química de dichos cuerpos naturales. A este propósito, la acción de los líquidos disolventes, principalmente piridina, benzol, fenol, tetralina, etcétera, sobre los carbones, era realizada a la presión ordinaria y a temperaturas relativamente poco elevadas, para no producir modificaciones sensibles en los compuestos químicos, que se pretendía extraer y caracterizar. Los rendimientos obtenidos de extracto eran pequeños.

Como entre las temperaturas a que fueron utilizados dichos líquidos disolventes y las iniciales de descomposición de los carbones, quedaba aún un amplio margen inexplorado, iniciamos nosotros su estudio en el año de 1929. Y los resultados fueron publicados por vez primera en 1931, demostrando experimentalmente la

posibilidad de aumentar el rendimiento de carbón dispersado o disuelto coloidalmente, al utilizar los disolventes orgánicos líquidos a temperaturas hasta de 300° C. Fueron así logrados entonces rendimientos de carbón extraído máximo de 72,7 por 100 calculado sobre materia orgánica pura de una hulla asturiana (2).

A partir de esta publicación, efectuada simultáneamente con el trabajo realizado por A. Gillet, en Bélgica (3), quien utilizando aceite de antraceno a temperaturas de 350° C., había logrado dispersar elevados porcentajes de carbón, se inicia un segundo período en estos estudios, y en el cual, el fin perseguido es disgregar la máxima cantidad de carbón en los líquidos disolventes, para fines científicos y de aplicación industrial.

El fin perseguido en nuestros ensayos, era la de contribuir a perfeccionar el proceso de obtención del petróleo por hidrogenación catalítica de los carbones. La reacción química en este proceso es lenta y exige altas presiones y temperaturas. Pero cuando el carbón es primeramente disgregado, hasta los tamaños coloidales, mediante molinos coloidales o la preparación de una disolución coloidal, utilizando líquidos apropiados y, en este estado, se somete ahora el carbón a la hidrogenación a altas presiones, pudimos comprobar por vez primera, en 1931 (4), que la velocidad de absorción del hidrógeno por una hulla alcanza valores, expresados por la variación de las relaciones $\Delta (P/T)/\Delta t$ entre las presiones P en atmósferas, las temperaturas absolutas T y la variación de los tiempos en minutos de hasta de 2,3, o sea duplicando aquella velocidad de reacción entre el hidrógeno y el carbón, que según el proceso del Dr. Bergius, alcanza solamente a valores de 1,2 para la misma relación.

La razón de la continuación de aquellas experiencias, recogidas en parte en la presente comunicación, débese a la creciente confirmación de una teoría dada por nosotros, para explicar el proceso de hidrogenación de los carbones y que publicamos en 1931 (2), señalando que el carbón debe sufrir un proceso de solubilización, que le permita ofrecer una mayor superficie a la reacción con el hidrógeno.

Por unas investigaciones en curso, tratamos de aclarar ahora, el mecanismo de la acción de los líquidos disolventes de los carbones, que permiten obtener la casi completa solubilización de estos productos naturales, de tan alto grado de polimerización. De este modo, es posible una separación entre las materias orgánicas e inorgánicas, que constituyen aquellos combustibles.

La extracción de la hulla, con diversos líquidos disolventes, da resultados muy diversos, pero la conexión entre las propiedades físicas y químicas del disolvente y la cantidad y calidad del extracto, no ha sido aún aclarada. Han sido publicadas muy pocas investigaciones, acerca del efecto de las propiedades físicas de los líquidos disolventes del carbón y los rendimientos en cantidades extraídas. J. Kreulen (3), ha hecho una comparación entre la tensión superficial de varios disolventes y los rendimientos en bitumen extraídos, pero se ocupa principalmente de la resolución del extracto en varias fracciones, utilizando diversos disolventes, ordenados según sus tensiones superficiales.

