

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



ESTUDIO DE LA REACCION DE
CLORODESNITRACION DE
NITROCOMPUESTOS AROMATICOS

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD INGENIERIA QUIMICA

POR

LIC. IGNACIO VILLANUEVA FIERRO

MONTERREY, N. L.

MARZO DE 1995

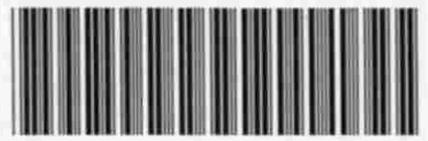
TM

QD341

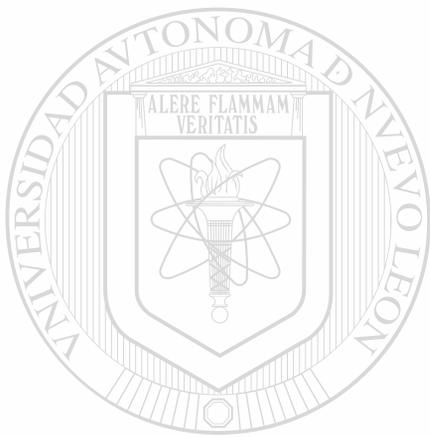
.N8

V5

c.1



1080074556

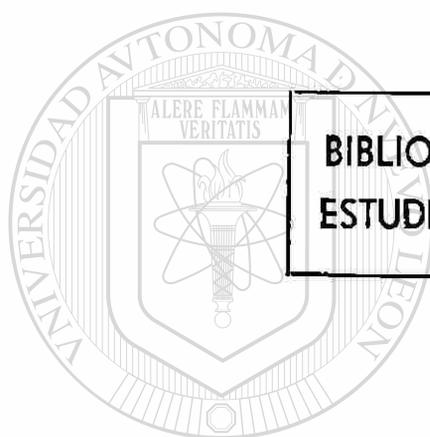


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**BIBLIOTECA, DIVISION
ESTUDIOS SUPERIORES**

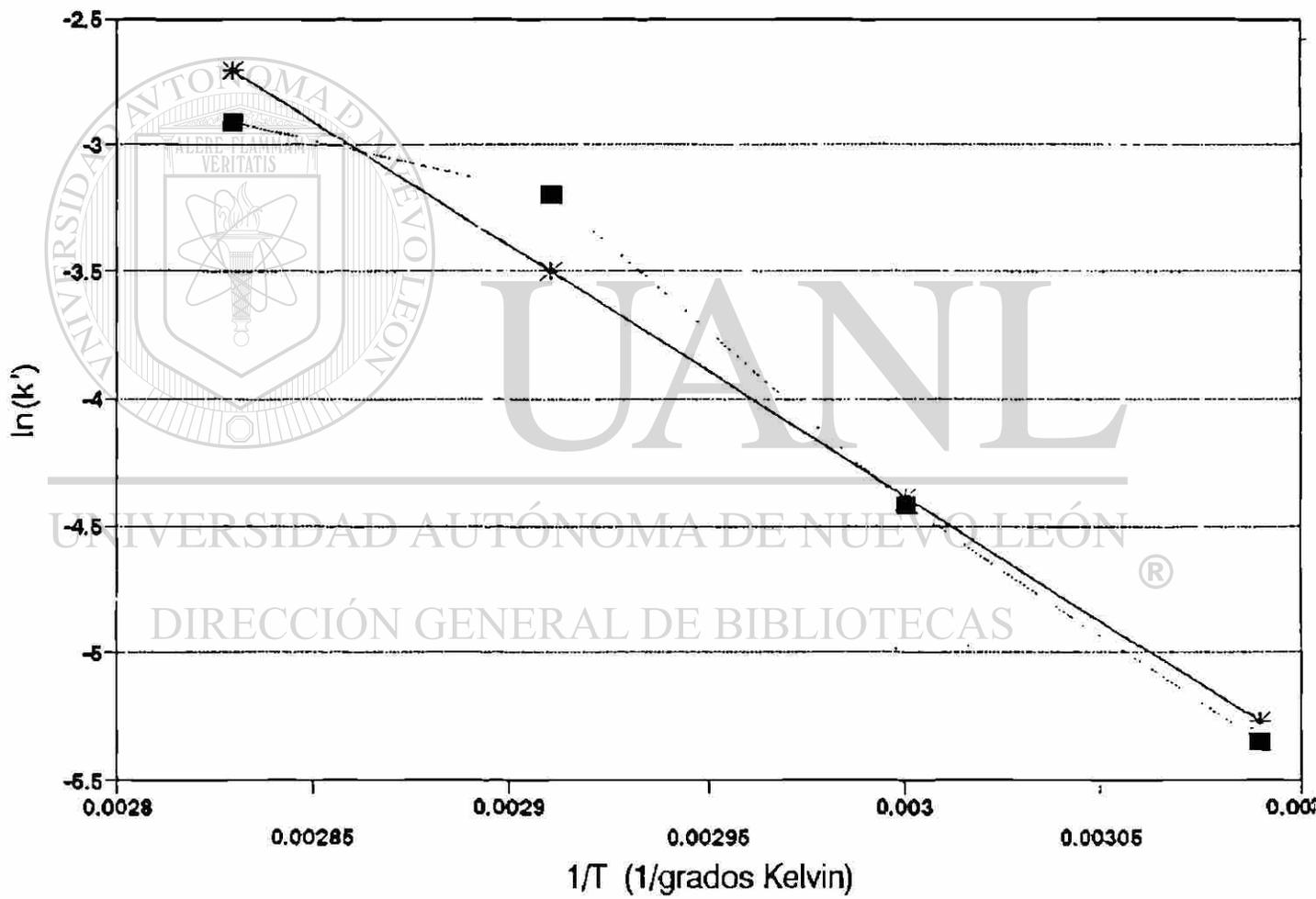
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 6'. Representacion de la Ecuacion de Arrhenius



—*— Minimos cuadradas

De la ecuacion 33, pagina 125:

$$k' = - \frac{dC_p}{dt} = \frac{C_{ip} - C_{fp}}{t_f - t_i}$$

DONDE:

C_{ip} = Concentracion inicial de pentacloronitrobenceno (mol/L)

C_{fp} = Concentracion final de pentacloronitrobenceno (mol/L)

$t_f - t_i$ = Tiempo de reaccion (hr)

$$k'(50^\circ\text{C}) = 0.00475 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{hr}) \quad \text{Pag. 125, ecuación 34.}$$

$$k'(60^\circ\text{C}) = 0.01207 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{hr}) \quad \text{Pag. 125, ecuación 35}$$

$$k'(70^\circ\text{C}) = \frac{0.3362 - 0.2130}{3} = 0.04107 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{hr})$$

$$k'(80^\circ\text{C}) = \frac{0.3362 - 0.17207}{3} = 0.05471 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{hr})$$

Las concentraciones finales a 70 u 80 °C, se calcularon de los datos de la tabla 15 (pag. 88, expresados en mol/L).

Si se incluyen los valores obtenidos a 70 y 80 °C en la tabla 34 página 127, se obtendrá la tabla 34'.

Temperatura		k'	$\ln(k')$	$1/T$
°C	°K	mol/(L.hr)		1/°K
50	323.2	0.00475	-5.349	0.00309
60	333.2	0.01207	-4.417	0.00300
70	343.2	0.04107	-3.192	0.00291
80	353.2	0.05471	-2.906	0.00283

Tabla 34'. Datos para la construccion de la Figura 6'.

Al hacer una representación gráfica de la ecuacion de Arrhenius con los datos de la tabla 34' (Figura 6'), se obtiene que la energía de activación E tiene un valor de 19,640 cal/mol, y el factor de frecuencia $k_0 = 9.37 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{hr})$.

Los valores obtenidos para E y k_0 son similares a los obtenidos con solamente 2 puntos (paginas 127 y 128).

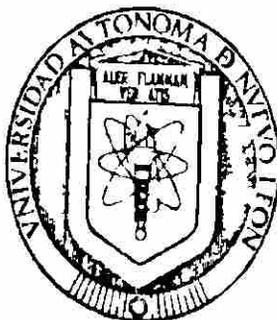
F E D E R R A T A S

- 1.- En el punto 4.8.2, pagina 136, aparece la palabra "graficación", la cual debe substituirse por "representación gráfica". Hacer lo mismo donde aparezca dicha expresión.
- 2.- En la pagina 1, primera linea del último párrafo, debe substituirse la expresión "corridas cinéticas" por "ensayos para determinar las cinéticas".
- 3.- En la página 1, última linea del último párrafo , la Energía de activación se indicó en "calorias", lo correcto es "calorias/mol".
- 4.- Los tres primeros párrafos de la sección 1.1 (pág. 3) forman el "Resumen" del escrito.
- 5.- Todo el capítulo del "Resumen" (páginas 1 y 2), forma las "Conclusiones".
- 6.- Las "Conclusiones", capítulo 5, en realidad forman parte del capítulo de "Resultados y Discusión".
- 7.- En la pagina 6, se omitió el signo "menor que" y "mayor que". En el esquema 1, debe leerse " $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ " y en el esquema 2 debe leerse " $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ".
- 8.- En el último párrafo de la página 18 debe leerse "anestésico" en lugar de "anetésico".
- 9.- En la página 101 se emplea la expresión "controlante", la cual está mejor indicada como "paso o etapa limitante".
- 10.- A pesar de que 2 puntos son suficientes para trazar una linea recta, no son suficientes para observar una tendencia, por ello, se anexa la Representación de la ecuacion de Arrenius (figura 6, pag. 127) incluyendo el valor del factor dependiente de la temperatura (k) a 70 y 80 °C.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



*Estudio de la Reacción de Clorodesnitración de Nitrocompuestos
Aromaticos.*

TESIS

UANL

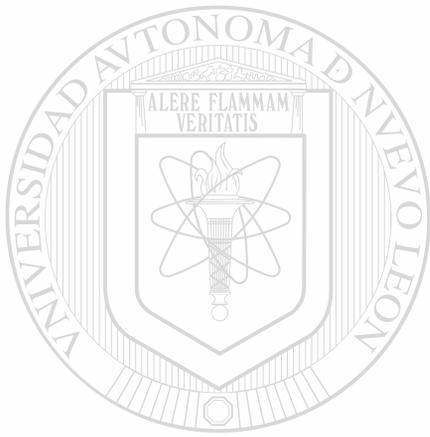
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO
DE MAESTRIA EN : CIENCIAS
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ESPECIALIDAD : INGENIERIA QUIMICA

POR

IGNACIO VILLANUEVA FIERRO

TM
00341
7.N8
V5



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Marzo de 1995.

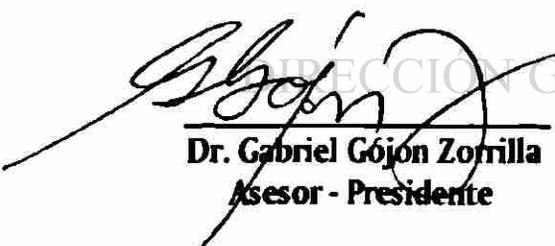
Q.I. ANDRES CERDA ONOFRE
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

La tesis elaborada por el I.Q. Ignacio Villanueva Fierro titulada :

**" ESTUDIO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DE
NITROCOMPUESTOS AROMATICOS "**

*Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al grado académico de
Maestría en Ciencias, Especialidad en Ingeniería Química.*

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

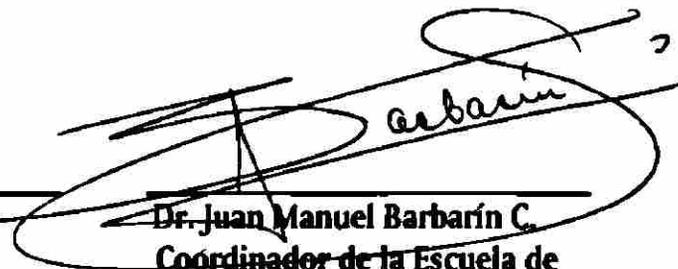


Dr. Gabriel Gójon Zorrilla
Asesor - Presidente

Dra. Julia Verde Star
Secretario



Dr. José María Viader Salvado
Vocal



Dr. Juan Manuel Barbarín C.
Coordinador de la Escuela de
Graduados en Ciencias.

DEDICATORIA

A mis Padres :

Urbano y Florencia, con profunda gratitud.

A mis Hermanos :

Ma. Joaquina, Urbano, Bernardo, Gilberto, Alejandro y Cipriano; espero sigan conduciéndose por el camino bueno y así obtengan su recompensa.

A mi Esposa :

Ma. de Jesús, por su gran paciencia y cariño.

A mis Hijas :

Bere, Sara, Mica, Elia, Monse y Kity.

A mis Amigos :

A todos aquellos con que he compartido de una manera directa o indirecta mi breve estancia sobre la tierra.

A G R A D E C I M I E N T O S

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Antonio Hinojosa por haberme cedido este proyecto de Investigación. Así mismo, al Dr. Gabriel Gójon por su valiosa dirección y colaboración; la guía de él fue indispensable para terminar el presente trabajo.

Merece mencionarse que obtuve, cuando así lo necesité, la colaboración de los compañeros de laboratorio, con quienes compartí agradables experiencias.

Finalmente, va mi reconocimiento para el Grupo CYDSA S. A. de C. V., ya que parcialmente cubrió los gastos en que se incurrió en el presente estudio y porque sabe mantenerse a la vanguardia utilizando una valiosa herramienta: La Investigación y Desarrollo.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN [®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

INDICE

RESUMEN	1
-------------------	---

CAPITULO 1

INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

1.1 Generalidades	3
1.2 Estudios Previos Sobre la Reacción de Clorodesnitraci3n.	4

CAPITULO 2

MATERIAL Y EQUIPO

2.1 Equipo Utilizado.	12
2.2 Reactivos Utilizados.	15

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)

3.1 Purificaci3n de Pentacloronitrobenceno.	24
3.1.1 Descripci3n del Procedimiento.	24
3.2 Análisis de las Muestras de Pentacloronitrobenceno Recristalizado.	26
3.2.1 Descripci3n del Método	26
3.2.2 Método de Normalizaci3n.	28
3.3 Análisis de las Muestras Recuperadas Después de Efectuar la Reacci3n en Oleum	29
3.4 Intento de Calibraci3n de una Válvula de Aguja.	30
3.4.1 Principio.	30

3.4.2	Procedimiento.	32
3.5	Proceso de Cloración.	34
3.5.1	Condiciones de Operación	37
3.5.2	Descripción de un Experimento Típico	39

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1	Purificación de Pentacloronitrobenceno.	43
4.1.1	Observaciones.	46
4.1.2	Cálculos	46
4.1.3	Discusión y Comentarios.	47
4.2	Análisis de las Muestras de Pentacloronitrobenceno Recristalizado.	48
4.2.1	"Unidades de Area" y Factores de Respuesta $R_f(i)$	48
	A. Observaciones.	49
4.2.2	Resultados	49
4.2.3	Comentarios.	53
4.3	Intento de Calibración de una Válvula de Aguja.	54
4.3.1	Resultados	54
4.3.2	Observaciones.	55
4.3.3	Comentarios.	56
4.4	Cloración de Pentacloronitrobenceno en Acido Sulfú- rico, Acido Fosfórico y Tetracloruro de Carbono	56
4.4.1	Condiciones de Operación y Resultados.	56
4.4.2	Observaciones.	58

4.5	Cloración de Pentacloronitrobenceno en Oleum. . . .	60
4.5.1	Caracterización de un Oleum.	60
4.5.2	Condiciones de Operación y Resultados. . . .	61
	A. Observaciones	61
	B. Comentarios	68
	C. Discusión de los Experimentos	69
4.5.3	Intento de Correlación entre Velocidad de Clorodesnitración y Función de Acidez de Hammett	74
	A. Observaciones y Comentarios	82
4.6	Oxidación de Hexaclorobenceno en Oleum.	83
4.6.1	Condiciones de Operación y Resultados. . . .	83
4.6.2	Observaciones.	84
4.6.3	Comentarios y Discusión.	85
4.7	Cloración de Pentacloronitrobenceno en Acido Clorosulfónico.	87
4.7.1	Experimentos Preliminares.	87
	A. Condiciones de Operación y Resultados . .	87
	B. Observaciones	87
	C. Comentarios y Discusión	89
4.7.2	Intento de Aceleración o Inhibición de la Reacción de Clorodesnitración.	90
	A. Condiciones de Operación y Resultados . .	90
	B. Observaciones	94
	C. Comentarios y Discusión	94

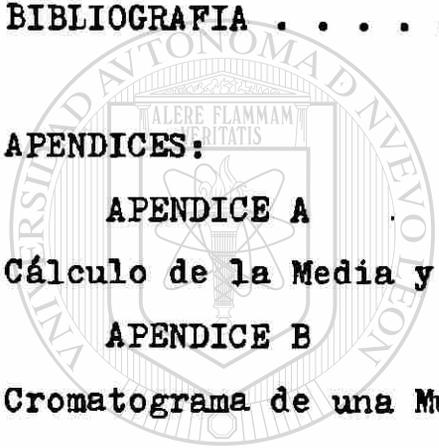
4.7.3	Estudio Detallado con Aditivos Seleccionados	96
	A. Comentarios y Resultados.	96
	B. Otros Experimentos.	99
	C. Estudio de Confiabilidad.	100
	D. Observaciones, Comentarios y Discusión. .	102
4.7.4	Estudio Cinético de la Reacción de Clorodes-	
	nitración.	104
	A. Condiciones de Operación y Seguimiento	
	de la Velocidad de Reacción	105
	B. Análisis de Regresión	112
	C. Ajuste de los Datos Experimentales. . . .	115
	D. Tratamiento de los Datos.	119
	E. Determinación del Orden de la Reacción	
	de Clorodesnitración.	123
	F. Cálculo de la Energía de Activación E	
	y Factor de Frecuencia k_0	125
4.8	Cloración de Nitrobenzeno en Acido Clorosulfónico .	132
4.8.1	Condiciones de Operación y Seguimiento	®
	de la Velocidad de Reacción.	132
4.8.2	Graficación de los Resultados Experimentales	136
4.8.3	Observaciones.	136
4.8.4	Comentarios y Discusión.	143

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

5.1	Cloración de Pentacloronitrobenzeno en Acido Sulfú-	
	rico, Acido Fosfórico, Tetracloruro de Carbono y	
	Oleum	149

5.2	Cloración de Pentacloronitrobenceno en Acido	
	Clorosulfónico.	152
5.2.1	Aspectos Cinéticos	154
5.2.2	Aspectos Mecanístico-Estequiométricos.	159
	A. Clorodesnitración en Acido	
	Clorosulfónico	159
5.3	Cloración de Nitrobenceno en Acido Clorosulfónico.	164
BIBLIOGRAFIA		168
APENDICES:		
APENDICE A		
	Cálculo de la Media y Desviación Estándar.	177
APENDICE B		
	Cromatograma de una Muestra de Pentacloronitrobenceno.	181
APENDICE C		
	Carta de Calibración.	182
APENDICE D		
	Ensamble de Agitación.	183
APENDICE E		
	Espectros Infra-Rojo de Cloranilo.	184
APENDICE F		
	Método de Mínimos Cuadrados.	186
APENDICE G		
	Tablas de Densidades del Acido Sulfúrico y Oleum	197



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APENDICE H

Determinación de la solubilidad de Cloranilo, Pentacloro
nitrobenceno y Hexaclorobenceno en Oleum 199

APENDICE I

Propiedades Físicas y Químicas del Yodo y Posibles
Compuestos que se forman con él in situ. 201

APENDICE J

Síntesis, Propiedades y Reacciones del Hexaclorobenceno. 205

A. Posibles Antecedentes de la Oxidación de

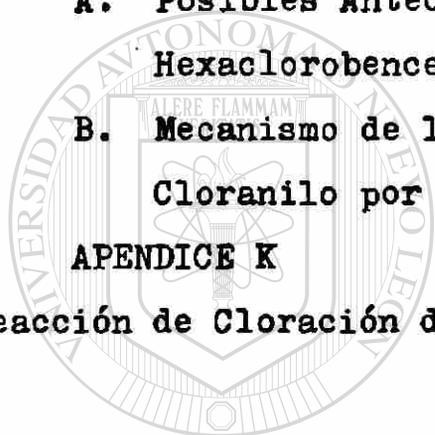
Hexaclorobenceno a Cloranilo. 209

B. Mecanismo de la Oxidación de Hexaclorobenceno a

Cloranilo por Cloro en Acido Sulfúrico Fumante. 214

APENDICE K

Reacción de Cloración del Difenilmetano. 215



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

R E S U M E N

Se adaptó el método de cromatografía de gases reportado para la cuantificación de pentacloronitrobenceno; dicho método se modificó para analizar cuantitativamente cloranilo.