F. I. Nellenstyn y N. M. Rodenburg (6), han estudiado el efecto de la tensión superficial de los líquidos y bitúmenes del carbón, en relación con la solubilidad. M. I. Kuznetzov (7), ha utilizado 16 compuestos orgánicos líquidos y sólidos, como disolventes a sus temperaturas de ebullición a la presión atmosférica, sobre un carbón. En sus conclusiones, deduce interesantes relaciones entre la naturaleza química del disolvente y los rendimientos en carbón extraído.

Nosotros (8) ya establecimos, en un estudio de la disolución de las hullas en fenol, tetralina y sus mezclas, que para un mínimo de la tensión superficial, se obtenía el máximo rendimiento en extracto. También señalamos el interés que tenían en aquel proceso los fenómenos físico-químicos de mojado de la superficie del carbón, su imbibición, hinchamiento, solvatación e influencia de los gases absorbidos, que intervienen en la desgregación de las grandes unidades del alto polímero, que es la hulla y su peptización.

G. Adge y R. Hubertus (9), han estudiado la relación del cua-

drado del momento dipolar a la constante dieléctrica, en función del hinchamiento de los carbones, ya que la disolución de coloides organofílicos, es producida principalmente por atracción electrostática entre los dipolos del líquido y el gel.

En la presente comunicación, damos una nueva relación entre una propiedad física de los líquidos disolventes del carbón y los rendimientos en extracto (10). Se ha hallado, que en primera aproximación, la eficacia de un disolvente sobre el carbón, es proporcional a su presión interna.

La presión externa (presión de vapor) de un líquido, puede ser despreciada a la temperatura ordinaria, en comparación con la presión interna. Esta última es dada, según van der Wáals, por la relación

$$a/v^2 = R \cdot T_0 \cdot D^0 / (v^0 - b) \cdot \mathcal{M} = \pi \quad [1]$$

en donde R está referida a un mol. del líquido; \mathcal{M} es su peso molecular; D_0 su densidad a $0^\circ C.$, T_0 es la temperatura en grados absolutos y $(v_0 - b)$ el volumen intermolecular en 1 cc. del líquido a $0^\circ C.$ El volumen intermolecular es, por ejemplo, en 1 cc. de sulfuro de carbono de $0,1441$ a $20^\circ C.$, determinado por medidas de viscosidad; siendo $D_0 = 1,292$. $\mathcal{M} = 76$ hállase que $\pi = 2904$ kg./cm².

J. H. Hildebrand (11) calcula la presión interna en otras unidades, utilizando la expresión:

$$P_i = (\mathcal{M} L_v - R T) D / \mathcal{M} = \Delta \epsilon / V \quad [2]$$

en donde \mathcal{M} es el peso molecular; L_v el calor latente de vaporización cal.-gr/gr.; R la constante de gases, expresadas en calorías por grados C.; D la densidad a la temperatura T en grados absolutos; V es el volumen molecular (\mathcal{M}/D), y $\Delta \epsilon$ la energía de vaporación por mol. Para conocer los valores de la presión interna P a las diversas temperaturas utilizadas en los ensayos de solubilización del carbón, esta ecuación de Hildebrand es de aplicación más general, pues muchos de los datos necesarios para su resolución están determinados y figuran en las tablas de constantes (12) y otros, aun-

que no están publicados, pueden ser calculados con cierta exactitud, mediante relaciones matemáticas.

Llégase en estos estudios, a la primera conclusión de que el volumen ocupado por los átomos, es sólo una parte del volumen molecular. Su valor es de 50-60 por 100 del volumen total, y prácticamente tiene igual valor para diversos compuestos. Pero su variación con la temperatura, no siendo igual, podía esperarse una relación entre las acciones que una molécula disolvente puede ejercer sobre un cuerpo y los valores de su presión interna a diversas temperaturas. El valor de $(v_l - b)$ crece rápidamente con la temperatura absoluta, y por esto disminuye el valor de la presión interna π al elevarse la temperatura.