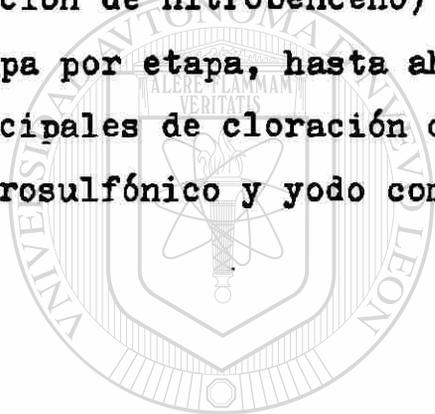
En la cloración de pentacloronitrobenceno, utilizando como medio de reacción ácido sulfúrico, ácido fosfórico o tetracloruro de carbono, con cloro y yodo (o tricloruro de antimonio) como catalizador no se llevó a cabo la reacción de cloro desnitración a temperaturas de hasta 110 °C.

Se efectuó la clorodesnitración de pentacloronitrobenceno en oleum, con formación de cloranilo a partir de hexaclorobenceno a temperatura constante entre 60 y 140 °C, con cloro y yodo como catalizador (el tricloruro de antimonio no aumenta la velocidad de reacción). La reacción de oxidación de hexaclorobenceno en estas condiciones de reacción se reporta aquí por primera vez con la obtención de un buen rendimiento de cloranilo.

Se llevaron a cabo una serie de corridas cinéticas a temperatura constante (50 ó 60 °C) para la reacción de clorodesnitración de pentacloronitrobenceno en ácido clorosulfónico, variándose en algunos casos la concentración de catalizador (yodo) y manteniendo constantes la velocidad del flujo de cloro suministrado y la velocidad de agitación de la mezcla de reacción. Se obtuvo una cinética de orden cero respecto al pentacloronitrobenceno con una energía de activación de 20,590 calorías. No se logró la aceleración o inhibición de la reac-

ción de clorodesnitración a 60 °C con 11 de los 12 aditivos utilizados; con el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol se logró disminuir en un 5.6 % la cantidad de hexaclorobenceno producida respecto al promedio de hexaclorobenceno que se obtiene al no utilizar aditivo.

Se demostró que la velocidad de la reacción de clorodesnitración es también de orden cero respecto al pentacloronitrobenzoceno en un sistema cinéticamente más complejo (cloración de nitrobenzoceno) y se propuso un esquema completo, etapa por etapa, hasta ahora no publicado sobre las rutas principales de cloración de nitrobenzoceno con cloro en ácido clorosulfónico y yodo como catalizador.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

C A P I T U L O 1

INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES

En este trabajo se estudia el efecto de diversos medios de reacción sobre la reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenceno con cloro, utilizando como catalizador principalmente yodo y a temperatura constante; además se estudia la posibilidad de inhibir o acelerar la reacción de clorodesnitración.

Se efectúa el estudio cinético de la reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenceno en ácido clorosulfónico (el medio de reacción más adecuado), dado que una búsqueda bibliográfica exhaustiva no reportó datos concernientes a la cinética de la reacción. El estudio de la cinética de la reacción es importante como herramienta que ayuda en la postulación del mecanismo de reacción y permite predecir la facilidad con que se efectuará dicha reacción.

Finalmente se analiza el comportamiento de la velocidad de la reacción respecto a la concentración de pentacloronitrobenceno en un sistema cinéticamente más complejo, utilizando como substrato nitrobenceno.

En la bibliografía^{63,65} se clasifican las reacciones en dos grandes grupos: a).- Sistemas homogéneos, y b).- Sistemas heterogéneos; a su vez se subdividen ambos en no catalíticos y catalíticos. Una reacción es homogénea si se efectúa sola-

mente en una fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace. El que un sistema esté sujeto o no a la influencia de catalizadores decide si la reacción es catalítica o no catalítica.

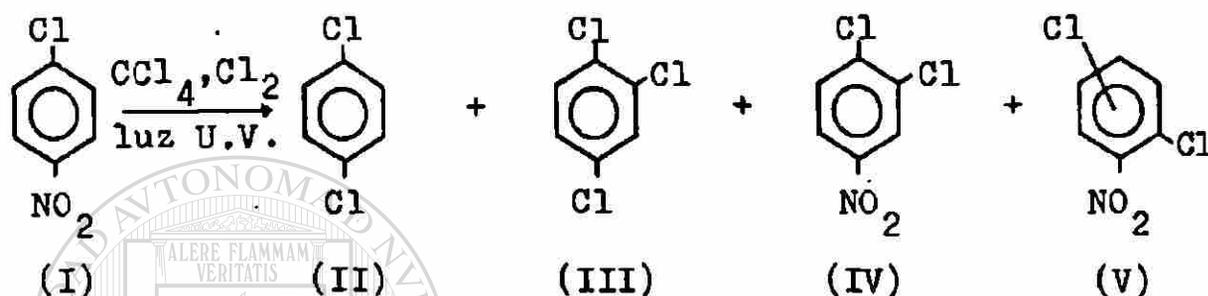
Por lo común, en las reacciones catalíticas homogéneas, el catalizador forma una fase homogénea con la mezcla de reacción, mientras que en las reacciones catalíticas heterogéneas el catalizador existe como una fase distinta de la mezcla de reacción. En sentido estricto, la reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenceno debe clasificarse dentro de las reacciones homogéneas catalíticas puesto que el catalizador está disuelto en la mezcla de reacción; sin embargo, parece que conviene considerarla más bien como "reacción heterogénea no catalítica" porque intervienen al menos dos fases (una líquida y una gaseosa) en la reacción.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

1.2 ESTUDIOS PREVIOS SOBRE LA REACCIÓN DE CLORODESNITRACION®

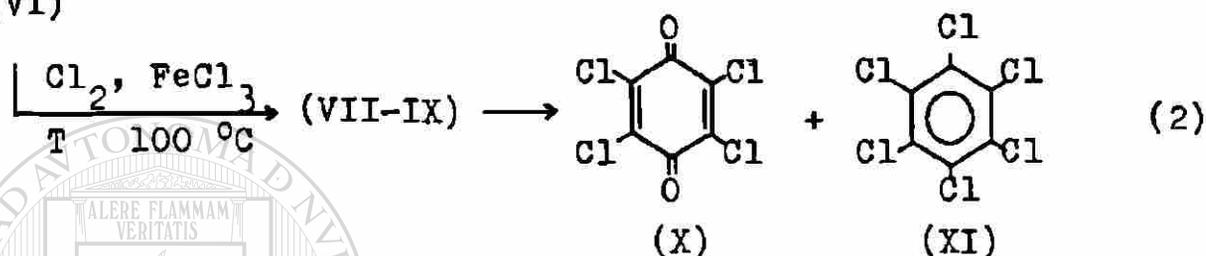
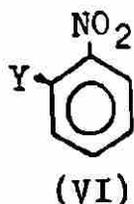
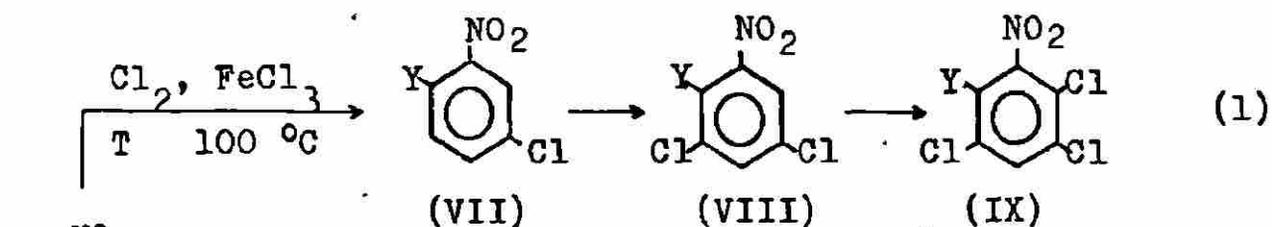
Miller y Walling¹ estudiaron el desplazamiento de sustituyentes aromáticos por átomos de halógenos y propusieron que el proceso de substitución se daba mediante radicales libres; sin embargo en las condiciones de reacción estudiadas (con cloroformo o tetracloruro de carbono entre 65-70 °C, luz U.V. y 90 minutos de cloración) no lograron observar la cloración fotoiniciada de p-bromonitrobenceno²; más tarde, Everly y Traynham^{2,3} efectuaron la cloración de p-bromonitrobenceno y p-cloronitrobenceno (I) en tetracloruro de carbono a tempera-

tura ambiente y con luz U.V. encontrando que, después de un tiempo de reacción prolongado, se conseguía la clorodesnitración produciéndose principalmente p-bromoclorobenceno y p-diclorobenceno (II), respectivamente; en seguida se muestran los principales productos formados:



Estos autores^{2,3} indican que la clorodesnitración del p-cloro nitrobenzeno (I) se efectúa vía radicales libres.

Engelsma y Kooyman⁴ efectuaron (entre otras) la cloración en fase gaseosa (a 375 °C, con un tiempo de contacto de 46 segundos) de cloronitrobenzenos; presumiblemente la clorodesnitración del nitrobenzeno para formar principalmente clorobenceno se efectuaba mediante radicales libres. Miller y White⁵ reportaron que en la cloración de o-cloronitrobenzeno y o-nitrofenol con cloruro férrico y cloro, entre 130-200 °C, la reacción se iniciaba térmicamente con radicales libres e involucraba la cloración, desnitración y/u oxidación que podían ocurrir simultáneamente (esquema 2); mientras que un mecanismo ionico se presentaba si la misma reacción se efectuaba a bajas temperaturas (esquema 1).

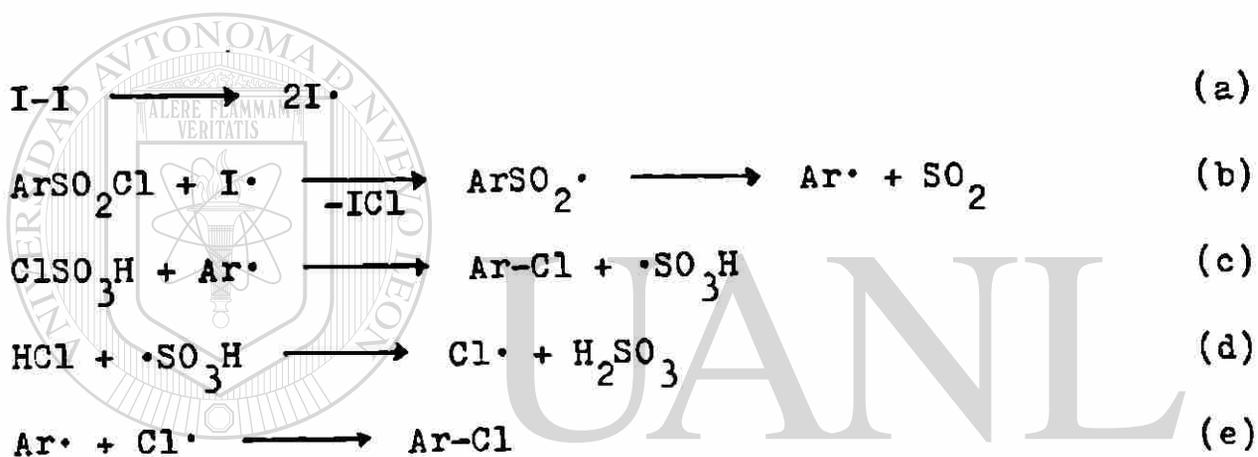


donde $Y = \text{H}, \text{OH}$ ó Cl .

En este trabajo de investigación⁵ se afirma que la conversión de los compuestos nitroaromáticos a cloranilo (X) fue de 17-29 % y la conversión a hexaclorobenceno (XI) de 7-89 %.

Cremlyn y Cronje⁶ también realizaron la cloración de haluros aromáticos calentando una mezcla del substrato aromático con ácido clorosulfónico y yodo (o monocloruro de yodo), produciendo en condiciones moderadas un gran número de compuestos policloroaromáticos y demostrando que el rendimiento se incrementaba con la cantidad de yodo presente. Estos investigadores⁶ mostraron sin lugar a dudas que el monocloruro de yodo como tal era capaz de clorar substratos aromáticos y que al irradiar una mezcla de p-diclorobenceno, ácido clorosulfónico y yodo con luz U.V. se aceleraba notablemente la reacción. Sin embargo, encontraron que al adicionar peróxido de benzoilo

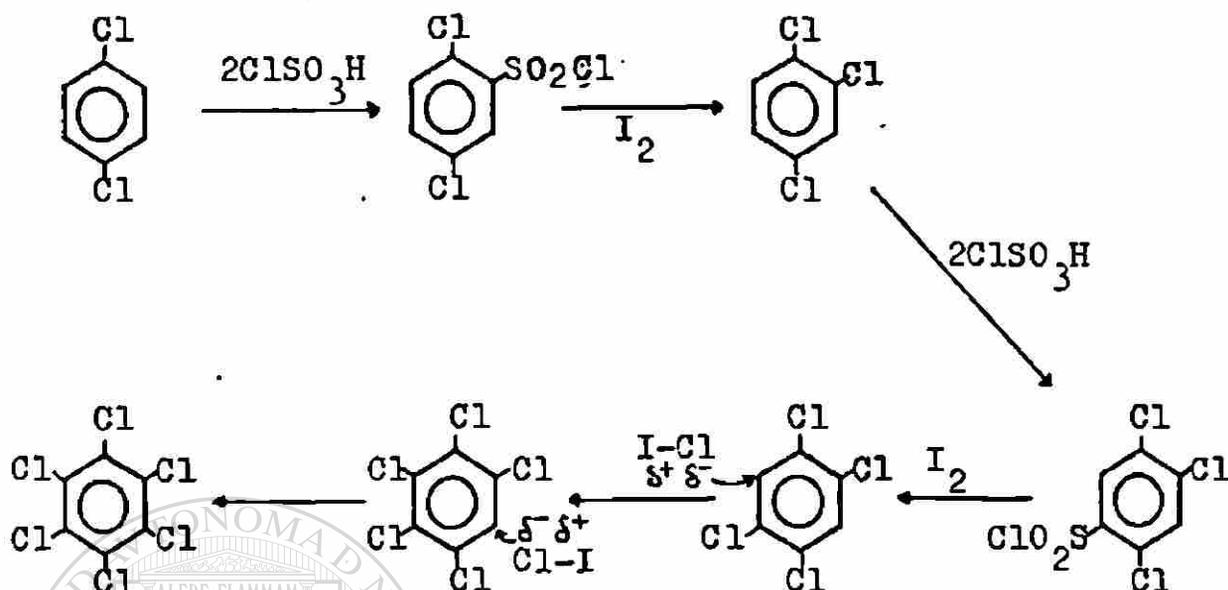
en lugar de yodo (un iniciador utilizado ampliamente como fuente de radicales libres) a la mezcla de p-diclorobenceno y ácido clorosulfónico solo se llevaba a cabo la clorosulfonación. Propusieron un mecanismo por radicales libres que incluye la descomposición homolítica del enlace yodo-yodo relativamente débil. Subsecuentes etapas involucran la reacción de radicales libres arilo con ácido clorosulfónico y con el radical cloro (esquema 3). El mecanismo completo de la cloración del p-diclorobenceno se muestra⁶ en el esquema 4.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Esquema 3

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Esquema 4

Existe un reporte que nos hace poner en entredicho la etapa (b) del esquema 3 propuesta por Cremlyn y Cronje⁶, ya que en él⁷ se prueba que la reacción $\text{ArSO}_2\cdot \longrightarrow \text{Ar}\cdot + \text{SO}_2$ requiere de condiciones muy drásticas. Por el contrario, la reacción opuesta ($\text{Ar}\cdot + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{ArSO}_2\cdot$) se puede llevar a cabo fácilmente⁸; da Silva y Waters⁹ lograron generar radicales $\text{ArSO}_2\cdot$ por termólisis de yoduros de arilsulfonilo a temperaturas moderadas en benceno y otros solventes apróticos:

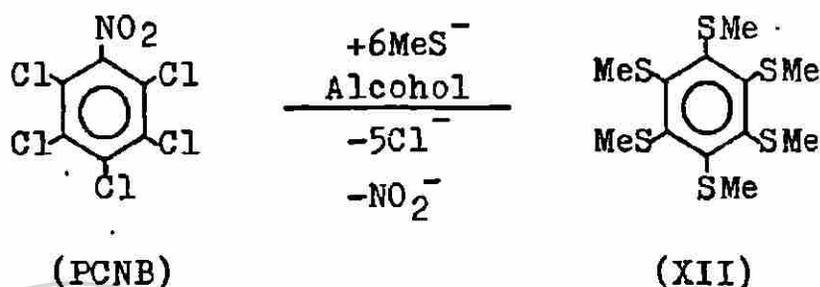


Los mismos autores⁹ encontraron que la p-benzoquinona actúa como inhibidor por su gran afinidad con los radicales arilsulfonilo. También se sabe que los radicales $\text{RSO}_2\cdot$ son capaces

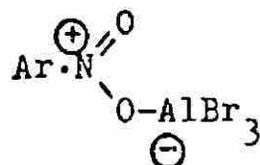
de reaccionar por transferencia de átomos de halógeno⁸ (por ejemplo: $\text{RSO}_2\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{RSO}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$). Las principales conclusiones de da Silva y Waters⁹ fueron confirmadas por Benati y colaboradores¹⁰. Cabe aquí sugerir que la adición de cantidades catalíticas de cloruro cuproso podría arrojar luz sobre el mecanismo de las reacciones reportadas por Cremlyn y Cronje, ya que, según Bain y colaboradores⁷, este compuesto acelera las reacciones de sustitución aromática homolítica en que participan los haluros de arilsulfonilo (etapa b del esquema 3).

Por otra parte se han documentado varios casos¹¹⁻²⁴ de reacciones de clorodesnitración de substratos aromáticos en que el mecanismo es una sustitución nucleófila; Hashem¹³ estudió la sustitución del grupo nitro del pentacloronitrobenzeno (PCNB) por los nucleófilos OH^- , SH^- , CH_3O^- y NH_3 ; Bolton y Sandall¹⁵ estudiaron también la sustitución nucleófila en metanol a 317.7 °K sobre PCNB por CH_3O^- y F^- , obteniendo principalmente pentacloroanisol y fluoropentaclorobenceno, respectivamente. Finger y Kruse²⁰ ya habían estudiado la sustitución con ion fluoruro en metanol sobre PCNB para obtener el fluoropentaclorobenceno. En Chemical Abstracts²⁴ se cita la reacción del radical aniónico derivado del PCNB con ion metóxido por sustitución de un átomo de cloro. Dicha reacción (una sustitución nucleófila) es 2-3 veces más rápida que la correspondiente del PCNB. Un estudio del espectro ESR²⁴ del radical aniónico revela que los sistemas de electrones π del anillo y del grupo nitro son independientes. 4

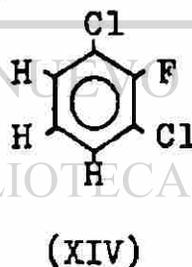
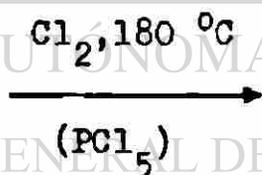
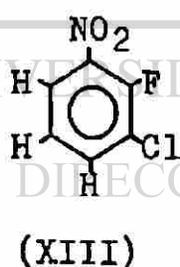
Beck y Yahner²² estudiaron la reacción del PCNB con el nucleófilo metiltio (MeS^-) en solución alcoholica y obtuvieron un rendimiento de 76 % de hexakis(metiltio)benceno.