Para calcular la presión interna según la ecuación [2], son necesarios datos sobre el calor latente de vaporización y la densidad a cada temperatura. Los calores latentes de vaporización dados en las Tablas, están referidos a las temperaturas de ebullición de los líquidos a la presión atmosférica. Para su determinación por cálculo a otras temperaturas más elevadas que aquéllas, tales como las utilizadas en las experiencias de disolución coloidal del carbón, hemos aplicado la relación dada por K. M. Watson (13). Cuando en la relación de Trouton $\mathcal{M} L_v / T$, donde $\mathcal{M} L_v$ es el calor latente o entropía molar de vaporación y T la temperatura de ebullición en grados absolutos, se sustituyen los valores experimentales, se puede anular así el efecto de polaridad de las moléculas y de sus asociaciones, que son causa de no constancia en dicha relación. Los valores así obtenidos para diversas temperaturas se llevan a un sistema de ejes coordenados, como ordenadas en función de la relación T/T_c conocida por temperatura reducida entre la temperatura de ebullición y la temperatura crítica en grados absolutos. Las curvas obtenidas para diferentes líquidos tienen una forma similar, aun con sustancias de diferente naturaleza química, y todas convergen a un punto, donde la temperatura reducida es igual a la unidad, y para la cual el calor latente de vaporización es nulo. Multiplicando las ordenadas por un factor apropiado, pueden su-

perponerse todas las curvas, y entonces los valores de la relación de Trouton, para todos los líquidos son aproximadamente proporcionales de la misma función de la temperatura reducida. Llamando

$$k \cdot \frac{L_v M}{T}$$

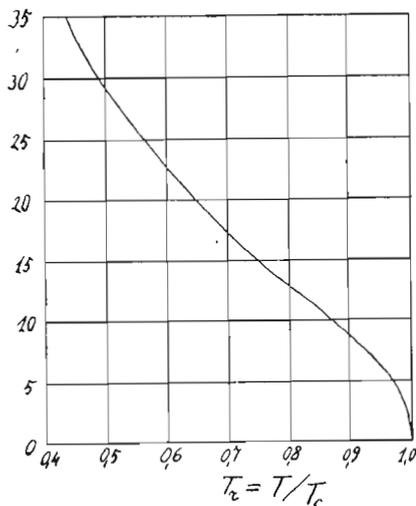


Fig. 1

Por ejemplo, para el fenol puro el calor latente de vaporización a su temperatura de ebullición 180,5° C. es de 11,836 kilogramos cal./mol; la temperatura crítica del fenol es 419° C. o 692° K.; la temperatura reducida es a 180,5° C., 453/692=0,654 y a 200° C., 473/692=0,683 y las ordenadas y_1, y_2 correspondientes a estas temperaturas reducidas, 18,1 y 19,5. La relación Trouton vale a 180,5° C. 11830/453=26,1. Aplicando la relación [3]

$$\mathcal{M} L_2 / T_2 = 26,1 \cdot 19,5 / 18,1 = 24,3; \quad 24,3 \cdot 473 = 11500 = \mathcal{M} L_v$$

para el calor latente molar de vaporización del fenol a 200° C.

Para calcular las densidades se utiliza la ecuación dada por Herz

$$D - D_c = \left[(D_0 - D_c) / T_c^n \right] \cdot (T_c - T)^n \quad [4]$$

en donde D es la densidad a T grados absolutos; D_c y T_c son

do y a las ordenadas de la figura 1, tendremos la relación siguiente, aproximadamente exacta:

$$\mathcal{M} L_1 / T_1 / \mathcal{M} L_2 / T_2 = y_1 / y_2 \quad [3]$$

$\mathcal{M} L_1, \mathcal{M} L_2$ son calores latentes, molares de vaporización a las temperaturas T_1, T_2 ; y_1, y_2 las ordenadas correspondientes. Las temperaturas críticas han sido tomadas de las Tablas o calculadas por la ecuación de Guldberg

$$T_c / T_{eb} = 1,5$$

la densidad y la temperatura crítica y D_0 la densidad al cero absoluto. R. Lautie (14) ha dado para el exponente n el valor 0,4. Cuando se conocen dos valores de la densidad a temperatura diferente, es posible representar gráficamente la densidad contra $(1-T)^n$, y desde estos dos puntos extrapolar la línea hasta un punto correspondiente a la temperatura estudiada, y para la cual se desea hallar el valor de la densidad del líquido. Cuando sólo existe un valor de la densidad, puede simplificarse la determinación teórica utilizando la ecuación dada por Lautie

$$D_0 = 4 D_c \quad [5]$$

que combinada con la [4] permite deducir

$$D_c = D_f [3 (1-T_r)^{0,4} + 1] \quad [6]$$

donde T_r , representa la temperatura reducida.