Al discutir el desplazamiento nucleófilo de los grupos nitro presentes en algunos compuestos di o trinitroaromáticos por hidruro del ion borohidruro, Kaplan¹⁸ afirma que el plano O-N-O es aproximadamente normal al del anillo aromático. Otras evidencias de que el grupo nitro está en un plano normal al del anillo del pentacloronitrobenceno y otros compuestos similares fueron derivadas del estudio^{25, 26} de momentos dipolares y espectros electrónicos de absorción de complejos del tipo:



En Chemical Abstracts⁸⁸ se reporta un resumen acerca de la reacción de clorodesnitración de algunos nitrocompuestos; en particular se habla del tratamiento de 3,2-ClFC₆H₃NO₂ (XIII) con cloro gaseoso a 180 °C durante 15 horas (en ausencia de agua): adicionando pentacloruro de fósforo hay un 85 % de conversión de XIII, produciendo con un 96 % de selectividad 2,6-Cl₂C₆H₃F (XIV) y una corrosión de 0.05 mm/año; sin agregar pentacloruro de fósforo se convierte la misma cantidad de XIII (85 %) pero solamente se obtiene una selectividad de 65 % de XIV y una corrosión de 20 mm/año. Se cree que ésta reacción puede incluirse dentro de las reacciones efectuadas por medio de radicales libres debido a que se trabaja en un medio poco polar y alta temperatura.



C A P I T U L O 2

M A T E R I A L Y E Q U I P O

2.1 EQUIPO UTILIZADO

Un cromatógrafo de gases "Varian 3700", modelo 3700 con detector de ionización de flama.

Un integrador "Varian 4270", modelo SP4270.

Una columna de acero inoxidable de 6 pies de longitud y 1/8 pulgada de diámetro, empacada con 10 % DC-200 sobre malla 80/100 de chromosorb G-AW, tratada con dimetilclorosilano.

Una jeringa "Hamilton" de 0.010 mL de capacidad y divisiones de hasta 0.001 mL.

Un espectrofotómetro "Beckman" para análisis IR, modelo IR4210.

Una microcomputadora "Apple IIe", modelo A2M0003.

Una impresora "EPSON", modelo RX-80.

Un cilindro para cloro de 50.0 L de capacidad.

Un regulador de diafragma "Matheson", modelo B150-560 con un ensamble en "T" modelo 4775-660 para purgar.

Un rotámetro "Matheson", modelo 7650 T, equipado con un tubo modelo 602 y flotador de vidrio.

Un agitador "T-IINE", modelo 134-1, con velocidad de agitación controlable de 0-500 rpm ó 0-7500 rpm.

Un matraz de 500 mL con 3 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una.

Un matraz de 250 mL con 4 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una.

Una manta de calentamiento "Glas Col", No. de catálogo 0-406, para matraces de 500 mL.

Una manta de calentamiento "Glas-Col", No. de catálogo 0-402, para matraces de 250 mL.

Una bomba centrífuga "Pequeño Gigante".

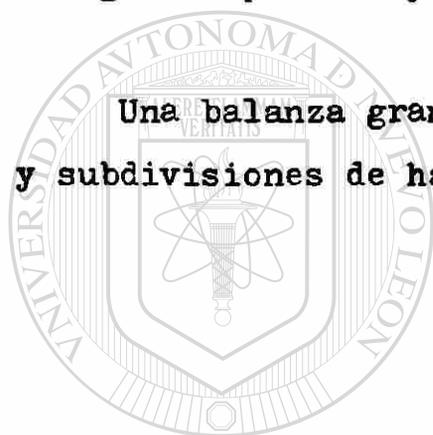
Una estufa "BLUE-M", modelo SW-17TA, con intervalo de temperatura de 40-200 °C.

Un reóstato "POWERSTAT", modelo 3PN116C, con entrada de 120 volt y salida de 0-140 volt.

Una plancha de calentamiento "Nuova II", modelo SP18425, con plato de agitación magnético y potencia máxima de 865 watt.

Una balanza analítica "Mettler H542", modelo H542, de 160 g de capacidad y subdivisiones de hasta 0.01 mg.

Una balanza granataria "OHAUS", con 2610 g de capacidad y subdivisiones de hasta 0.1 g.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.2 REACTIVOS UTILIZADOS

Abreviaciones que se utilizan en la lista:

- A = Aldrich Chemical Company, Inc.
GR = Grado reactivo.
F = Fuente de procedencia de los reactivos.
M = Merck-Mexico S. A.
N = Novaquim S. A.
P = Pureza en %.
PB = Pfaltz and Bauer, Inc.
p.m. = Peso molecular.
PQ = Plantas Químicas S. A.
PQM = Productos Químicos Monterrey S. A.
QOM = Química Orgánica de México S. A.
QB = Quimobásicos S. A.
t.e. = Temperatura de ebullición reportada, en °C.
t.f. = Temperatura de fusión reportada, en °C.
tx = Toxicidad y/o peligrosidad del reactivo*.
WA = W. A. Hammond Drierite Company.

* Para mayor información consúltese la publicación de Sax²⁹.

Acetona, CH_3COCH_3 .

p.m. = 58.08

F = PQM

P = 99.5

t.e. = 55 - 56

tx.- Líquidos y vapores dañinos, altamente inflamable.

Acido acético, CH_3COOH .

p.m. = 60.05

F = PQM

P = 99.7

t.e. = 118

tx.- Irritante en altas concentraciones. Inflamable.

Acido cloranílico, 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-1,4-benzoquinona.

p.m. = 208.98

F = A

P = GR

t.f. = 305

Acido clorhídrico, HCl .

p.m. = 36.46

F = PQM

P = 36.5-38

tx.- Produce vapores sofocantes y quemaduras.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Acido clorosulfónico, ClSO_3H .

p.m. = 116.52

F = A

P = 99

t.e. = 151 - 152

tx.- Altamente tóxico y corrosivo. Reacciona violentamente con H_2O .

Acido fosfórico, H_3PO_4 .

p.m. = 98

F = PQM

P = 85

tx.- Produce quemaduras en piel y ojos.

Acido nítrico, HNO_3 .

p.m. = 63.01

F = PQM

P = 69 - 71

tx.- Corrosivo. Causa quemaduras severas en la piel; puede reaccionar explosivamente con ácido sulfhídrico y otros reactivos.

Acido sulfúrico, H_2SO_4 .

p.m. = 98.08

F = PQM

P = 95 - 98

t.e. = 290

tx.- Corrosivo. Puede causar ignición con materiales combustibles

Acido sulfúrico fumante, $H_2SO_4 \cdot SO_3$

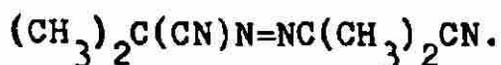
p.m. = 116.85

F = PQ

P = 20 % SO_3 libre, equivalente a 104.5 % de H_2SO_4
(consúltese la sección 4.5.1).

tx.- Muy corrosivo. Despide vapores tóxicos de SO_3 .

2,2' Azobis-2-metilpropionitrilo,



p.m. = 164

F = PB

P = 98

t.f. = 102 - 103

tx.- Sólido inflamable.

Benceno, C_6H_6 .

p.m. = 78.11

F = PQM

P = GR

t.e. = 80-81

tx.- Se sospecha causa cancer. Líquido inflamable.

Cloro, Cl_2 .

p.m. = 78.11

F = PQ

P = 99.7 mínimo

t.e. = -34.06

tx.- Muy corrosivo e irritante. No inflamable, pero reacciona explosivamente con hidrógeno.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Cloroformo, CHCl_3 .

p.m. = 119.38

F = PQM

P = GR

t.e. = 59.5-61.5

tx.- Anestésico, causa dolor de cabeza, nauseas e incluso puede causar un paro cardiaco. Se sospecha que es cancerígeno.

Bicarbonato de sodio, NaHCO_3 .

p.m. = 84.01

F = PQM

P = GR

Diclorometano, CH_2Cl_2 .

p.m. = 84.93

F = M

F = 99.5 mínimo.

tx.- Irritante y tóxico si se ingiere.

3,5-Di-t-butil-4-hidroxianisol, $\text{HO} \underset{6}{\text{C}} \underset{2}{\text{H}}_2 [\underset{3}{\text{C}} (\text{CH}_3)_3]_2 \underset{2}{\text{O}} \underset{3}{\text{C}} \text{H}_3$.

p.m. = 236.36

F = A

P = 97

tx.- Sólido irritante.

2,6-Di-t-butil-4-metilfenol, $[\underset{3}{\text{C}} (\text{CH}_3)_3]_2 \underset{2}{\text{C}} \underset{6}{\text{H}}_2 (\text{CH}_3) \text{OH}$.

p.m. = 220.36

F = A

P = 99

t.f. = 69-70

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

p.m. = 46.02

F = PQM

P = 95

t.e. = 77-78

Eter etílico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$.

p.m. = 74.12

F = M

P = 99.5

t.e. = 34.6

tx.- Inflamable e irritante.

Hexaclorobenceno, C_6Cl_6 .

p.m. = 284.78 F = QOM

P = 99.5 (recristalizado en benceno-etanol) t.f. = 231

tx.- Irritante. Se sospecha es cancerígeno.

Hexacloro-1,3-butadieno, $Cl_2C=CClCCl=CCl_2$.

p.m. = 260.76 F = A

P = 98 t.e. = 210-220

tx.- Corrosivo. Se sospecha es cancerígeno.

Hexaclorociclopentadieno.

p.m. = 272.77 F = A

P = 98 t.e. = 239 °C a 753 mm Hg.

tx.- Tóxico y corrosivo.

Hidroquinona, $C_6H_4-1,4-(OH)_2$.

p.m. = 110.11 F = A

P = 99 t.e. = 172-175

tx.- Tóxico e irritante.

Hidróxido de sodio, NaOH.

p.m. = 40 F = PQM

P = 99 t.f. = 318.14

tx.- Venenoso. Puede producir quemaduras graves en la piel si no se atiende inmediatamente.

Nitrato de plata, AgNO_3 .

p.m. = 169.87

F = PQM

P = 99

t.f. = 212

tx.- Venenoso y corrosivo.

Nitrobenceno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

p.m. = 123.11

F = N

P = 99.9

t.e. = 211

tx.- Inflamable. La exposición prolongada ya sea por inhalación, ingestión o de la piel es muy peligrosa.

Oleum, vease ácido sulfúrico fumante.

Pentacloronitrobenceno, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NO}_2$.

p.m. = 295.5

F = QOM

P = Grado técnico. 96 % pentacloronitrobenceno, 2.6 %

tetracloronitrobencenos, 0.5 % hexaclorobenceno y

0.4 % humedad.

t.f. = 141-144(experimental)

tx.- Se sospecha es cancerígeno.

Sulfato de calcio, CaSO_4 .

p.m. = 136.15

F = WA

P = GR

t.f. = 1450

Sulfato férrico amónico, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

p.m. = 482.19

F = PQM

P = GR

Tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo), $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$.

p.m. = 245.89

F = Obtenido por oxidación de tetracloro
hidroquinona con ácido nítrico.

t.f. = 286-287 (experimental)

Tetraclorohidroquinona, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$.

p.m. = 248

F = PB

P = GR

t.f. = 239

2,3,4,5-Tetracloronitrobenceno, $\text{HC}_6\text{Cl}_4\text{NO}_2$.

p.m. = 260.89

F = A

P = 99

t.f. = 65-67

tx.- Irritante.

2,3,5,6-Tetracloronitrobenceno, $\text{HC}_6\text{Cl}_4\text{NO}_2$.

p.m. = 260.89

F = A

P = 99

t.f. = 98-101

tx.- Irritante.

Tetracloruro de carbono, CCl_4 .

p.m. = 153.82

F = PQM

P = GR

t.e. = 76-77

1,2,4,5-Tetrametilbenceno, $C_6H_2(CH_3)_4$.

p.m. = 134.22

F = A

P = 98

t.f. = 80-82

tx.- Sólido inflamable.

Tiocianato de potasio, KCNS.

p.m. = 97.19

F = PQM

P = GR

t.f. = 172.3

tx.- Si se calienta fuertemente emite humos muy tóxicos.

Yodo, I₂.

p.m. = 253.82

F = PQM

P = GR

tx.- Venenoso.

Yodo, cloruro de, ICl.

p.m. = 162.38

Posiblemente se produce in-situ*

t.e. = 97 (descompone)

tx.- Ataca la piel, hule y corcho.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Yodo, tricloruro de, ICl₃.

p.m. = 233.28

Posiblemente se produce in-situ

t.e. = 77 (descompone)

* Consúltese el apéndice I.

C A P I T U L O 3

PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)

3.1 PURIFICACION DE PENTACLORONITROBENCENO

Se desea obtener un lote de 2-3 kg de pentacloronitrobenceno recristalizado en etanol. La purificación por recristalización se hace con el fin de separar los tetracloronitrobencenos presentes en el material grado técnico para evitar que cuando se realice la clorodesnitración del pentacloronitrobenceno reaccionen también éstos y provoquen un resultado incierto en el análisis del producto recuperado. No se espera separar del pentacloronitrobenceno la pequeña cantidad de hexaclorobenceno que contiene, debido a que sus propiedades de solubilidad son semejantes³⁰⁻³⁶. El objeto de contar con un lote de pentacloronitrobenceno es porque será éste el sustrato a clorar para estudiar el comportamiento de la reacción de clorodesnitración ante el cambio de condiciones o adiciones que se efectúen en la mezcla de reacción, así como su comportamiento cinético.

3.1.1 DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO

Primera recristalización.- A un vaso de precipitado pyrex de 4,000 mL conteniendo 3,500 mL de etanol se agrega 200 g de pentacloronitrobenceno grado técnico. Se lleva a la plancha y calienta con agitación a ebullición hasta que desaparezca la turbidez (Nota 1). Se quita en-

tonces el vaso de la plancha y se saca el agitador magnético de la solución. En cuanto se enfría el vaso comienza a precipitar un sólido blanco. Se agita periódicamente con una varilla de vidrio hasta que la temperatura de la mezcla sea de algunos 50 °C; entonces se sumerge el vaso en una tina con agua y hielo (Nota 2) y se continúa agitando hasta que la mezcla tenga una temperatura entre 10-15 °C. Se filtra el precipitado en un embudo Buchner con papel filtro Whatman # 2 aplicando una ligera succión por medio de una bomba de vacío para agilizar la filtración. El sólido remanente se vierte en un recipiente de vidrio refractario y se pone a secar en la estufa a 70-80 °C durante una o dos horas para evaporar el etanol adherido al sólido recuperado. El filtrado se conserva para una posterior recuperación del alcohol. Se pesa el sólido seco y se le determina el punto de fusión.

Nota 1.- Se aconseja tapar con un vidrio de reloj el vaso para que se condense parte del etanol que se evapora.

Nota 2.- Se debe mantener frío el baño con la adición de más hielo antes de que se consuma el que ya contiene.

Segunda recristalización.- El sólido seco que se recupera en la primera recristalización se vuelve a recristalizar utilizando una cantidad de alcohol proporcional

al peso del sólido recuperado. El procedimiento es idéntico al descrito en la primera recristalización.

3.2 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE PENTACLORONITROBENCENO RECRISTALIZADO.

Hanks³⁷ recomienda el uso de la cromatografía de gases para la determinación de pentacloronitrobenceno por su funcionalidad y precisión. El procedimiento seguido (sección 4.1) en el análisis de 13 muestras de pentacloronitrobenceno del lote que se recristalizó dos veces en etanol (sección 3.1), es similar al recomendado por Hanks³⁷ y se describe a continuación.

3.2.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

PRINCIPIO.- La muestra de pentacloronitrobenceno se disuelve en diclorometano para analizarse en el cromatógrafo de gases empleando una columna de acero inoxidable, empacada sobre 10 % DC-200 como fase líquida, utilizando el detector de ionización de flama.

PREPARACION DE LA MUESTRA.- Se disuelven 0.5 g de la muestra que va a analizarse en 10 mL de diclorometano (DCM). La solución debe agitarse para obtener una solución homogénea.

CONDICIONES DE OPERACION.- Temperatura de inyección 250 °C; temperatura de la columna 180 °C; temperatura del detector 300 °C; flujo del gas acarreador 24 mL/min

de nitrógeno; flujo de hidrógeno de 30 mL/min y 300 mL/min de aire en el detector; sensibilidad de 1×10^{-11} y atenuación de 4. La velocidad del cromatograma es de 1 cm/min. La columna tiene 6 pies de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno, está empacada con 10 % DC-200 sobre malla 80/100 de chromosorb G-AW, tratada con dimetilclorosilano.

MEDICION DE LA MUESTRA.- Se miden 1.8 microlitros de la muestra disuelta en diclorometano en una jeringa Hamilton de 10 microlitros.

INTRODUCCION DE LA MUESTRA.- La cantidad medida de muestra se introduce en el gas portador utilizando la técnica de inyección de barrilito.

ANALISIS CUALITATIVO.- Se inyectaron estándares de 2,3,4,5-tetracloronitrobenceno, 2,3,5,6-tetracloronitrobenceno y hexaclorobenceno para identificar los tiempos de retención de las principales impurezas que contiene el pentacloronitrobenceno; para asegurar que los picos de las impurezas del sólido correspondían a los tetracloronitrobencenos y hexaclorobenceno se utilizó el método de coincidencia³⁸⁻⁴¹. Posteriormente se identificó otro de los picos del cromatograma como la tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo). En el apéndice B se encontrará un cromatograma que incluye, además del pico de pentacloronitrobenceno, sus principales impurezas y la señal del pico de cloranilo con sus correspondientes tiempos de retención.

ANÁLISIS CUANTITATIVO.- Para la medición del área de cada pico en el cromatograma se utiliza el integrador "Varian 4270". El integrador automáticamente tabula el tiempo de retención, área y porcentaje de área que corresponde a cada señal en el cromatograma; en los cálculos se puede eliminar, por medio del integrador, la señal del pico del solvente (diclorometano).

3.2.2 METODO DE NORMALIZACION

La bibliografía³⁸⁻⁴¹ recomienda utilizar el "Método de Normalización" para encontrar el porcentaje en peso (% p/p) correspondiente a las áreas de cada pico del cromatograma, en el análisis cuantitativo de una muestra por cromatografía de gases. Para esto se requiere conocer los factores de respuesta relativos de cada componente, que se calculan por:

$$R_f(i) = \frac{A_i \cdot W_r}{W_i \cdot A_r} \quad (1)$$

donde: $R_f(i)$ = factor de respuesta relativo del componente i .

W_r y W_i son la masa del componente de referencia r y del componente i presentes en la mezcla de calibración.

A_r y A_i son las áreas de los componentes r e i , respectivamente.

La concentración de cada componente se calcula por:

$$C_i = \frac{A_i/R_f(i)}{\sum(A_i/R_f(i))} (100) \quad (2)$$

donde: C_i = concentración del componente i , en %.

A_i = area del pico correspondiente al componente i .

El numerador de la ecuación 2 representa el área del pico corregida por el factor de respuesta relativo y el denominador es la suma de todas las áreas corregidas para cada pico del cromatograma, excluyéndose el área del solvente.

3.3 ANALISIS DE LAS MUESTRAS RECUPERADAS DESPUES DE EFECTUAR LA REACCION EN OLEUM.

El análisis de las muestras recuperadas después de efectuar la cloración de pentacloronitrobenceno (oxidación de hexaclorobenceno) en oleum se hizo por cromatografía de gases, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2, con una modificación en la preparación de la muestra^{*}; En lugar de u-

* De la literatura³⁰⁻³³ se obtuvo el dato de que la solubilidad del cloranilo era máxima en eter etílico (0.1 g por cada 10 mL), pero con el diclorometano los picos del cromatograma se obtienen con mejor resolución; debido a ello se optó por utilizar el diclorometano para disolver la muestra a analizar.

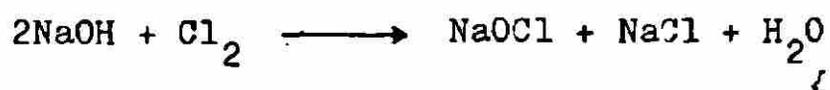
tilizar 0.5 g de muestra disuelta en 10 mL de diclorometano (DCM) se disolvieron 0.02 g de muestra en los 10 mL de DCM debido a que el cloranilo es poco soluble en él. Para lograr una mayor homogeneidad del sólido seco recuperado después de la reacción se muele y se mezcla perfectamente. Con objeto de que la muestra analizada fuera más representativa se analizaron dos muestras diferentes de cada lote y el promedio de los porcentajes de área de las señales de los picos del cromatograma recuperado de cada muestra se indicó en el análisis de la muestra correspondiente (tablas 9 y 13).

3.4 INTENTO DE CALIBRACION DE UNA VALVULA DE AGUJA

Al no contarse inicialmente con el equipo necesario para controlar la velocidad del flujo de cloro que se haría burbujear en la mezcla de reacción, se intentó calibrar la válvula de aguja situada entre el tanque de cloro y el difusor de gases (figura 1), absorbiendo cuantitativamente el cloro en una solución acuosa de hidróxido de sodio para una determinada abertura en la válvula.

3.4.1 PRINCIPIO

Los principales productos de la reacción de cloro con una solución de sosa a baja temperatura son⁴² el hipoclorito de sodio y el cloruro de sodio:



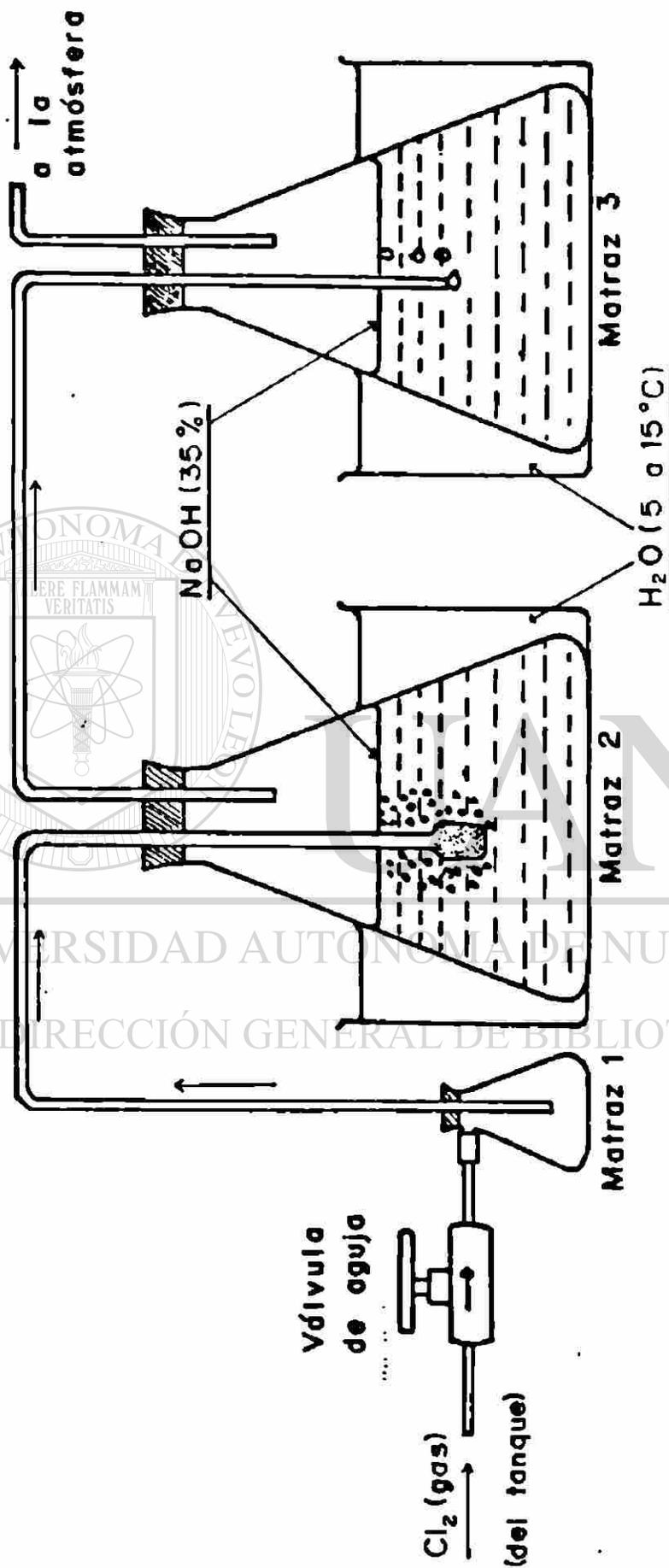
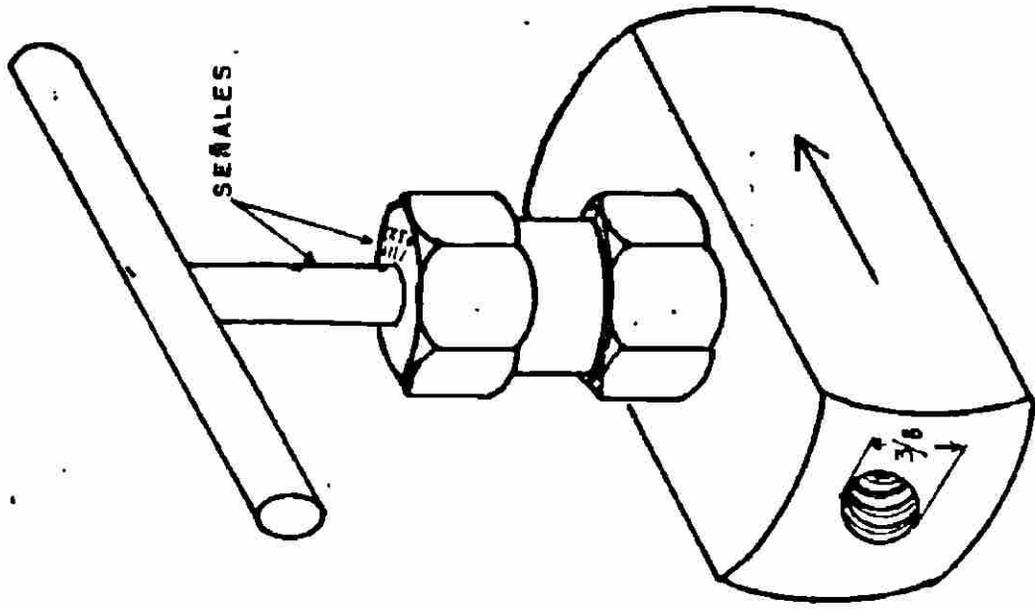


Figura 1. Esquema representativo del equipo y material que se utilizó para la absorción cuantitativa de gas cloro en una solución de hidróxido de sodio.

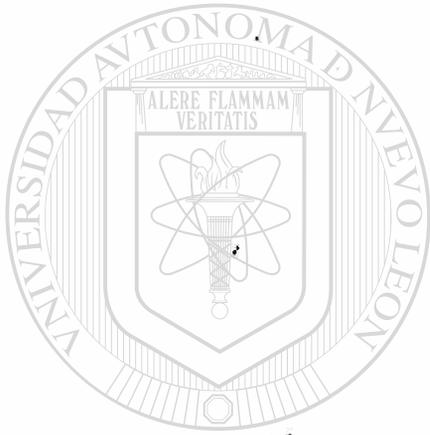
además de la posible formación de pequeñas cantidades de clorito, clorato y perclorato de sodio.

3.4.2 PROCEDIMIENTO

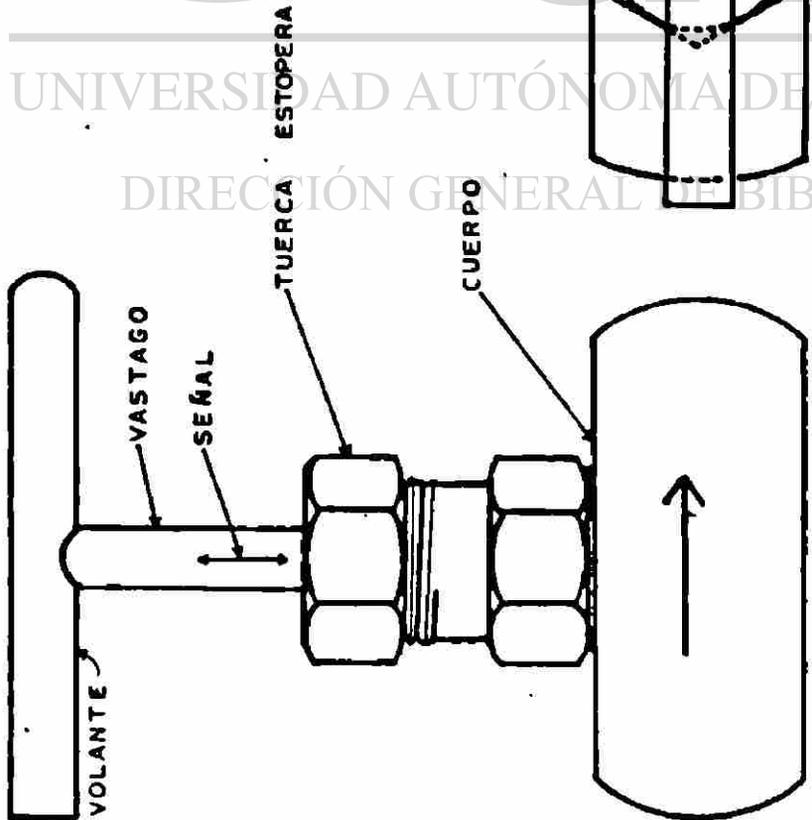
- 1.- Se marca la parte superior de la tuerca estopera de la válvula con una serie de muescas separadas una de la otra aproximadamente por la misma longitud de arco (figura 2). Al vástago se le hace también una muesca de tal suerte que coincida con el cero de la marca en la tuerca estopera cuando la válvula esté cerrada.
- 2.- Se ensambla el dispositivo mostrado en la figura 1.
- 3.- Se saca el difusor de gases de la solución de sosa 35 % p/p (del matraz 2) que se utiliza para atrapar por reacción química el cloro que se burbujee en ella.
- 4.- Se abre lentamente la válvula de aguja hasta que la marca del vástago coincida con la de la tuerca estopera en la muesca 1 para el experimento No. 1, en la muesca 2 para el experimento No. 2 y en la 3 para el experimento No. 3. Debe esperarse un tiempo suficiente para que alcance a desalojarse el aire que contiene la tubería y el matraz No. 1. Se puede verificar que está saliendo cloro por el difusor de gases adicionándole vapor de amoníaco para formar una nube blanca de cloruro de amonio⁴³.



c) ISOMETRICO



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECA



b) VISTA SUPERIOR

a) VISTA FRONTAL

Figura 2. Dibujo de la válvula de aguja que se intentó calibrar por medio de muescas hechas en la tuerca estopera y el vástago.

además de la posible formación de pequeñas cantidades de clorito, clorato y perclorato de sodio.

3.4.2 PROCEDIMIENTO

- 1.- Se marca la parte superior de la tuerca estopera de la válvula con una serie de muescas separadas una de la otra aproximadamente por la misma longitud de arco (figura 2). Al vástago se le hace también una muesca de tal suerte que coincida con el cero de la marca en la tuerca estopera cuando la válvula esté cerrada.
- 2.- Se ensambla el dispositivo mostrado en la figura 1.
- 3.- Se saca el difusor de gases de la solución de sosa 35 % p/p (del matraz 2) que se utiliza para atrapar por reacción química el cloro que se burbujee en ella.
- 4.- Se abre lentamente la válvula de aguja hasta que la marca del vástago coincida con la de la tuerca estopera en la muesca 1 para el experimento No. 1, en la muesca 2 para el experimento No. 2 y en la 3 para el experimento No. 3. Debe esperarse un tiempo suficiente para que alcance a desalojarse el aire que contiene la tubería y el matraz No. 1. Se puede verificar que está saliendo cloro por el difusor de gases adicionándole vapor de amoníaco para formar una nube blanca de cloruro de amonio⁴³.

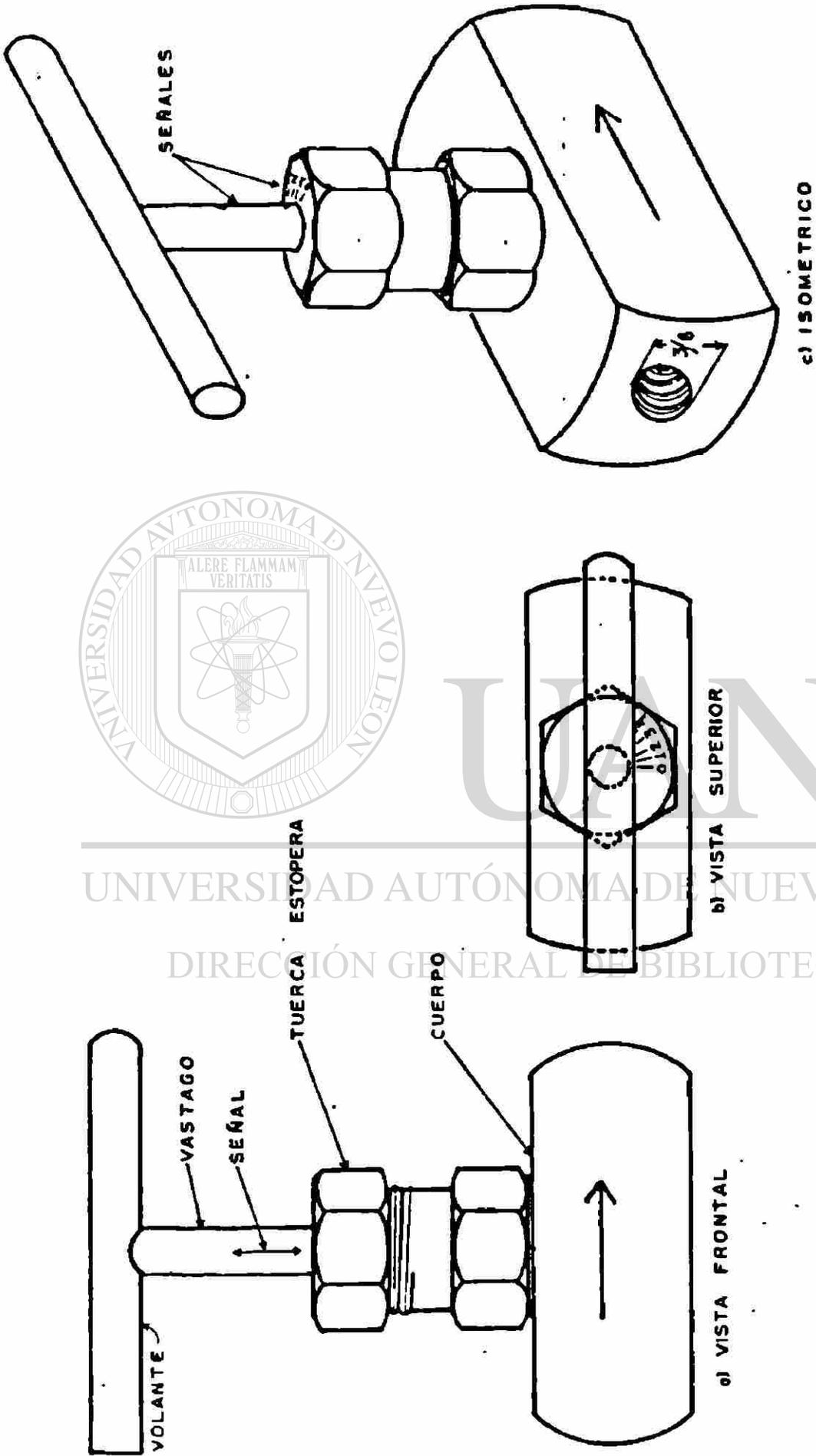


Figura 2. Dibujo de la válvula de aguja que se intentó calibrar por medio de muescas hechas en la tuerca estopera y el vástago.

- 5.- Se sumerge el difusor de gases en la solución de sosa (tiempo cero) y se deja burbujeando por 2 minutos, en seguida se extrae el difusor de gases del matraz 2 y se cierra la válvula de aguja.
- 6.- Se calcula por adición de nitrato de plata la cantidad equivalente de ion cloruro en forma de cloruro de plata. El contenido de cloro total que reaccionó en la solución de hidróxido de sodio en el matraz 2 más el del matraz 3 (expresado en gramos) se divide entre el tiempo de cloración (minutos) para obtener el flujo de cloro en g/min de cada experimento. Como es posible la formación de clorito, clorato y perclorato de sodio, además del hipoclorito y cloruro de sodio, se efectúa una reducción de todos ellos a cloruro de sodio por la adición de metabisulfito de sodio y ácido nítrico concentrado^{44,45}. Después se hace la determinación de cloruro por el método de Volhard, modificación de Caldwell⁴⁴.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.5 PROCESO DE CLORACION

Para efectuar la cloración de pentacloronitrobenzenu (o nitrobenzenu) en esta investigación, los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado bajo condiciones de alta turbulencia donde la reacción química es la etapa controlante de la velocidad de formación del producto. El equipo se muestra en la figura 3 y consta de:

- 1.- UNIDAD PARA EL CONTROL DEL FLUJO DE CLORO.- Está

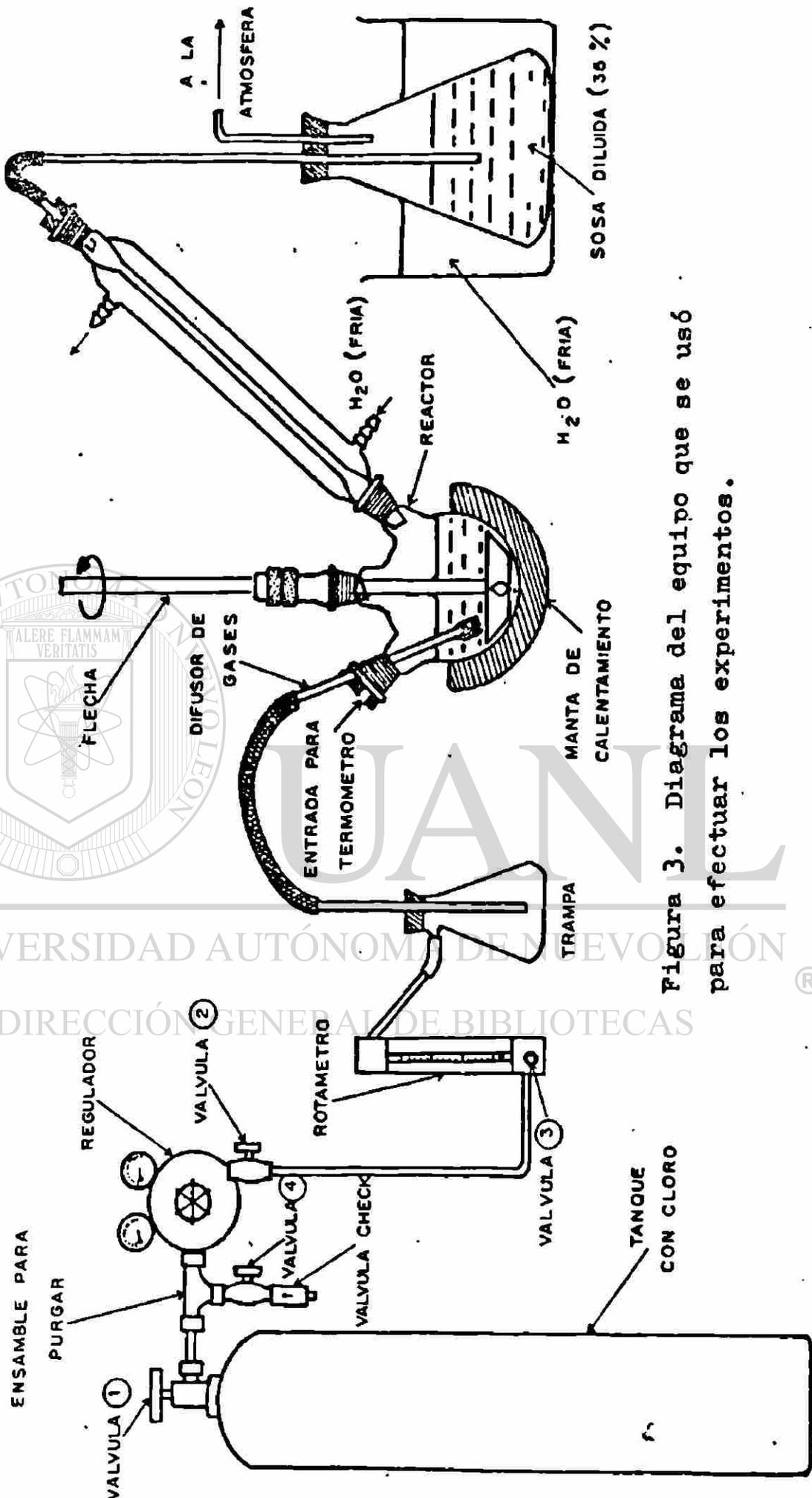


Figura 3. Diagrama del equipo que se usó para efectuar los experimentos.

formada por un cilindro con cloro de 50 l. de capacidad, un regulador de presión para materiales corrosivos con ensamble en "T" para purgar y un rotámetro con flotador de vidrio pyrex con escala de cero a ciento cincuenta milímetros (para conversiones a cm^3/min se consulta la carta de calibración que surtió el proveedor⁴⁶ transcrita en el apéndice C).