PARTE EXPERIMENTAL

Los datos experimentales referentes a porcentajes de carbón disueltos en diversos líquidos orgánicos, fueron obtenidos siguiendo la técnica ya descrita en publicaciones anteriores (15), utilizando el tratamiento en tubos de vidrios cerrados a la lámpara y autoclaves para el tratamiento con disolventes a temperaturas superiores a los puntos de ebullición y el calentamiento a reflujo para estas temperaturas u otras inferiores. En el primer caso la agitación sólo era realizada en el caso de los autoclaves, y en algunas experiencias de disolución a la presión atmosférica, el líquido fué agitado mecánicamente.

Los resultados en ensayos duplicados eran reproducibles dentro de variaciones de ± 2 por 100. Para el fin de establecer una relación entre las cantidades de carbon dispersadas y los valores de presión interna del líquido orgánico disolvente, se han reunido datos en condiciones comparables de una muestra de carbón procedente de la Sociedad Hulleras del Turón, y cuya composición elemental, referida a muestra pura, era de carbono 79,90, hidrógeno 5,14 por 100.

Los datos experimentales utilizados para establecer aquella correlación están reunidos en la siguiente Tabla I, columnas A, B y C. Los ensayos fueron efectuados a 200° C., y la duración de los calentamientos figura en aquellas columnas.

TABLA I

Disolvente	Presión interna, cal./cc	A		B		C		D	
		Dis %	Min.						
Piridina.....	56,8	21,6	375	32,6	930	39,6	1095	56,9	315
Anilina.....	77,1	45,2	345	63,0	915	68,1	1245	31,6	315
Quinoleína..	72,2	42,4	315	53,6	915	56,3	1115	26,6	315
Tretalina....	61,4	27,3	350	—	—	—	—	—	—
m-Cresol....	83,0	52,0	350	—	—	—	—	—	—

La duración del calentamiento, permite agrupar los resultados de las columnas A, B y C en tres grupos. La columna D, se refiere a otro carbón bituminoso.

Efectuada su representación gráfica sobre las coordenadas, presión interna y las cantidades de carbón extraídas, referidas a muestra pura, resultan (fig. 2) tres series de puntos que determinan líneas aproximadamente rectas, señalando claramente la relación directa que se establece entre los valores de aquella propiedad física de los líquidos disolventes y los rendimientos en carbón extraídos.

También han sido representados sobre esta figura los resultados obtenidos a la temperatura de 300°C, en atmósfera de hidrógeno a presión con fenol (presión interna 28,0, cantidad de carbón extraída 55,5 por 100 sobre muestra pura en 2 horas) y con tetralina (presión interna 37,3, cantidad de carbón extraída 62,2 en 2 horas) y en ella se aprecia una relación igualmente directa entre la presión interna y el porcentaje extraído (línea E).

Las líneas resultantes pueden representarse por ecuaciones lineales del tipo $E \%_0 = a + b \cdot P_i$, en la que los coeficientes va-

rían con la duración de la extracción, con la temperatura y con la naturaleza del carbón. El estudio de esta ecuación para las líneas

Horas	Línea	Ecuación
6	A	$E^{\circ}/o = -35,0 + 1,05, P_i$
15	B	$E^{\circ}/o = -33,9 + 1,17 P_i$
18	C	$E^{\circ}/o = -15,0 + 0,96 P_i$

A, B y C señala que el coeficiente b de la presión interna, es prácticamente constante como era de esperar, dado que el valor de dicha presión sólo es función de la temperatura. Pero el término constante a sufre un descenso al crecer la duración del ensayo, en su influencia negativa sobre el rendimiento en extracto. El rendi-