2.- REACTOR.- Es un matraz de 500 mL con 3 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una. El control de la temperatura se hace mediante un rebátato y manta de calentamiento. La agitación de la mezcla de reacción se efectúa con una aleta de teflón en forma de trapecio con 7 cm de base mayor, 6 cm de base menor y 2 cm de altura, insertada en una flecha de vidrio de 37 cm de longitud y 3/8 de pulgada de diámetro, impulsada por un motor con velocidad de agitación controlable. Además, al reactor están integrados un condensador a reflujo, un termómetro "Brannan" con escala de -20 a 150 °C, un difusor de gases de vidrio pyrex de 1/8 de pulgada de diámetro interno y 25 centímetros de longitud provisto en la base con vidrio sinterizado de poro ASTM 40-60(12C) y un ensamble de agitación "Chesapeake Stirrer Kits" (apéndice D) para evitar el escape de los gases y vapores que se desprenden de la mezcla de reacción.

Como se necesitó extraer muestras alícuotas de la mezcla de reacción cuando se trabajó con ácido

clorosulfónico, el reactor se substituyó por uno de 250 mL con 4 bocas esmeriladas de 24/40 S/T, es decir, un reactor de menor volumen para economizar el ácido clorosulfónico empleado y una boca adicional para extraer las alícuotas de la mezcla de reacción.

3.- UNIDAD COLECTORA DEL EXCESO DE CLORO.- Consta de un matraz Erlenmeyer de 2,000 mL sumergido en una tina con agua fría. En el interior del matraz están aproximadamente 1,700 mL de una solución de sosa al 35 % que se utilizan para absorber por reacción química el exceso de cloro y los ácidos que se pudiesen generar durante el proceso de cloración.

3.5.1 CONDICIONES DE OPERACION

En los experimentos que no se contaba aún con la "Unidad para el Control del Flujo de Cloro" se utilizó una velocidad del flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto formadas en la solución de sosa que contenía el matraz de la "Unidad Colectora del Exceso de Cloro". Efectuando las mediciones del flujo de cloro con el regulador de presión y rotámetro el proveedor⁴⁶ garantiza, que con una presión de salida en el regulador de 10 psi se obtendrá una precisión de $\pm 5\%$ y que si se hiciera el cálculo en base a esquemas matemáticos la precisión sería de $\pm 10\%$ para flujos menores de 50 L/min. En la presente investigación se trabajó con flujos mucho menores de los 50 L/min. Utilizando la carta de calibra-

ción del apéndice C se encuentra que un flujo correspondiente a 70 mm en el tubo del rotámetro (flujo que se mantuvo constante en los experimentos en que se trabajó con el regulador de presión y rotámetro) es equivalente a un flujo de $126 \text{ cm}^3/\text{min}$ a 760 mm de Hg y $21 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.37 g/min). No se efectuó la corrección de la presión atmosférica y temperatura ambiental sobre el flujo de 0.37 g/min de cloro.

En cada experimento se alimenta 20 g de pentaclorobenceno, a menos que se indique otra cantidad u otro componente.

La cantidad de catalizador inicialmente añadida se mantiene generalmente en 1 % p/p respecto al sustrato que va a hacerse reaccionar, ya que es la cantidad que se recomienda²⁸ para obtener una velocidad de reacción satisfactoria. Los catalizadores empleados fueron el yodo ó el tricloruro de antimonio.

En cada experimento usualmente se trabajó con 300 mL del medio de reacción respectivo (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, tetracloruro de carbono, oleum ó ácido clorosulfónico).

La temperatura de reacción es prácticamente constante en cada experimento; el intervalo de variación es de $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ en la mayoría de ellos. Se efectuaron reacciones a temperaturas de 50, 60,, e incluso $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

En los más de los experimentos se mantiene constante

la velocidad de agitación en 150 rpm.

Las condiciones de operación se dan en particular para cada serie de experimentos efectuados.

3.5.2 DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO TIPICO

- 1.- Se monta el equipo mostrado en la figura 3, teniendo precaución al acoplar el dispositivo de agitación (apendice D) con el reactor, ya que si quedan fuera de la vertical hay un exceso de vibración y puede quebrarse la flecha o las juntas del reactor.
- 2.- Se extrae el difusor de gases del reactor para introducir la cantidad de sustrato y catalizador que van a utilizarse.
- 3.- Se mide en una probeta pyrex graduada el volumen del medio de reacción en que va a efectuarse la reacción y se introduce al reactor con un embudo de vidrio.
- 4.- Se enciende la bomba que recircula el agua del condensador, el motor de agitación y el reóstato para calentar la mezcla de reacción a la temperatura requerida.
- 5.- Antes de que se alcance la temperatura de reacción se debe cerciorar de que las válvulas 2,3 y 4 estén cerradas. Se abre la válvula 1 del cilindro de cloro, se posiciona la aguja del manómetro a la salida del regulador en 10 psi, se abre entonces la válvu-

la 2 que está acoplada al regulador de presión y en seguida se abre la válvula 3 del rotámetro, posicionando el flotador en 70 mm. Al inicio de la reacción varían la presión y por ende el flujo de cloro; hay que estar pendientes para ajustarlos. A régimen constante es posible mantener la presión del regulador entre 10 ± 1 psi y el flujo entre 70 ± 2 mm en la escala del tubo del rotámetro.

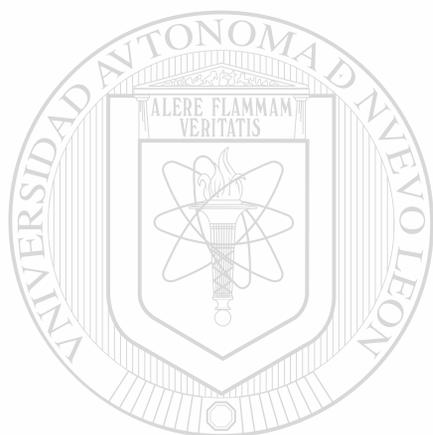
6.- Cuando se haya desalojado el aire de la tubería (después de un minuto aproximadamente) se sumerge el difusor de gases en la mezcla de reacción (tiempo cero). Al inicio es posible que la temperatura de reacción se eleve más de lo normal por lo que habrá que retirar la manta de calentamiento; si durante el transcurso de la reacción la temperatura va en aumento o en disminución respecto a la temperatura de reacción requerida, debe controlarse con el voltaje suministrado a la manta por el reostato.

7.- Se verifica que no haya fugas de cloro rociando periódicamente las uniones del equipo de reacción con vapor de amoníaco para que en caso de escape se detecte la nube blanca (cloruro de amonio) formada.

8.- Cuando se ha cumplido con el tiempo de cloración se extrae el difusor de gases del reactor y se cierra la válvula 1, permitiéndose que el cloro remanente en el regulador salga, es decir, hasta que la presión de los manómetros del regulador esté en cero.

- 9.- Se abre la válvula 4 y se suministra por la válvula "check" nitrógeno seco para purgar los conductos del regulador y tubería y prolongar así el tiempo de vida útil del equipo.
- 10.- Se apaga la bomba de recirculación, el motor de agitación, el reóstato y se retira la manta del reactor.
- 11.- La mezcla de reacción se vierte en un vaso de precipitado de 500 mL limpio y seco.
- 12.- Cuando la mezcla de reacción esté fría se vierte en un vaso de 4,000 mL con hielo, debiendo agregarse pequeñas porciones de la mezcla de reacción al vaso con hielo y que resbalen por la pared del mismo para evitar que haya proyecciones de material o explosiones; además debe estarse agitando continuamente con una varilla de vidrio.
- 13.- Se filtra en un embudo con fondo de vidrio sinterizado; el sólido remanente se lava dos veces con agua destilada, luego con una solución diluida de bicarbonato de sodio para neutralizar el ácido adherido al sólido y de nuevo con agua. El filtrado se desecha.
- 14.- El sólido retenido se vierte en un recipiente de vidrio refractario; se pone a secar por dos horas a vacío en un desecador conteniendo sulfato de calcio como desecante. Se deja ahí hasta el día siguiente.

15.- El sólido recuperado se pesa y se analiza en el cromatógrafo de gases siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2. Se comparan los resultados del pentacloronitrobenceno purificado por recristalización en etanol contra el obtenido en la muestra analizada del sólido recuperado después de la reacción.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Exp.	Sólido alimentado (g)	Sólido recuperado (g)	RE (%)	Punto de fusión(°C)	
				Inicial	Final
1	15.6	13.85	88.2	144	144.5
2	16.5	13.6	82.4	144.2	145
3	172.5	154	89.3	144.5	146.3
4	171.9	151.6	88.2	145.5	146.3
5	193	155.1	80.4	144.7	146.2
6	181.8	148.6	81.7	143	144.5
7	190.5	167.8	88.1	142.8	144
8	200.6	176.4	88.2	143.5	145.3
9	187.2	162.3	86.7	143.2	144.2
10	191.2	174.3	91.2	144	145
11	190.3	168.3	88.4	143.5	144.7
12	188	165.3	87.9	143.5	144.5
13	188.3	170.6	90.6	144.8	146
14	190.1	171.6	90.3	144.8	146
15	191.3	173.5	90.7	144.5	146.2

Tabla 2. Datos sobre los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos para la segunda recristalización.

SEGUNDA RECRISTALIZACION

Media aritmética de RE,	MRE = 87.52
Desviación estándar de RE,	DRE = 3.15
Media aritmética de IF,	MIF = 144.03
Desviación estándar de IF,	DIF = 0.72
Media aritmética de FF,	MFF = 145.21
Desviación estándar de FF,	DFF = 0.75

4.1.1 OBSERVACIONES

La solubilidad del pentacloronitrobenceno en etanol a ebullición es de aproximadamente 5.7 g por cada 100 mL y las cantidades que se utilizaron son proporcionales a dicha solubilidad para cada experimento.

El pentacloronitrobenceno grado técnico es de color blanco amarillento y con las recristalizaciones cambió a un blanco radiante.

4.1.2 CALCULOS

Para el cálculo del porcentaje de recuperación RE, la media M , y desviación estándar D , se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$RE = \frac{A - B}{A} (100) \quad (3)$$

$$M = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (4)$$

$$D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - M)^2}{n - 1}} \quad (5)$$

donde: A son los gramos de sólido antes de la recristalización; B son los gramos de sólido seco recuperados después de la recristalización; X_i son los resultados de cada experimento i ; n es el número de experimentos.

En el apéndice A se ilustra el diagrama de flujo y codificación del programa que se utilizó para calcular la media M y desviación estándar D del porcentaje de recuperación RE, temperatura de fusión final y temperatura de fusión inicial para la primera y segunda recristalización, cuyos valores están dados en las tablas 1 y 2, respectivamente.

4.1.3 DISCUSION Y COMENTARIOS

En promedio se obtiene un mayor rendimiento en la segunda recristalización pero con una desviación estándar mayor que en la primera. El ligero aumento en el rendimiento es posiblemente debido a que en la segunda recristalización se tiene inicialmente un sólido con menor cantidad de impurezas.

El punto de fusión experimental del pentacloronitro benceno grado técnico es de 141-144 °C; en promedio después de la primera recristalización es de 143.6-145 °C y después de la segunda de 144-145.2 °C. El intervalo de

fusión va disminuyendo conforme se va obteniendo el producto mas puro, pues disminuyó de 3 a 1.4 °C con la primera recristalización y de 1.4 a 1.2 °C con la segunda.

Todo el material recuperado después de la segunda recristalización se juntó y mezcló para obtener un lote homogéneo que serviría posteriormente para efectuar el estudio sobre la reacción de clorodesnitración. De haberse contado con un recipiente lo suficientemente grande, no se hubiera necesitado llevar a cabo el gran número de experimentos que se hicieron para acumular la cantidad que se había considerado necesaria para el total de experimentos que se realizarían.

4.2 ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE PENTACLORONITROBENCENO RECRISTALIZADO

4.2.1 "UNIDADES DE AREA" Y FACTORES DE RESPUESTA $R_f(i)$

La tabla 3 contiene resumidas las unidades de area encontradas por cada 1.8×10^{-6} g (1.8 microlitros de una solución que contiene 0.001 g de muestra por cada mililitro de solución) del componente identificado (apéndice B) y analizado por cromatografía de gases, utilizando estándares de las sustancias; se incluyen además los factores de respuesta $R_f(i)$ de cada uno (ecuación 1), utilizando como componente de referencia al hexaclorobenceno por tener un tiempo de retención intermedio³⁸.

Componente	Unidades de area (cuentas)	R _f (i)
Cloranilo.	854061 ± 9824	0.45
Hexacloro- benceno.	1891908 ± 26596	1.0
2,3,4,5-tetracloro- ronitrobenceno.	1483530 ± 22311	0.78
2,3,5,6-tetracloro- ronitrobenceno.	1711929 ± 15277	0.90
Pentacloro- nitrobenceno	1607423 ± 14613	0.85

Tabla 3. Listado de las unidades de area y factores de respuesta del pentacloronitrobenceno y sus principales impurezas y cloranilo.

A. OBSERVACIONES

Como el cloranilo es muy poco soluble en diclorometano, para el cálculo de las "unidades de area" (cuentas) se disolvieron solamente 0.010 g de cloranilo en 10 mL de diclorometano. Para encontrar el area de las señales de los picos de los demás componentes también se disolvieron 0.010 g de sólido en los 10 mL de diclorometano.

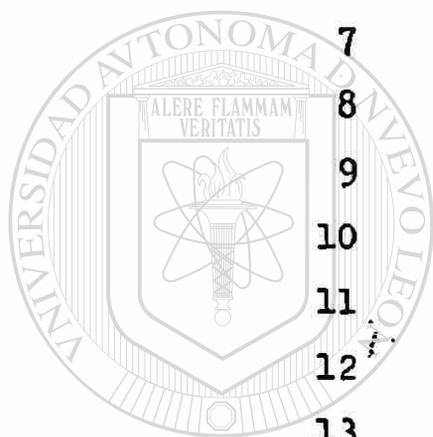
4.2.2 RESULTADOS

En las tablas 4 y 5 se tienen los resultados del análisis por cromatografía de gases de trece muestras seleccionadas de diferentes partes del lote de pentacloronitro

Muestra	Composición de cada muestra en porcentaje de area	
	PCNB	HCB
1	99.10	0.83
2	98.91	0.97
3	98.66	1.13
4	98.53	1.21
5	99.40	0.45
6	99.45	0.55
7	99.45	0.55
8	99.12	0.66
9	98.86	0.82
10	98.85	0.65
11	99.03	0.89
12	98.95	0.60
13	98.91	0.63
	$M = 99.02$	0.77
	$D = 0.29$	0.24

Tabla 4. Resultados en porcentaje de area obtenidos en la determinación de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno del lote de sólido recristalizado dos veces en etanol.

Muestra	Composición de cada muestra en porcentaje en peso.	
	PCNB	HCB
1	99.29	0.71
2	99.17	0.83
3	99.04	0.96
4	98.97	1.03
5	99.62	0.38
6	99.53	0.47
7	99.53	0.47
8	99.44	0.56
9	99.30	0.70
10	99.44	0.56
11	99.24	0.76
12	99.49	0.51
13	99.46	0.54



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

M = 99.35 0.65

D = 0.20 0.20

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 5. Resultados en porcentaje en peso obtenidos en la determinación de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno del lote de sólido recristalizado dos veces en etanol.

benceno purificado con etanol (sección 4.1); se incluye la media M y desviación estándar D para el pentacloronitrobenceno PCNB, y hexaclorobenceno HCB.

Como ejemplo ilustrativo del procedimiento seguido para el cálculo de los factores de respuesta de la tabla 3 y de la conversión de los porcentajes de área (tabla 4) a porcentaje en peso (tabla 5), se calcula en seguida el factor de respuesta del pentacloronitrobenceno, utilizando como componente de referencia al hexaclorobenceno ($R_f(\text{HCB}) = 1$) y los valores en % de área del experimento 1 de la tabla 4. Se conoce que las cuentas del PCNB y del HCB son de 1607423 y 1891908, respectivamente y que se inyectaron 1.8×10^{-6} g de cada componente.

Aplicando la ecuación 1:

$$R_f(\text{PCNB}) = \frac{(1607423 \text{ cuentas})(1.8 \times 10^{-6} \text{ g})}{(1.8 \times 10^{-6} \text{ g})(1891908 \text{ cuentas})}$$

$$R_f(\text{PCNB}) = 0.85$$

Utilizando la ecuación 2 para los datos del experimento 1 de la tabla 4 se obtiene lo siguiente:

$$C_{\text{PCNB}} = \frac{0.991/0.85}{(0.991/0.85 + 0.0083)}(100) = 99.29 \% \text{ p/p}$$

$$C_{\text{HCB}} = \frac{0.0083}{(0.991/0.85 + 0.0083)}(100) = 0.71 \% \text{ p/p}$$

que son las concentraciones (en porcentaje en peso) correspondientes a las del experimento 1 de la tabla 5.

Se hace la aclaración de que en la sumatoria de las áreas corregidas por los factores de respuesta relativos (denominador de la ecuación 2) solo se incluyen las áreas del PCNB y HCB, excluyéndose las áreas de las demás impurezas dado que en conjunto constituyen en promedio menos del 0.3 % del área total. La impureza que más contribuyó para que la sumatoria de las áreas de las señales del PCNB y HCB no fuera siempre 100 % es un compuesto que aparece en el cromatograma con un tiempo de retención mayor al del PCNB; posiblemente se trata de un dinitropolichlorobenceno⁴⁷.

4.2.3 COMENTARIOS

La desviación estándar de 0.2 % p/p que se obtuvo para las 13 muestras de pentacloronitrobenceno (tabla 5) es bastante aceptable e incluso menor que la reportada[®] por Hanks³⁷. Para el hexaclorobenceno se obtuvo también una desviación estándar de 0.2, lo cual era de esperarse puesto que en el método de normalización se consideró que la cantidad de impurezas eran despreciables (exceptuando desde luego al hexaclorobenceno). Para fines prácticos se considerará que el pentacloronitrobenceno recristalizado tiene un 99.35 ± 0.2 % p/p de pentacloronitrobenceno y como impureza 0.65 ± 0.2 % p/p de hexaclorobenceno. En adelante cuando se hable de pentacloroni-

trobencono se sobreentenderá que trae consigo hexacloro-
bencono aunque no se haga mención de ello.

4.3 INTENTO DE CALIBRACION DE UNA VALVULA DE AGUJA

4.3.1 RESULTADOS

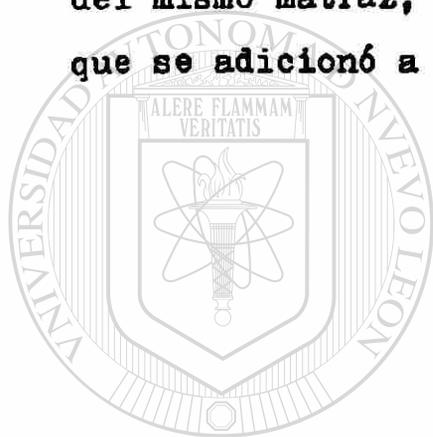
En la tabla 6 se resumen los experimentos que se efectuaron al pretender calibrar la válvula de aguja mostrada en la figura 2 (sección 3.4).

Exp.	Válvula abierta en muesca No.	Flujo de cloro (g/min)	Tiempo necesario para consumir 80 kg de cloro (días)
1	1	0.715	77.7
2	2	11.96	4.6
3	3	81.23	0.7
4	1	0.404	137.5

Tabla 6. Experimentos que se hicieron para tratar de calibrar la válvula de aguja.

4.3.2 OBSERVACIONES

Si se extrae el difusor de gases (vease la figura 1 de la sección 3.4) antes de cerrar la válvula de aguja a demás de interrumpir al momento preciso el burbujeo de cloro en la solución de sosa, se evitará el retroceso de la solución. Las pocas burbujas que alcanzaron la superficie del matraz 3 no dieron la reacción característica del cloro cuando se agregó vapor de amoníaco a la salida del mismo matraz, por lo que se asume que todo el cloro que se adicionó a la solución de sosa reaccionó en ella.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

4.3.3 COMENTARIOS

La enorme diferencia de tiempo (días) necesario para consumir 80 kg de cloro (contenido supuesto de un tanque) entre un experimento y otro de la tabla 6, acoplada al hecho de que la separación entre una muesca y otra es de aproximadamente un milímetro, significa que resultará muy difícil de controlar el flujo de cloro de esta manera. Si a ello se agrega la falta de reproducibilidad (comparese el experimento 1 contra el 4, de la tabla 6) de los experimentos y el desgaste natural de la válvula por corrosión y fricción, se puede concluir que no es posible calibrar la válvula de aguja.

4.4 CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO SULFURICO, ACIDO FOSFORICO Y TETRACLORURO DE CARBONO

4.4.1 CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS

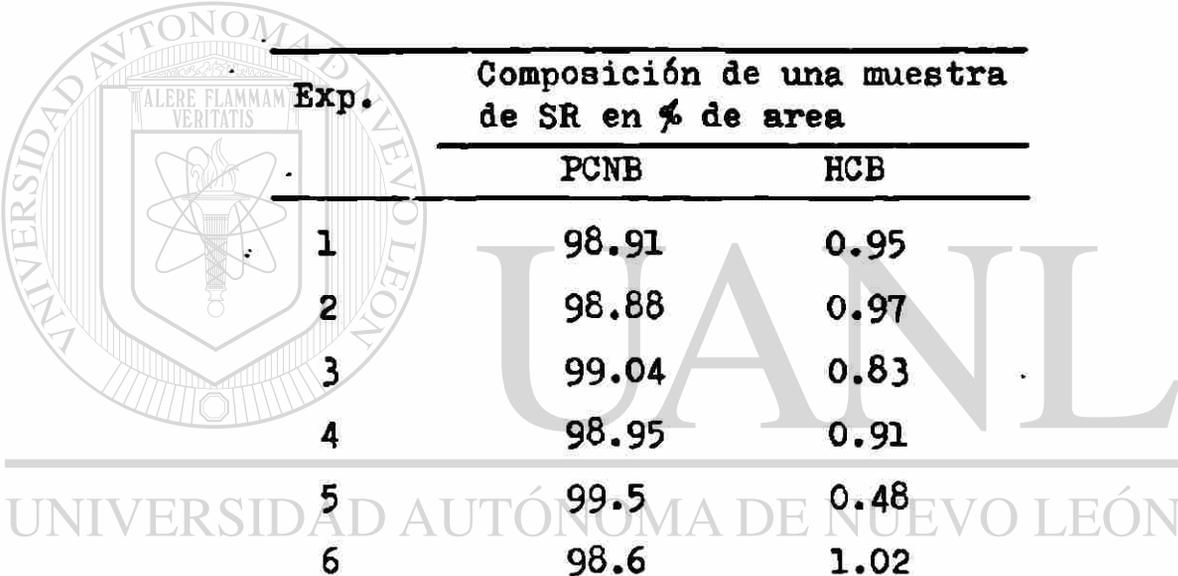
Los experimentos de la tabla 7 son el resultado de una serie de corridas en las que se intentaba efectuar la reacción de clorodesnitración. Se utiliza un flujo de cloro de 120 burbujas por minuto en la "Unidad Colectora del Exceso de Cloro", 20 g de pentacloronitrobenceno y una velocidad de agitación de 150 rpm en cada experimento. La temperatura de reacción TR, tiempo de cloración t, el medio de reacción en que se trabajó y catalizador están indicados en la tabla 7, así como el resultado del análisis cromatográfico del sólido seco recuperado de cada

Exp	TR (°C)	t (hr)	Cataliza dor (g)	Medio de reacción (mL)	Composición de una muestra de SR expre sada en % p/p	
					PCNB	HCB
1	60	1.5	0.1 I ₂	H ₂ SO ₄ (350)	99.2	0.8
2	60	2.5	0.1 I ₂	H ₂ SO ₄ (350)	99.2	0.8
3	90	4.0	0.1 I ₂	H ₂ SO ₄ (350)	99.3	0.7
4	100	4.0	0.1 I ₂	H ₂ SO ₄ (350)	99.2	0.8
5	110	3.0	0.2 I ₂	H ₃ PO ₄ (300)	99.6	0.4
6	73	4.0	0.4 SbCl ₃	CCl ₄ (300)	99.1	0.9

Tabla 7. Datos sobre experimentos efectuados en diferentes medios y condiciones de reacción.

experimento, expresado en porcentaje en peso.

En la tabla 8 se ilustran los experimentos de la tabla 7, con la composición de la muestra del sólido analizado expresada en porcentaje de area, tal y como son registrados en el cromatograma. Los valores de esta tabla se corrigieron con el método de normalización descrito en la sección 3.2.2, para expresarlos en porcentaje en peso en la tabla 7.



Exp.	Composición de una muestra de SR en % de area	
	PCNB	HCB
1	98.91	0.95
2	98.88	0.97
3	99.04	0.83
4	98.95	0.91
5	99.5	0.48
6	98.6	1.02

Tabla 8. Datos sobre los experimentos de la tabla 7 expresados en porcentaje de area.

4.4.2 OBSERVACIONES

Como aún no se contaba con el regulador de presión y rotámetro para controlar la velocidad del flujo de cloro, el suministro del mismo para cada experimento se controló midiendo el número de burbujas generadas en la uni

dad colectora del exceso de cloro (sección 3.5) ya que, en el reactor, el difusor de gases produce las burbujas en gran cantidad y no es posible contarlas ahí mismo.

Como el pentacloronitrobenceno y el yodo no son solubles en ácido sulfúrico ni en ácido fosfórico, la mezcla de reacción en los experimentos 1 a 5 es en realidad una suspensión. En todos estos experimentos se formó una nata en la superficie de la mezcla de reacción, que persiste aún cuando se aumente la velocidad de agitación a 500 rpm. Inicialmente la mezcla de reacción es de color blanco pero al pasar cloro a través de ella se torna color amarillo tenue.

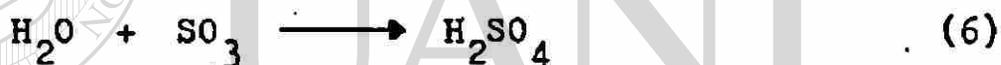
En el experimento 6 no hubo formación de nata porque el pentacloronitrobenceno y tricloruro de antimonio se disuelven en tetracloruro de carbono. Después de que se ha cumplido el tiempo de cloración, el sólido se recuperó por evaporación del solvente, quedando sin evaporar un sólido negro que en seguida se lavó con etanol [®] frío; al final del lavado quedaron unas laminillas café obscuro mezcladas con otras blancas.

4.5 CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN OLEUM

4.5.1 CARACTERIZACION DE UN OLEUM

El oleum o ácido sulfúrico fumante es ácido sulfúrico con trióxido de azufre libre. Los diversos grados de oleum se clasifican de acuerdo al contenido de SO_3 libre o al equivalente de H_2SO_4 . Por ejemplo, el oleum con que se trabajó en la presente investigación contiene un 20 % p/p de SO_3 ó 104.5 % p/p equivalente de H_2SO_4 . Tomando como base 100 g de oleum con 20 % de SO_3 , 20 g corresponden al SO_3 y 80 g a H_2SO_4 ; 20 g de SO_3 equivalen a 0.25 mol de SO_3 .

De acuerdo a la estequiometria de la reacción



1 mol de SO_3 reaccionará con 1 mol de H_2O para formar 1 mol de H_2SO_4 , por lo tanto 0.25 mol de SO_3 formarán 0.25 mol de H_2SO_4 (24.5 g).

Sumando la cantidad de H_2SO_4 que contienen 100 g de oleum (20 % SO_3) y la cantidad equivalente de H_2SO_4 encontrada a partir del SO_3 libre se obtiene el porcentaje equivalente de H_2SO_4 :

$$\frac{80 + 24.5}{100}(100) = 104.5$$

4.5.2 CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS

En cada experimento se utilizó un volumen de 300 mL de oleum, con excepción de los experimentos 15 y 16 que se efectuaron en una mezcla de oleum y ácido sulfúrico 1:1 y 2:1 en volumen, respectivamente. La velocidad del flujo de cloro fue la correspondiente a 120 burbujas por minuto y se usaron 20 g de pentacloronitrobenceno y una velocidad de agitación de 150 rpm en cada experimento. La temperatura de reacción TR, tiempo de cloración t, y catalizador están indicados en la tabla 9, así como el resultado del análisis cromatográfico del sólido seco recuperado después de cada experimento en porcentaje de área (% A).

El porcentaje de área indicado en la tabla 9 es la composición tal y como se obtiene con el integrador en el cromatograma. En la tabla 10 se dan los resultados de los experimentos de la tabla 9 con la composición de la muestra de sólido recuperado expresada en % p/p; la corrección se efectuó con el método de normalización descrito en la sección 3.2.2. Además, en la tabla 10 se tienen el porcentaje de recuperación RP, rendimiento de clo_ranilo RC y rendimiento de hexaclorobenceno RH que se obtuvo en cada experimento y que se calcularon a partir de las ecuaciones 7, 8 y 9.

A. OBSERVACIONES

Con oleum no se forman natas de pentacloroni-

Exp.	TR (°C)	t (hr)	SR (g)	Catali- zador(g)	Composición de una mues- tra de SR en % A		
					PCNB	HCB	Cloranilo
1	90	3	---	0.2 I ₂	---	---	---
2	60	3	19.7	0.2 I ₂	98.8	0.96	0.12
3	60	3	20.5	0.2 SbCl ₃	99.0	0.83	0.02
4	110	4	19.1	---	94.4	0.5	5.1
5	90	3	19.6	0.2 I ₂	84.2	0.56	15.26
6	100	3	18.5	0.2 I ₂	54.5	0.38	45.1
7	110	3	11.1	0.2 I ₂	0.1	---	99.9
8	80	5	18.1	0.6 SbCl ₃	97.95	0.66	0.2
9	100	3	16.1	0.18 SbCl ₃	99.45	0.54	---
10	110	3	12.9	0.2 I ₂	3.5	---	96.5
11	120	4	11.7	0.2 I ₂	1.4	0.37	98.2
12	140	2	2.8	0.2 I ₂	0.9	2.86	96.15
13	40-138	11 min	18.6	0.2 I ₂	24.6	65.7	9.6
14	110	8 min	19.0	0.2 I ₂	11.7	79.2	9.1
15	110	3	18.4	0.2 I ₂	99.4	0.59	---
16	110	3	14.1	0.2 I ₂	51.5	1.9	45.5
17	110	3	12.6	0.2 I ₂	5.3	---	94.7
18	110	3	10.6	0.2 I ₂	---	---	100.0

Tabla 9. Cloración de pentacloronitrobenceno en oleum. Condiciones de reacción y resultados (en porcentaje de área).

Exp	Concentración de SR en % p/p			RP (%)	RH (%)	RC (%)
	PCNB	HCB	Cloranilo			
2	98.95	0.81	0.22	98.5	0.15	0.26
3	99.25	0.71	0.04	102.5	0.08	0.05
4	90.4	0.4	9.2	97.2	-0.28	10.6
5	74.2	0.42	25.38	103.0	-0.25	29.88
6	38.9	0.23	60.84	103.8	-0.46	67.6
7	0.05	----	99.95	66.4	-0.68	66.63
8	99.05	0.57	0.2	90.3	-0.14	0.21
9	99.5	0.5	-----	80.4	-0.26	-----
10	1.9	-----	98.1	77.1	-0.68	76.0
11	0.74	0.16	99.0	69.9	-0.58	69.57
12	0.5	1.3	98.2	15.0	-0.49	16.5
13	24.9	56.7	18.4	98.4	54.39	20.55
14	12.2	70.0	17.8	100.9	68.78	20.31
15	99.5	0.5	----	91.9	-0.2	-----
16	37.0	1.2	61.8	79.2	0.2	52.33
17	2.9	-----	97.1	75.2	-0.68	73.48
18	-----	-----	100.0	63.4	-0.68	63.66

Tabla 10. Datos sobre los porcentajes en peso, rendimientos de hexaclorobenceno y cloranilo y porcentaje de recuperación de pentacloronitrobenceno para los experimentos efectuados en oleum.

trobenceno en la superficie de la mezcla de reacción, como cuando se trabajó en ácido sulfúrico o ácido fosfórico (sección 4.4), pero el sólido tampoco se disuelve en oleum como lo hace en tetracloruro de carbono; mas bien se forma una suspensión de sólido en oleum, que precipita en cuanto deja de aplicarsele agitación.

El color de la mezcla de reacción es blanco al inicio; al momento de introducir cloro se torna azul verde, que en pocos minutos desaparece para volver de nuevo al color inicial, el cual cambia gradualmente a un color morado luego a un color púrpura (entre rojo y morado) y en seguida a un guinda oscuro. Después se desarrolla un color café oscuro que conforme transcurre el tiempo continúa oscureciéndose cada vez más hasta llegar a una mezcla de reacción color negro.

La serie de cambios de color que sufre la mezcla de reacción se efectúa más rápidamente a temperaturas altas. Ningún cambio de color es brusco exceptuando el cambio inicial del blanco al azul verde, y en el experimento 12 se observó la formación casi inmediata de una nata amarillenta cuando el color de la mezcla de reacción se tornó café; la nata se fue deshaciendo lentamente hasta desaparecer por completo en el transcurso de la primer hora de cloración.

Cuando se enfría la mezcla de reacción se forma un precipitado amarillo canario en una solución color café claro. Al momento de verter la mezcla de reacción en hielo desaparece el color café de la fase líquida de la mezcla que se mencionó anteriormente.

En el experimento 1, cuando se quiso neutralizar el ácido sulfúrico adherido al sólido con una solución diluida de hidróxido de sodio, se formó una solución morada además del sólido amarillo canario. La solución morada se filtró y el sólido remanente continuó presentando color amarillo. Este sólido se dividió en dos porciones para hacerle un análisis cualitativo: la muestra A y la muestra B.

A la muestra A se le dió un lavado con una solución diluida de carbonato de sodio y también se formó la disolución morada que en seguida se filtró, después se le agregó una solución de bicarbonato de sodio (cuyo pH es menor que el del carbonato de sodio) con la cual no se formó la disolución morada; por ello se decidió hacer la neutralización del ácido adherido al sólido con bicarbonato de sodio en los experimentos posteriores.

La muestra A se continuó lavando con agua-sosa-agua hasta que casi desapareció la coloración morada que se formaba al momento de adicionar la sosa al sólido cuyo color cambió de amarillo canario a.

blanco. Un análisis del sólido retenido, por cromatografía de gases, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2, muestra que el sólido contiene un 97.6 % p/p de pentacloronitrobenceno y un 2.4 % p/p de hexaclorobenceno, con un punto de fusión entre 140-142.5 °C.

Por el color del sólido recuperado y por otras razones (ver página 68) se presumía que el producto amarillo obtenido era la tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo); por ello se decidió purificar la muestra B bajo la suposición de que se había obtenido cloranilo. Debido a que el cloranilo es poco soluble en benceno, mientras que el pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno son mucho más solubles en él, la mayor parte del cloranilo quedaría sin disolver cuando se efectuara la extracción preferencial de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno con benceno.

A temperaturas mayores de 90 °C se obtiene un condensado color violeta en la superficie libre del reactor (posiblemente yodo dissociado del ICl formado^{30,76}), es decir, en el espacio del reactor que no está ocupado por la mezcla de reacción.

Para el cálculo del rendimiento de cloranilo RC, rendimiento de hexaclorobenceno RH, y porcentaje de recuperación de pentacloronitrobenceno RP (cada uno expresado en porcentaje en peso) de la tabla

10 se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$RC = \frac{(SR)(PC)}{PTC}(100) \quad (7)$$

$$RH = \frac{(SR)(PH) - 0.13}{PTH}(100) \quad (8)$$

$$RP = \frac{(SR)[PP + PH(D) + PC(E)] - 0.13(D)}{GP}(100) \quad (9)$$

donde: C = cloranilo.

D = peso molecular de pentacloronitrobenceno dividido entre peso molecular de hexaclobenceno ($295.5/284.78 = 1.038$).

E = peso molecular de pentacloronitrobenceno dividido entre peso molecular de cloranilo ($295.5/245.89 = 1.202$).

GP = gramos de pentacloronitrobenceno inicialmente añadidos = $(20)(0.9935) = 19.87$ g.

H = hexaclorobenceno.

P = pentacloronitrobenceno.

PC = % p/p de C en el sólido recuperado.

PH = % p/p de H en el sólido recuperado.

PP = % p/p de P en el sólido recuperado.

PTC = producción teórica máxima de C (Ecn. 10).

PTH = producción teórica máxima de H (Ecn. 11).

SR = g de sólido recuperado después de la reacción.

Para el cálculo de las ecuaciones 10 y 11 se utilizan los datos siguientes:

Cantidad de muestra = 20 g

H en la muestra = $20(0.0065) = 0.13$ g

P en la muestra = $20(0.9935) = 19.87$ g

moles de H en la muestra = $0.13/284.78 = 0.00046$

moles de P en la muestra = $19.87/295.5 = 0.06724$

$$\begin{aligned} \text{PTC} &= (0.06724)(245.89) + (0.00046)(245.89) \\ &= 16.65 \text{ g} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{PTH} = (0.06724)(284.78) = 19.15 \text{ g} \quad (11)$$

B. COMENTARIOS

El color púrpura obtenido durante el transcurso de la reacción de clorodesnitración del pentaclo_{ronitrobenceno} en oleum se debe probablemente a la formación de un catión aromático similar al descrito por Wasserman y colaboradores⁴⁹.

Por el color del sólido recuperado, por la coloración morada^{44,50,51,52} de la solución que se formaba al momento de agregar hidróxido de sodio o carbonato de sodio, porque Miller y White⁵ reportaron la obtención de cloranilo al clorar nitroben_{ce}no con cloro y cloruro férrico como catalizador a temperaturas mayores de 100 °C y porque se ha reportado²⁸ como un producto secundario de la cloración de nitroderivados en ácido clorosulfónico con cloro

y yodo como catalizador entre 50-100 °C se asumió que el producto amarillo obtenido en el experimento 1 (tablas 9 y 10) era el cloranilo y se purificó la muestra B con extracciones de benceno y en seguida se recristalizó⁵³ en acetona 2 veces, con lo cual se obtuvieron unas laminillas de color amarillo-dorado, con un punto de fusión de 286-287 °C en un tubo sellado (la bibliografía^{30,31,44} da un punto de fusión de 290 °C para el cloranilo).

A las laminillas amarillo-doradas se les determinó su espectro de absorción Infra-Rojo (IR) en el espectrofotómetro Beckman IR4210; la muestra se prensó para formar una laminilla transparente con bromuro de potasio. El espectro IR se muestra en el apéndice E y se compara contra el espectro encontrado en el catálogo SADTLER⁵⁴. En la referencia 55 pueden encontrarse las longitudes de onda características del cloranilo y compuestos similares. En la referencia 56 también se menciona el espectro FT-IR del cloranilo.

C. DISCUSION DE LOS EXPERIMENTOS

De las tablas 9 y 10 se puede deducir lo siguiente:

A una temperatura de 60 °C el pentacloronitrobenzeno prácticamente no reaccionó en presencia de yodo ni tricloruro de antimonio con un tiempo de

reacción de 3 horas (experimentos 2 y 3).