$E\%$

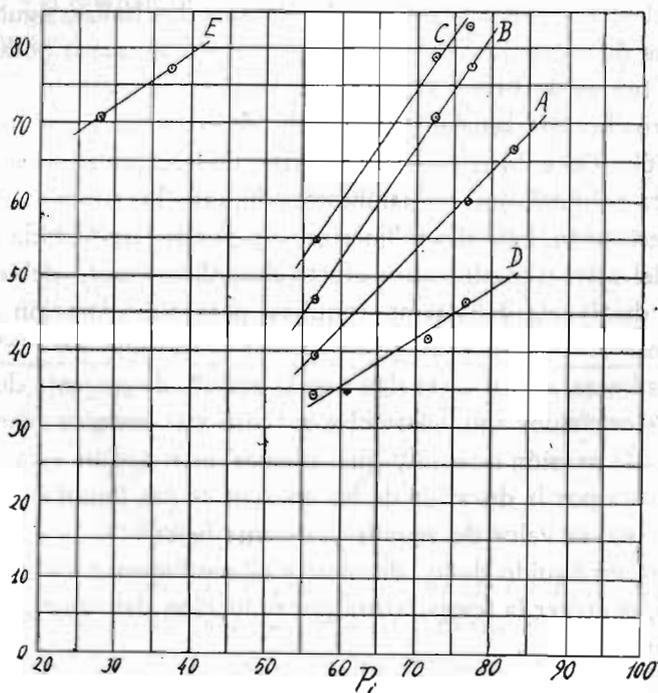


Fig: 2



miento no es máximo aun después de 18 horas, lo que indica la lentitud de despolimerización de la citada hulla a 200°C., ya que el término negativo continúa después de aquel tiempo decreciendo.

Sobre otra hulla asturiana procedente de la Sociedad Duro-Felguera, Mosquitera, capas Venta a Inglesa y de composición elemental similar a la anteriormente citada (Carbono 81,69, Hidrógeno 5,32 por 100 referido a muestra pura) ha sido estudiada la acción de la piridina, anilina y quinoleína a la temperatura de 200°C. Los rendimientos en carbón extraído figuran en la columna D, Tabla I así como la duración del calentamiento.

La comparación de estos valores con los dados en la columna A, señala cuán diferente comportamiento presentan ante la acción de los disolventes ambas hullas, a pesar de tener análoga composición elemental y similar estructura bencenoidea. El rendimiento en ácidos bencenocarboxílicos, desde estas dos hullas, siguiendo la técnica de oxidación del carbón con permanganato potásico ya dada (16), es de 44,6 y 43,8 por 100 respectivamente.

Estos hechos señalan, que desde el punto de vista físico, las dos hullas tienen que presentar ciertas diferencias en su estructura física coloidal, que se manifiestan durante los procesos de despolimerización. Esta despolimerización puede ser debida a la acción del calor o también por efecto despolimerizante debido al líquido disolvente. Este tema requiere para su aclaración nuevos ensayos.

Las líneas A, B y C señalan que la acción disgregante de los líquidos orgánicos aquí ensayados es tanto más energética cuanto mayor sea la presión interna y que además esta acción está más influenciada por la duración de los ensayos en los líquidos que presentan mayor valor de aquella constante física.

Para un líquido dado, disminuye el rendimiento en carbón extraído, al crecer la temperatura por reducción del valor de su presión interna.

VELOCIDAD DE DISOLUCION

En la aclaración del mecanismo de la disolución coloidal de los carbones, tiene interés el estudio de las constantes de velocidad de solución. Aquel proceso es complicado, pero pueden distinguirse dos períodos: un primer período con velocidad de disolución muy rápida durante los primeros momentos y un segundo período, durante el cual desciende la velocidad de disolución. La razón para este brusco descenso de la velocidad de disolución, débese al hecho de que tanto en las hullas como en los lignitos, existen dos grupos de cuerpos extraíbles: uno formado por los bitúmenes fácilmente solubles en un tiempo relativamente corto y otro más difícilmente soluble, cuya desintegración y simplificación requiere un tiempo más amplio.

En la Tabla II figuran los porcentajes de carbón disueltos en anilina a la temperatura de 200°C. en tubo cerrado, los tiempos de calentamiento en minutos y las constantes de reacción cuando se considera el proceso de disolución como mono o bimolecular. Se observa que excluido el primer período de disolución del bitumen, los hidrocarburos y resinas, y a partir de la primera hora de acción del disolvente, el proceso se continúa según una ley de acuerdo con la velocidad de las reacciones químicas bimoleculares.

Tiempos min.	% Disuelto x	% Residuo a-x	$K_1 = -\ln \frac{a-x}{a}$ t	$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
60	30,2	69,8	0,0069	0,0043
180	34,3	65,7	0,0023	0,00173
345	45,2	54,8	0,0017	0,0012
915	63,0	37,0	0,0010	0,0011
1245	68,1	31,9	0,00092	0,0010
1605	72,7	27,3	0,00081	0,0010

El primer estudio teórico del problema de reacción en una superficie líquido-sólido y del proceso de disolución, realizado por Noyes y Whitney (17), seguía una ley idéntica a la de una reacción unimolecular, debido a ser el factor determinante en dicho proce-

so el grado de difusión, que es proporcional al gradiente de concentración según la ley de Fick. Estas teorías han recibido frecuentemente críticas, mediante resultados experimentales.

Puede deducirse aparentemente de los resultados de la Tabla II, que el segundo período del proceso de disolución coloidal del carbón, tiene lugar por una acción del líquido disolvente sobre las unidades de aquél, siguiendo un proceso bimolecular. Esto confirma también la observación hecha por nosotros, de una mayor riqueza micelar o de macromoléculas en las disoluciones coloidales obtenidas con disolventes de tensión superficial elevadas o al menos superiores a la tensión superficial de los bitúmenes extraídos de las hullas, cuyos valores a 35°C oscilan entre 32 a 34 dinas/cm.

No parece ser el fenómeno de la difusión, el factor determinante que gobierna el desarrollo del proceso de disolución del carbón.

La extracción del carbón por disolventes, no es sólo un sencillo proceso físico de disolución, sino que ocurre una desintegración química de los altos polímeros orgánicos constituyentes de aquél, cuyos productos son tomados por el disolvente y también unidos a éste en alguna forma, como se demuestra en los balances de los elementos químicos.

Puesto que ocurre una fuerte solvatación en los carbones antes de su disolución (18), puede pensarse de un modo similar al caso de los poliestirols (19), que las macromoléculas están unidas en los carbones por fuerzas secundarias.

CONCLUSIONES

Estos resultados acumulan confirmación experimental sobre la teoría dada por nosotros para explicar el proceso de conversión del carbón en petróleo por hidrogenación a elevadas presiones, que requiere:

—Un mojado y una penetración por el líquido orgánico disolvente en las unidades complejas constituyentes del carbón.

—La reducción de las fuerzas de valencia primarias o secundarias, que mantienen unidas las unidades micelares o macromoléculas.

—La despolimerización o rotura de estas grandes unidades.

—Su disolución por solvatación con el líquido disolvente orgánico.

—Y su rápida reacción con el hidrógeno como efecto de la gran superficie entonces ofrecida por la fase dispersa.

El estudio de las constantes de velocidad de disolución señala que el segundo período ocurre según la ley de las reacciones bimoleculares.