En el experimento 4 (sin catalizador, a 110 °C) se produjo un sólido con 9.2 % p/p de cloranilo, lo cual quiere decir que el I_2 actúa con eficacia como catalizador (posiblemente como ICl)⁶ ya que en los experimentos en que también se trabajó a 110 °C y yodo como catalizador se obtuvo una alta conversión de pentacloronitrobenceno.

En los experimentos 5 y 6 se trabajó a 90 y 100 °C, respectivamente, y se obtuvo un producto con bajo contenido de cloranilo si se comparan estos resultados contra los de los experimentos 7-12 en que se trabajó a temperaturas de 110 °C o mayores y se recuperó un producto con un contenido de entre 98-100 % p/p de cloranilo.

En la comparación del análisis cromatográfico del experimento 4 en que no se utilizó catalizador contra los experimentos 8 y 9 en que se utilizó como catalizador al $SbCl_3$ se observa que, aparentemente, el $SbCl_3$ actúa como inhibidor de la reacción, ya que en estos últimos no hay producción de cloranilo ni hexaclorobenceno.

Al trabajar a 140 °C con 2 horas de cloración, en el experimento 12, se obtiene un sólido con un contenido de cloranilo semejante al del experimento 10, donde se cloró por 3 horas a 110 °C.

El experimento 13 se suspendió al minuto 11, cuando apareció el color café en la mezcla de reacción; como en ese momento, de acuerdo al análisis de la muestra, está presente una gran cantidad de hexaclorobenceno y como la aparición de dicho color precede al color final (negro) de la mezcla de reacción cuando se obtiene como principal producto cloranilo, se dedujo que del pentacloronitrobenzoceno probablemente se formaba el hexaclorobenceno para posteriormente formar cloranilo.

En el experimento 14 la cloración de la mezcla de reacción se suspendió a los ocho minutos, cuando se tornó color morado, aunque se siguieron manteniendo las demás condiciones de reacción tales como temperatura y velocidad de agitación (110 °C y 150 rpm, respectivamente) hasta que se completaron 3 horas.

El elevado porcentaje de hexaclorobenceno formado también está de acuerdo con la hipótesis según la cual el cloranilo se obtiene en este sistema vía hexaclorobenceno. En la sección 4.6 se confirmó esta hipótesis.

Los experimentos 15 y 16 se efectuaron en una mezcla de oleum y ácido sulfúrico 1:1 y 2:1 en volumen, respectivamente. Se observa que mientras más se diluya el oleum con ácido sulfúrico concentrado, se obtendrá una menor conversión de pentacloronitrobenzoceno, para tiempos de reacción idénticos; cuando

se efectuó la reacción en una mezcla 1:1 no se produjo hexaclorobenceno ni cloranilo, mientras que cuando se utilizó la relación 2:1 (7.5 % de SO_3 libre) se obtuvo alrededor de un 60 % de cloranilo en el sólido recuperado.

En los experimentos 6 y 16 hay producción de una cantidad moderada de cloranilo y notoria ausencia de hexaclorobenceno, esto es debido a que la velocidad de formación del hexaclorobenceno a partir del pentacloronitrobenceno es mucho menor que la velocidad de formación del cloranilo (sección 4.6) a partir de hexaclorobenceno.

En el experimento 17 se cubrió el reactor y tuberías con papel de aluminio y asbesto para evitar que penetrara la luz a la mezcla de reacción. Si se compara el rendimiento de cloranilo de este experimento contra los que se efectuaron en condiciones de reacción iguales pero sin estar protegidos de la luz, se observará que la ausencia de ésta no tiene un efecto importante en la reacción.

El sólido que precipitó en la mezcla de reacción del experimento 18, cuando se suspendió la agitación y calentamiento, se filtró sin ponerlo en contacto con agua; para esto el ácido adherido al sólido se intentó arrastrar con tetracloruro de carbono y en seguida con eter etílico. Después se recristalizó 2 veces en acetona y se le determinó el

punto de fusión, así como también el punto de fusión mixto de una mezcla con 50 % p/p del sólido ~~recris-~~talizado en acetona del experimento 7. La ~~tempera-~~temperatura de fusión del producto recristalizado ~~del expe-~~rimiento 7, la del producto del experimento 18 y la temperatura de fusión mixta de la mezcla ~~fué~~ de 286-287 °C. Debido a que el punto de fusión mixto no se abate, comparado contra los puntos de fusión de los experimentos 7 y 18, se deduce que no hay reacción química cuando el agua y sólido recuperado de la mezcla de reacción entran en contacto; es decir, el cloranilo se forma en la mezcla de reacción y no durante las etapas de separación y/o lavado del sólido recuperado.

En los experimentos en los cuales el "porcentaje de recuperación" RP es mayor de 100 %, esto es debido seguramente a un mal secado del sólido recuperado; de manera similar cuando el rendimiento de hexaclorobenceno RH es negativo, ello puede atribuirse a que hubo pérdida de sólido en el manejo del material o a la reacción de éste para formar cloranilo.

En general el RP osciló entre 90 y 100 % p/p cuando no hubo casi producción de cloranilo, en cambio si el producto recuperado es rico en cloranilo el RP es relativamente bajo; probablemente la mayor pérdida se deba a la formación de algunos productos

sulfoclorados que se pierden disueltos en el filtrado. No se analizó el filtrado, pero Zetkin y colaboradores²⁸ mencionan los productos sulfoclorados sin proporcionar su identidad.

El rendimiento de cloranilo RC es bajo a temperaturas bajas y a temperaturas de alrededor de 110 °C se pueden obtener los máximos rendimientos de cloranilo, dentro de los límites de las diferentes variables estudiadas. En el experimento 10 se obtuvo un rendimiento máximo de 76 % p/p de cloranilo, con un producto conteniendo 98.1 % p/p de cloranilo.

4.5.3 INTENTO DE CORRELACION ENTRE VELOCIDAD DE CLORODESNITRACION Y FUNCION DE ACIDEZ DE HAMMETT.

Al diluir el oleum con ácido sulfúrico concentrado, es decir al bajar la concentración de SO₃ libre en el ácido sulfúrico de los experimentos 15 y 16 de las tablas 9 y 10, se observó una disminución de la velocidad de reacción hasta hacerse casi nula en ácido sulfúrico concentrado; estas observaciones sugieren una correlación entre fuerza ácida del medio y velocidad de clorodesnitración^{57,58}, que pudiera expresarse probablemente utilizando la función de acidez de Hammett⁵⁹:

$$H_0 + \log(k) = \text{constante} \quad (12)$$

donde: H_o es la función de acidez de Hammett, cuyo valor depende de la relación que existe entre las concentraciones de H_2SO_4 , H_2O y SO_3 ; k es la constante de velocidad o coeficiente cinético de la reacción de clorodesnitración.

El oleum que se manejó contiene 104.5 % equivalente de H_2SO_4 y una densidad de 1.915 g/mL (apéndice G)⁴⁸. El ácido sulfúrico concentrado contiene 95.8 % de H_2SO_4 , con una densidad de 1.8351 g/mL.

El contenido teórico equivalente de H_2SO_4 para la mezcla 1:1 en volumen (experimento 15) se calcula en seguida, tomando como base 100 mL de la mezcla (50 mL de oleum y 50 mL de H_2SO_4):

Peso del ácido sulfúrico concentrado (PAS):

$$PAS = (\text{densidad})(\text{volumen}) = (1.8351)(50) = 91.755 \text{ g}$$

Número de moles de agua en el ácido sulfúrico concentrado (NMA):

$$NMA = (\text{densidad})(\text{volumen})(\% \text{ p/p de } H_2O) / (\text{p.m. } H_2O) \quad \text{®}$$

$$NMA = (1.8351)(50)(0.042) / (18) = 0.2141 \text{ mol. CAS}$$

De acuerdo a la ecuación 6, 0.2141 mol de H_2O reaccionarán con 0.2141 mol de SO_3 (equivalentes a 17.13 g de SO_3) para formar 0.2141 mol de H_2SO_4 .

Peso del oleum (PO):

$$PO = (\text{densidad})(\text{volumen}) = (1.915)(50) = 95.75 \text{ g}$$

Contenido equivalente de SO_3 (CE):

$$CE = (\text{densidad})(\text{volumen})(\% \text{ p/p de } SO_3)$$

$$CE = (1.915)(50)(0.20) = 19.15 \text{ g equivalentes de } SO_3.$$

Por diferencia de peso entre los gramos equivalentes de SO_3 (17.13) que reaccionan con 0.2141 mol de H_2O y el contenido de SO_3 en el oleum (CE = 19.15) se encuentra la cantidad de SO_3 que no reaccionó en la mezcla:

$$19.15 - 17.13 = 2.02 \text{ g de } \text{SO}_3 \text{ que no reaccionaron.}$$

La concentración de SO_3 (en % p/p) en la mezcla 1:1 es:

$$\text{SO}_3 = \frac{\text{g de } \text{SO}_3 (100)}{\text{g de la mezcla}} = \frac{2.02(100)}{91.755 + 95.75}$$

$$\text{SO}_3 = 1.1 \%$$

Interpolando en la tabla F-8 (apéndice G)⁴⁸ se encuentra que para 1.1 % de SO_3 libre le corresponde un 100.24 % equivalente de H_2SO_4 .

La concentración de SO_3 para la mezcla 2:1 de oleum y ácido sulfúrico así como el porcentaje equivalente de H_2SO_4 se calcularon siguiendo un procedimiento idéntico al de la mezcla 1:1. Se encontró que la mezcla 2:1 contenía un 7.5 % de SO_3 , con un 101.7 % equivalente de H_2SO_4 .

De acuerdo al estudio cinético de la reacción de clorodesnitración (sección 4.7.4) la cinética es de orden cero utilizando como medio de reacción ácido clorosulfónico; sin embargo, como en oleum solamente se cuenta con los valores de concentración inicial y final (sin conocer etapas intermedias) se supondrá que la cinética en o

leum también también sigue un orden cero; por ello el coeficiente cinético k' es el valor de la pendiente de la gráfica de concentración de pentacloronitrobenceno, C_p (en mol/L), contra tiempo, t (en horas).

Para encontrar el coeficiente cinético k' (la "prima" del coeficiente cinético se utiliza porque su valor depende de la concentración de yodo inicialmente añadido y posiblemente también de la concentración de cloro) de cualquiera de los experimentos efectuados en oleum basta con medir la pendiente de la recta que se encuentra al graficar la concentración inicial de pentacloronitrobenceno C_{p_0} , y la concentración final del mismo C_{p_f} , a un tiempo de cloración t . Se hace la aclaración de que al tomar solamente 2 puntos para encontrar la pendiente se está asumiendo que en todos los experimentos hubo un buen control de cloro suministrado, lo cual es incierto, dado que todavía no se contaba con el equipo necesario para controlarlo.

En todos los experimentos efectuados a 110°C en oleum y con yodo como catalizador (de las tablas 9 y 10) se determinó el coeficiente cinético k' , según la fórmula:

$$k' = \frac{C_{p_f} - C_{p_0}}{t_f - t_0} \quad (13)$$

donde: C_{p_0} y C_{p_f} son las concentraciones de pentacloronitrobenceno al inicio y al final de la reacción, en mol/L de solución.

t_0 y t_f son los tiempos de cloración al inicio y al final de la reacción, en horas.

Se exceptuaron: el experimento 4 porque en él no se utilizó catalizador y los experimentos 7 y 18 porque en estos experimentos no es posible saber si el tiempo necesario para completar la conversión a 100 % de cloranilo fue de exactamente 3 horas.

La concentración de pentacloronitrobenceno al inicio de cada uno de los experimentos es:

$$C_{P_0} = \frac{(\text{g de muestra})(\% \text{ p/p de P al inicio}/100)}{(\text{p.m. de P})(\text{volumen de solución})}$$

$$C_{P_0} = \frac{20(0.9935)}{295.5(0.3)} = 0.2241 \text{ mol/L}$$

La concentración de pentacloronitrobenceno al final de cada uno de los experimentos se calcula con:

$$C_{P_f} = \frac{(\text{g de SR})(\% \text{ p/p de P al final}/100)}{(\text{p.m. de P})(\text{volumen de solución})}$$

donde: P = pentacloronitrobenceno

SR = sólido recuperado.

asumiéndose que al agregar los 20 g de muestra iniciales no cambia significativamente el volumen de la mezcla de reacción y que la densidad de la misma permanece prácticamente constante.

En la tabla 11 se resumen los cálculos de los coeficientes cinéticos k' encontrados con la ecuación 13 para los experimentos efectuados a 110 °C de las tablas 9 y 10.

En la tabla 12 se tienen los resultados que se encontraron al tratar de correlacionar el coeficiente cinético con la función de acidez H_0 (los valores de H_0 se extrajeron de la tabla 2.6 dada por Rochester)⁵⁸.

Con los diferentes experimentos efectuados a 110 °C se construyó la figura 4, tomando como variable independiente $\log(k')$ y como variable dependiente la función de acidez de Hammett H_0 ; el valor de la ordenada al origen por consiguiente es la "constante" de la ecuación 12. En el trazado de la línea recta se eliminó el punto proporcionado por los valores del experimento 16.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Experi- mento	C_{P_f} (mol/L)	tiempo de cloración (hr)	k' (mol/L·hr a 110 °C)
10	0.0028	3	0.0738
14	0.0261	8/60 (3 hr reacción)	1.4849 (0.0660)
15	0.2065	3	0.0059
16	0.0588	3	0.0551
17	0.0041	3	0.0733

Tabla 11. Datos del coeficiente cinético k' , calculados a partir de la ecuación 13.

Experi- mento	Solvente	H ₂ SO ₄ (% p/p)	H _o	log(k') (110 °C)	"Constante" (ecuación 3.7)
10	oleum	104.5	-12.545	-1.1319	-13.68
14	oleum	104.5	-12.545	-0.1717 (-1.1805)	-12.72 (-13.72)
15	oleum-H ₂ SO ₄ (1:1)	100.24	-11.453	-2.2291	-13.68
16	oleum-H ₂ SO ₄ (2:1)	101.7	-11.992	-1.2588	-13.25
17	oleum	104.5	-12.545	-1.1349	-13.68

Tabla 12. Datos sobre el valor de la "constante" encontrada con la función de acidez de Hammett, ecuación 12.

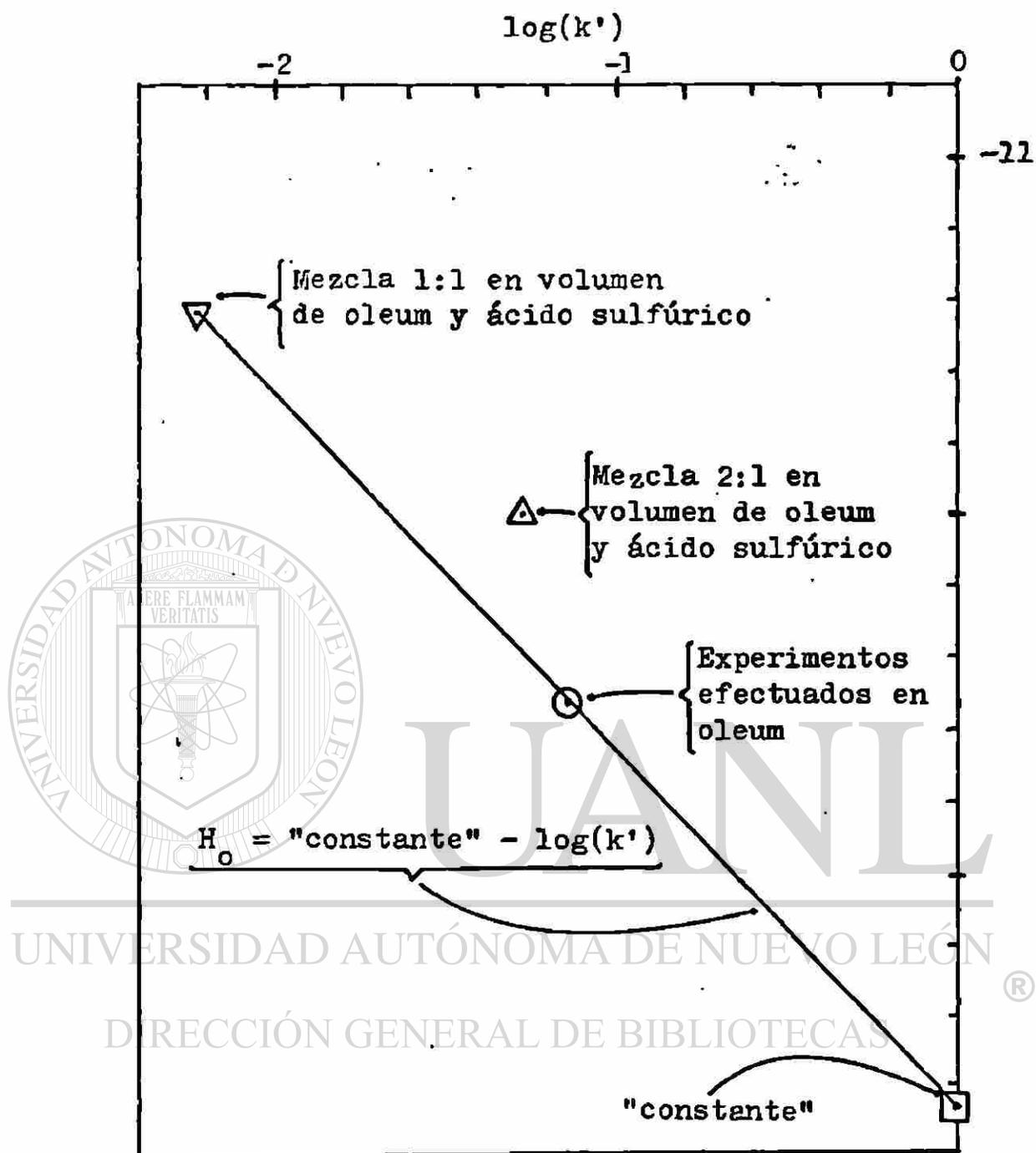


Figura 4. Graficación de la función de acidez de Hammett en forma de línea recta con pendiente igual a -1.

A. OBSERVACIONES Y COMENTARIOS

Como se puede observar en la tabla 12, el valor de la "constante" del experimento 15 donde se utilizó la mezcla 1:1 en volumen de oleum y ácido sulfúrico es semejante a la de los experimentos en que se trabajó solamente con oleum. En el experimento 14 el tiempo de cloración fue de apenas 8 minutos, y si para determinar el coeficiente cinético k' en este experimento se toman los 8 minutos de cloración, el valor de la "constante" es muy diferente de los demás valores; sin embargo si se toman en cuenta las tres horas de reacción (valores entre paréntesis de las tablas 11 y 12) el valor de la "constante" es muy similar al obtenido en aquellos experimentos realizados en condiciones similares.

En el experimento 16, donde se utilizó la mezcla 2:1 en volumen de oleum y ácido sulfúrico, el valor de la "constante" se desvía (figura 4) del valor esperado; posiblemente la desviación se debe a un error de pesada del yodo que, como se verá en la sección 4.7 tiene gran influencia; también pudo deberse a un mal control del flujo de cloro suministrado.

4.6 OXIDACION DE HEXACLOROBENCENO EN OLEUM

4.6.1 CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS

En cada experimento se utilizaron 300 mL de oleum, 0.2 g de yodo, a una temperatura de reacción de 110 °C, una velocidad del flujo de cloro de 120 burbujas por minuto y una velocidad de agitación de 150 rpm. En los primeros dos experimentos se utilizaron 10 g de hexaclorobenceno como substrato y en el tercer experimento solamente 3.5 g.

En la tabla 13 se indica el tiempo de cloración t , los gramos de sólido recuperado SR, y el análisis cromatográfico, en porcentaje de area, de una muestra del sólido recuperado para cada experimento. Los porcentajes de area dados en la tabla 13 se corrigieron con el método de normalización descrito en la sección 3.2.2, y se representan en % p/p en la tabla 14 donde también están dados el rendimiento de cloranilo RC, y el porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno RH.

Exp.	t (hr)	SR (g)	Composición de una muestra de SR en porcentaje de area		
			PCNB	HCB	Cloranilo
1	1	7.8	0.0	4.1	95.9
2	2	6.2	0.0	0.15	99.85
3	0	3.5	0.0	100.0	0.0

Tabla 13. Datos sobre la oxidación de hexaclorobenceno en oleum.