Se ha establecido una relación directa entre la presión interna de los líquidos orgánicos disolventes del carbón y las cantidades extraídas por aquéllas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) W. Fuch, *Die Chemie der Kohle*.
- (2) J. M. Pertierra, *ESTOS ANALES*, 29, 663, 1931.
- (3) *Proceedings Internat. Conference Bituminous Coal*, II, 13, 1931.
- (4) J. M. Pertierra, *ESTOS ANALES*, 31, 779, 1933.
- (5) *Brennstoff-Chemie*, 16, 165, 1935.
- (6) *15^{eme} Congres Chim. Ind.*, Bruxelles, 1935; *Chimie et Ind.*, 1054, 1936.
- (7) *Tverdongo Topliva*, 6, 515, 1936, *Fuel*, 16, 114, 1937.
- (8) J. M. Pertierra, *ESTOS ANALES*, 32, 702, 1934; *J. Inst. Fuel*, 1935; *Fuel*, 13, 23, 1934; *Chaleur et Ind.*, 15, 442, 1934.
- (9) *Braunkohlenarchiv*, 46, 3, 1936.
- (10) M. W. Kiebler, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1.389, 1940.
- (11) J. H. Hildebrand, *Solubility of Non Electrolytes*, 2 ed., 103, 1936.
- (12) Landolt-Bornstein, *Tablas de Constantes. International Critical Tables*, Vol. V, 1929.
- (13) *Ind. Eng. Chem.*, 23, 360, 1931.
- (14) *C. r.*, 200, 5, 1935.
- (15) J. M. Pertierra, *ESTOS ANALES*, 29, 663, 1931; 31, 271, 779, 1933.
- (16) J. M. Pertierra, *ESTOS ANALES*, 33, 500, 1935.
- (17) *Z. physik. Chem.*, 23, 689, 1937.
- (18) J. M. Pertierra, *ESTOS ANALES*, 32, 792, 1934.
- (19) R. Houwink, *Chemie und Technologie der Kunstoffs*, 1939.—H. Mark. *Allgem. Grundlagen der hochpolymeren Chemie*, 1940.

PUBLICACIONES

DEL INSTITUTO DE QUIMICA APLICADA

SECCION: INSTITUTO DEL CARBON

B. A. Buylla.—El Problema del Carbón. Discurso de apertura del Curso Académico 1927-28 en la Universidad de Oviedo. Año 1927.

B. A. Buylla y J. M. Pertierra.—Síntesis de altos hidrocarburos con gas de agua. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 1929, 27, 23 (T), 1929.

B. A. Buylla.—Destilación a baja temperatura de un *cannel-coal* de Mieres (Asturias). *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 1929.

B. A. Buylla y F. Montequí.—Destilación semi-industrial a baja temperatura de un *cannel-coal* de Mieres (Asturias). *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 1930.

B. A. Buylla.—Rejuvenecimiento de una hulla de gas. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 1931.

B. A. Buylla y J. M. Pertierra.—Oxidación de hidrocarburos aromáticos, 31, 59, 1933.

B. A. Buylla y M.^a R. A. Buylla.—Auto-oxidación y reducción de fracciones ligeras de alquitrán primario. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 1933.

B. A. Buylla y M.^a R. A. Buylla.—Los compuestos húmicos del alquitrán primario. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 1933.

M.^a Rosario A. Buylla.—Los rayos X aplicados al combustible sólido. *Rev. Industrial-Minera Asturiana*, 1933.

J. M. Pertierra.—La plasticidad de un carbón berginizado. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 27, 191 (T), 1929.

J. M. Pertierra.—Estudio químico de un alquitrán primario industrial. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 28, 137, 1930.

J. M. Pertierra.—Hidrogenación de un carbón. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 28, 389, 1930.

J. M. Pertierra.—Estudios de los productos líquidos de la berginización de un carbón. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 28, 792, 1930.

J. M. Pertierra.—Desulfuración e hidrogenación catalítica de una fracción del alquitrán primario. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 28, 1435, 1930.

J. M. Pertierra.—Influencia de los constituyentes de un carbón en su coquización. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 29, 374, 1331.

J. M. Pertierra.—La dispersión coloidal del carbón. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 29, 663, 1931.

J. M. Pertierra.—Determinación cuantitativa de las bases orgánicas en un aceite de berginización. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 30, 792, 1931.

J. M. Pertierra.—Hidrogenación de un lignito. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 31, 53, 1933.

J. M. Pertierra.—La disolución coloidal del carbón. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 31, 274, 1933.

J. M. Pertierra.—Hidrogenación y desulfuración de una fracción de petróleo. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 31, 288, 1933.

J. M. Pertierra.—Disolución coloidal e hidrogenación de un lignito. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 31, 779, 1933.

J. M. Pertierra.—La disolución coloidal del carbón y su hidrogenación. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 12, 702, 1934.

J. M. Pertierra.—Hidrogenación a elevadas presiones de aceites vegetales y animales. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 33, 570, 1935.

J. M. Pertierra.—Contribución al estudio de la disolución coloidal del carbón. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 33, 500, 1935.

J. M. Pertierra.—La presión interna de los líquidos disolventes del carbón. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 37, 58, 1941.

J. M. Pertierra.—Contribution a l'étude des goudrons primaires. Desulphuration et hydrogenation catalytique d'une fraction de goudron primaire. *Chimie et Industrie*, 26 de julio, 1931.

J. M. Pertierra.—Contribution a l'étude de la dissolution colloïdale du charbon. Congreso de Química Industrial de Lieja 1935. C. R. tom. I. p. 377.

J. M. Pertierra.—La dissolution colloïdale du charbon. *Chaleur et Industrie*. III.º Congreso de Calefacción Industrial, 25, 42, 1934.

J. M. Pertierra.—The colloïdal solution of coal. Proceedings of the Third International Conference on Bituminous Coal, Pittsburgh. Tom. II, 13, 1931.

J. M. Pertierra.—The colloïdal solution of coal. *Fuel in Science and Practice*, 13, 23, 1934.

J. M. Pertierra.—Rescarch on the hydrogenation of a colloïdal solution of coal. *Journal of the Inst. of Fuel*. Octubre 1935.

J. M. Pertierra.—Nouvelle contribution a l'étude de la dissolution colloïdale de charbon. Segundo Congreso Mundial del Petróleo, París 1937.

SECCION: METALURGIA

C. del Fresno y E. Mairlot.—Valoración potenciométrica de cromatos en disolución alcalina con sulfato de vanadilo. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 30, 254, 1932.

C. del Fresno y E. Mairlot.—Valoración potenciométrica simultánea de ferricimuro y cromato con sulfato de vanadilo. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 31, 122, 1933.

C. del Fresno y E. Mairlot.—Valoraciones potenciométricas en disolución alcalina. Valoración del oro con sulfato de vanadilo. *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, 31, 531, 1933.

C. del Fresno y E. Mairlot.—Valoraciones potenciométricas en disolución alcalina. Valoración del cobre y de la plata. Anales Soc. Esp. de Física y Química, 32, 280, 1934.

C. del Fresno E. Mairlot.—Valoraciones potenciométricas en disolución alcalina con sulfato de vanadilo. Revista de la Academia de Ciencias, 30, 315, 1933.

C. del Fresno E. Mairlot.—Potentiometrische Bestimmungen in alkalischer Lösung. Bestimmung von Chromat und gleichzeitige Bestimmung von Chromat und Ferricyanid. Zeit. f. anorg. Chem, 212, 331, 1933.

C. del Fresno y E. Mairlot.—Potentiometrische Bestimmung in alkalischer Lösung. Bestimmung von Gold mit Vanadylsulfat. Zeit. f. anorg. Chem, 214, 73, 1933.

C. del Fresno y J. F. Mayano.—La acción del cloro sobre el óxido de hierro (ferrico) y otros óxidos. Anales Soc. Esp. de Física y Química. 32, 128, 1934.

C. del Fresno y A. Aguado.—Bromo-potentiometrische Titration von Thallium mit Chloramin. Zeit. f. analytische Chemie, 109, 334, 1937.

C. del Fresno y E. de Lafuente.—Determinazione potenziométrica. Gazzetta Chimica Italiana, 1938.

Luis Valdés † y C. del Fresno.—Valoraciones potenciométricas con ferricianuro potásico en disolución alcalina. Anales Soc. Esp. de Física y Química, 1924 y en Zeit. f. anorg. Chemie.

Luis Valdés †.—Depuración de aguas residuales por el procedimiento de los barros activados. Anales Soc. Esp. de Física y Química, 1930.