Exp.	Composición de una muestra de SR en % p/p		RH (%)	RC (%)
	HCB	Cloranilo		
1	1.9	98.1	90.1	88.62
2	0.07	99.93	71.78	71.73
3	100.0	0.0	100.0	0.0

Tabla 14. Datos sobre oxidación de hexaclorobenceno en oleum, rendimiento de cloranilo RC, y porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno RH, expresados en porcentaje en peso.

4.6.2 OBSERVACIONES

La sucesión de colores por los que pasa la mezcla de reacción en los experimentos 1 y 2 es similar a la observada cuando se partió de pentacloronitrobenzoceno (sección 4.5). El color morado de la mezcla de reacción aparece al minuto 13 de cloración y al minuto 30 ya se obtuvo el color negro de la mezcla de reacción, mientras que en los casos en que se parte de pentacloronitrobenzoceno se necesita de una a dos horas para alcanzar el color negro en la mezcla de reacción.

En el experimento 3 no se suministró cloro a la mezcla de reacción, pero las demás condiciones de reacción fueron iguales a las de los experimentos 1 y 2. En el experimento 3 se mantuvo la temperatura de reacción en 110 °C por un tiempo total de 3 horas; el color inicial de la mezcla de reacción es azul-verde y conforme trans

curre el tiempo la mezcla va obscureciéndose hasta alcanzar un color casi negro (azul verde oscuro) pero sin pasar por el color morado; además en este experimento tampoco se formó el condensado color violeta en la superficie libre del reactor y/o condensador.

4.6.3 COMENTARIOS Y DISCUSION

En la tabla 14, el rendimiento de cloranilo RC, se calcula según la fórmula siguiente:

$$RC = \frac{SR(PC)}{PI(245.89/284.76)} (100) \quad (14)$$

y el porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno RH, se obtiene aplicando la fórmula que sigue:

$$RH = \frac{SR PH + PC(284.78/245.89)}{PI} (100) \quad (15)$$

donde: SR = gramos de sólido seco recuperado. ®

PC = % p/p de cloranilo

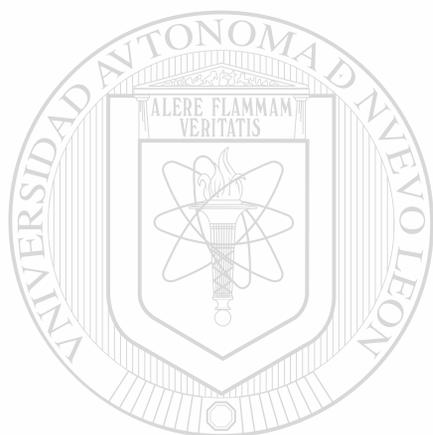
PI = peso de hexaclorobenceno inicialmente añadido.

PH = % p/p de hexaclorobenceno.

De las tablas 13 y 14 se deduce que basta solamente 1 hora de cloración para obtener un 98.1 % p/p de cloranilo a partir de hexaclorobenceno (experimento 1) y que en 2 horas de cloración casi se logra obtener como único producto en el sólido recuperado al cloranilo (experimen

to 2). En el experimento 3 no se produjo cloranilo porque no se suministró cloro a la mezcla de reacción.

En el experimento 1 se recuperó el 90.1 % teórico del hexaclorobenceno alimentado al inicio de la reacción; para el experimento 2 se recuperó el 71.78 % y para el experimento 3 el 100 %. El rendimiento de cloranilo del experimento 1 fue de 88.62 % y en el experimento 2, con una hora más de cloración, de 71.73 %.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

4.7 CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO CLOROSULFONICO

4.7.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES

A. CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS

En cada uno de los experimentos efectuados se utiliza 150 mL de ácido clorosulfónico, 20 g de pentacloronitrobenceno, 0.2 g de yodo, un tiempo de 3 horas, una velocidad de agitación de 150 rpm y una velocidad del flujo de cloro de 120 burbujas por minuto. La temperatura de reacción TR y los gramos de sólido recuperado SR están dados en la tabla 15, donde se muestran los cinco experimentos preliminares que se efectuaron para investigar si la reacción de clorodesnitración se presentaba.

El análisis de la muestra de sólido recuperado está expresado en la tabla 15 en porcentaje en peso y se obtuvo mediante el método de normalización descrito en la sección 3.2.2, a partir de los datos de la tabla 16 al efectuar el análisis por cromatografía de gases.

B. OBSERVACIONES

A las diferentes temperaturas de reacción utilizadas, los 20 g de substrato se disuelven en los 150 mL de ácido clorosulfónico, formando junto con el catalizador una solución café rojiza. Después de

Exp.	TR (°C)	SR (g)	Composición de una muestra de SR en % p/p.		RP (%)	RH (%)
			PCNB	HCB		
1	80	17.9	51.7	48.3	91.0	44.5
2	70	19.1	63.8	36.2	96.8	35.4
3	60	19.5	85.8	14.2	98.0	13.8
4	60	19.4	86.4	13.6	97.4	13.1
5	60	20.1	83.1	16.9	101.1	17.1

Tabla 15. Datos sobre la cloración de pentacloro-nitrobenzono en ácido clorosulfónico y yodo como catalizador en los experimentos preliminares.

Exp	Composición de una muestra de SR en % de area	
	PCNB	HCB
1	47.6	52.4
2	60.0	39.97
3	83.65	16.34
4	84.4	15.6
5	80.5	19.2

Tabla 16. Datos sobre el porcentaje de area de las señales de los picos del sólido recuperado, en los cromatogramas de las muestras de los experimentos preliminares.

una hora de reacción (el tiempo es menor cuando la temperatura es mayor) se observa que la mezcla de reacción cambia paulatinamente hasta tomar un color rojo anaranjado (ladrillo) con suspensión de sólido en ella. Cuando se deja de agitar y se enfría la mezcla de reacción se obtiene una solución roja transparente con un precipitado color blanco, siendo éste color el del sólido recuperado.

C. COMENTARIOS Y DISCUSION

Los cálculos de porcentaje de recuperación de pentacloronitrobenceno RP, y el porcentaje de rendimiento de hexaclorobenceno RH, respecto al teórico se efectuaron con las ecuaciones 8 y 9 donde el porcentaje de cloranilo PC, es igual a cero porque no se obtiene en el sólido recuperado.

De la tabla 15 se puede concluir que al aumentar la temperatura de reacción se incrementará la conversión de pentacloronitrobenceno a hexaclorobenceno.

El RP, con excepción del primer experimento, fué mayor o igual a 96.8 %, lo cual quiere decir que en general existe una pérdida de sólido (PCNB + HCB) menor o igual a 3.2 % p/p. El hecho de que el RP del experimento 5 sea ligeramente mayor de 100 % es debido posiblemente a un mal secado de la muestra o a un error de pesada.

La reproducibilidad de los tres experimentos efectuados a 60 °C, con una velocidad del flujo de cloro de 120 burbujas por minuto en la "unidad colectora del exceso de cloro", no es buena, aunque los valores encontrados en el análisis cromatográfico de tales experimentos sí nos servirán de indicador aproximado (es decir, apuntan hacia un rendimiento de hexaclorobenceno de aproximadamente 14.5 por ciento).

4.7.2 INTENTO DE ACELERACION O INHIBICION DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION

Después de que se logró la clorodesnitración del pentacloronitrobenceno, se intentó modificar su velocidad con la serie de aditivos que contiene la tabla 17. La cantidad que se añadirá a cada uno en gramos corresponde a 0.00908 moles.

A. CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS

Cada uno de los experimentos de la tabla 18 se efectuó a 60 °C, con 150 mL de ácido clorosulfónico, 20 g de pentacloronitrobenceno, 0.2 g de yodo, un tiempo de cloración de 3 horas, una velocidad de agitación de 150 rpm, una velocidad del flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto y la cantidad de aditivo que se indica en la tabla 17. En la tabla 18 se indica además el aditivo que se

Aditivo No.	Substancia	Peso (g)
1	1,2,4,5-tetrametilbenceno	1.22
2	hexaclorociclopentadieno	2.48
3	mesitileno	1.09
4	hexacloro-1,3-butadieno	2.37
5	2,6-di-t-butil-4-metilfenol	2.00
6	3,5-di-t-butil-4-hidroxianisol	2.15
7	difenilmetano	1.53
8	1,4-dioxano	0.80
9	hidroquinona	1.00
10	tetraclorohidroquinona	2.25
11	ácido cloranílico	1.90
12	2,2'-azobis-2-metilpropionitrilo	1.49

Tabla 17. Lista de sustancias y cantidad que se agregará a la mezcla de reacción para tratar de modificar la velocidad de la reacción de clorodesnitración.®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

añadió a la mezcla de reacción, la cantidad de sólido recuperado SR, y el análisis del mismo por cromatografía de gases expresado en % p/p.

El análisis de la muestra de sólido recuperado expresado en la tabla 18 en porcentaje en peso fue obtenido mediante el método de normalización descrito en la sección 3.2.2, a partir del porcentaje de área de cada una de las muestras analizadas y dadas en la tabla 19.

Exp.	Aditivo No.	SR (g)	Composición de una muestra de sólido recuperado en % p/p		
			PCNB	HCB	Cloranilo
6	1	21.2	77.8	22.2	----
7	2	21.1	76.5	23.5	----
8	3	21.3	79.2	20.8	----
9	4	19.8	86.8	13.2	----
10	5	23.3	92.6	7.4	----
11	6	23.4	90.2	9.8	----
12	7	24.8	72.0	28.0	----
13	8	19.3	82.8	17.2	----
14	9	21.2	78.1	14.4	7.5
15	10	21.6	78.9	11.0	10.1
16	11	20.0	78.4	21.6	----
17	12	21.4	87.2	12.8	----

Tabla 18. Datos sobre los experimentos donde se utilizó una serie de aditivos como catalizadores potenciales de la reacción de clorodesnitración.

Exp.	Composición de una muestra de sólido recuperado en % de area		
	PCNB	HCB	Cloranilo
6	74.5	25.0	---
7	73.4	26.5	---
8	76.2	23.6	---
9	84.7	15.2	---
10	90.0	8.5	---
11	86.0	11.0	---
12	68.5	31.4	---
13	80.0	19.5	---
14	78.7	17.1	4.0
15	81.0	13.3	5.5
16	75.4	24.5	---
17	85.2	14.7	---

Tabla 19. Datos sobre el porcentaje de area de las señales de los picos del sólido recuperado en los experimentos en que se intentó acelerar o inhibir la reacción de clorodesnitración.

B. OBSERVACIONES

El color del sólido seco recuperado de los experimentos 10 y 12 es café claro, mientras que el color en el experimento 11 es mostaza y el de los experimentos 14 y 15 es amarillo canario. En el resto de los experimentos se obtuvo un sólido blanco.

C. COMENTARIOS Y DISCUSION

En casi todos los experimentos de la tabla se recuperó más de 20 g de sólido, debido a la cantidad de aditivo (catalizador potencial) que se adicionó a los 20 g de pentacloronitrobenceno.

En el análisis de las muestras del sólido recuperado después de cada uno de los experimentos no se incluyó la cantidad correspondiente de aditivo. En algunos casos, como cuando se añadió hexaclorociclopentadieno, mesitileno o hexacloro-1,3-butadieno, las señales cromatográficas del aditivo tenían un tiempo de retención bajo y se eliminó el área correspondiente a dicha señal, al igual que como se hace con la del solvente de la muestra. En otros casos, como con la hidroquinona, tetraclorohidroquinona o ácido cloránílico, el aditivo es prácticamente insoluble en diclorometano y/o la señal del pico en el cromatograma del aditivo es despreciable en comparación con las áreas de las señales de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno presen

tes en la muestra analizada.

Cuando se utilizó hidroquinona o tetraclorohidroquinona como aditivo se obtuvo cloranilo, seguramente porque el cloro oxidó parcialmente al aditivo; por ejemplo de 1 g de hidroquinona inicialmente añadido se recuperan:

$$(21.2 \text{ g de sólido})(0.075) = 1.59 \text{ g de cloranilo}$$

que corresponden a:

$$\frac{(1.59)(110.11 \text{ g/mol hidroquinona})}{245.89 \text{ g/mol cloranilo}} = 0.71 \text{ g de}$$

hidroquinona reaccionados.

Cuando se usó difenilmetano (aditivo 7) como aditivo se obtuvo una conversión máxima a hexaclorobenceno y cuando se utilizó 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (aditivo 5) se obtuvo una conversión mínima, utilizando una velocidad de flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto. Con los demás aditivos se obtuvo una conversión dentro de los límites del mínimo y máximo de hexaclorobenceno producido.

4.7.3 ESTUDIO DETALLADO CON ADITIVOS SELECCIONADOS

A. COMENTARIOS Y RESULTADOS

En la sección anterior se reportaron datos de experimentos (tabla 18) en los que se emplearon algunos aditivos que se pensaba podrían catalizar positiva o negativamente la formación de hexaclorobenceno. En esos experimentos el flujo de cloro se controló con el número de burbujas formadas en la unidad colectora del exceso de cloro; como fué necesario abrir o cerrar la válvula de aguja para mantener el flujo aproximadamente constante la reproducibilidad de los resultados resultó ser baja.

De entre los aditivos empleados se seleccionaron 3 para hacerlos reaccionar con un flujo de cloro de 0.37 g/min, controlado por un regulador para materiales corrosivos y un rotámetro.

Los aditivos escogidos fueron aquellos en que se había obtenido una conversión a hexaclorobenceno mínima y máxima: 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (aditivo 5) y difenilmetano (aditivo 7), respectivamente; además se seleccionó al hexacloro-1,3-butadieno (aditivo 4) porque con él se obtuvo un producto con un contenido de hexaclorobenceno intermedio.

La tabla 20 contiene los resultados de los experimentos que se efectuaron con un buen control del flujo de cloro (0.37 g/min), incluyéndose aquellos en que se cloró en la presencia de los aditivos 4, 5 y 6 7.

Las condiciones de operación de la tabla 20, con excepción del flujo de cloro, son iguales a las descritas en la sección 4.7.2.

Exp.	Composición de una muestra de SR en % p/p		Observaciones
	PCNB	HCB	
18	88.3	11.7	Más aditivo No. 5
19	87.5	12.5	Sin aditivo
20	87.4	12.6	Más aditivo No. 4
21	87.7	12.3	Sin aditivo
22	82.2	17.8	Más aditivo No. 7
23	87.9	12.1	Sin aditivo
24	81.4	18.7	Más aditivo No. 7
25	90.1	9.9	Se adicionó aire.

Tabla 20. Experimentos efectuados con un suministro de cloro constante, con algunos aditivos seleccionados. Los experimentos están dados en orden cronológico.

El análisis de la muestra de sólido recuperado SR, expresado en la tabla 20 en % p/p fue obtenido mediante el método de normalización descrito en la sección 3.2.2 a partir de los datos de la tabla 21, que se da en seguida.

Exp.	Composición de una muestra de SR en % de area	
	PCNB	HCB
18	85.8	13.4
19	85.5	14.4
20	85.3	14.5
21	85.4	14.1
22	77.6	19.8
23	85.3	13.8
24	76.7	20.8
25	88.2	11.4

Tabla 21. Datos sobre el porcentaje de area de las señales de los picos del sólido recuperado de los experimentos que se efectuaron con los aditivos seleccionados, alternados cronológicamente con experimentos en los que no se utilizó aditivo.

B. OTROS EXPERIMENTOS

Además de los experimentos de la tabla 20 se efectuaron otros experimentos en los cuales se varió alguna de las condiciones de reacción, y los resultados se dan en la tabla 22, indicándose ahí mismo la variación que se efectuó en cada experimento.

Exp.	Composición de una muestra en % p/p		Observaciones:
	PCNB	HCB	
26	87.7	12.3	Se aumentó a 250 rpm la velocidad de agitación.
27	95.7	4.3	Con 0.05 g de I ₂
28	98.3	1.7	Sin catalizador
29	99.2	0.8	No se agregó Cl ₂
30	82.3	17.7	Se usó 1 g de PCNB

Tabla 22. Datos sobre los experimentos efectuados con algunas variaciones en las condiciones de reacción.

El análisis de la muestra de sólido recuperado dado en % p/p en la tabla 22 fue obtenido mediante el método de normalización descrito en la sección 3.2.2, a partir de los datos de la tabla 23.

Exp.	Composición de una muestra de SR en % de area	
	PCNB	HCB
26	85.7	14.1
27	94.7	5.0
28	97.6	2.0
29	98.5	0.9
30	79.7	20.1

Tabla 23. Datos sobre el análisis cromatográfico de las muestras de sólido recuperado (SR).

C. ESTUDIO DE CONFIABILIDAD

En la tabla 24 se tienen el valor de la media M , y desviación estándar D , del contenido de hexaclorobenceno en el sólido recuperado de los experimentos 19, 21 y 23, en los cuales no se adicionó el catalizador potencial. Se hace la aclaración de que la desviación estándar absoluta para el hexaclorobenceno es igual a la del pentacloronitrobenceno.

De acuerdo a los datos de la tabla 24, el contenido de hexaclorobenceno en el producto, bajo las condiciones de reacción mencionadas para la tabla 20, es de $12.4 \pm 0.26 \%$.

En la tabla 25 se tienen los porcentajes de desviación ($\% d$) respecto a la media 12.4, para los experimentos de la tabla 20 en que se agregó algún

Exp.	HCB(% p/p)
19	12.5
21	12.6
23	12.1
$\bar{M} = 12.4$ $D = 0.26$	

Tabla 24. Experimentos efectuados sin aditivo.

Exp.	% d	Observaciones:
18	-5.6	Más aditivo No. 5
20	1.6	Más aditivo No. 4
22	43.5	Más aditivo No. 7
24	50.8	Más aditivo No. 7
25	-20.2	Se adicionó aire.

Tabla 25. Datos sobre el porcentaje de desviación (% d) respecto a la media (M).

aditivo a la mezcla de reacción.

El porcentaje de desviación se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% d = \frac{\% \text{ p/p de HCB} - 12.4}{12.4} (100)$$

donde el $\%$ d es positivo cuando la cantidad de hexaclorobenceno del producto recuperado excede al valor de la media.

D. OBSERVACIONES, COMENTARIOS Y DISCUSION

La desviación estándar D , de los experimentos que se efectuaron sin variarse las condiciones de reacción (tabla 24) indica que es posible obtener alta reproducibilidad en los resultados experimentales si se controla la velocidad del flujo de cloro con un regulador de presión y rotámetro.

De la tabla 25 se puede deducir que con el aditivo 4 (hexacloro-1,3-butadieno) la cantidad de hexaclorobenceno obtenida a la tercer hora de cloración se mantiene prácticamente constante dentro de los límites del error experimental. Con el aditivo 5

(2,6-di-t-butil-4-metilfenol) es posible obtener una ligera disminución de 5.6 % del hexaclorobenceno,

respecto al promedio de cuando no se utiliza aditivo. El incremento "aparente" de hexaclorobenceno en el sólido recuperado al utilizar el aditivo 7 (difenilmetano) es alto y se discute en el anéndice K.

En el experimento 25 se suministró aire a la mezcla de reacción por medio de una microbomba (de las que se utilizan para oxigenar el agua de las peceras), haciéndolo pasar antes de entrar a la mezcla de reacción por una trampa rellena de sulfato de calcio .

anhidro para secar el aire a introducir. La producción de hexaclorobenceno sufrió un substancial decremento, equivalente a un 20.2 % respecto a la media (12.4 %), debido quizás al arrastre de catalizador o trióxido de azufre que están en equilibrio con el ácido clorosulfónico, durante la ejecución del experimento.

En el experimento 26, cuando se aumentó a 150 a 250 rpm la velocidad de agitación, la concentración de hexaclorobenceno en el producto se mantiene constante dentro de los límites del error experimental.

La disminución de la concentración de catalizador (yodo) de 1 % p/p (0.2 g) respecto al pentacloronitrobenceno (20 g) a 0.25 % p/p (0.05 g) en el experimento 27 reduce la producción de hexaclorobenceno en:

$$\% d = \frac{4.3 - 12.4}{12.4} (100) = 65.3$$

que corresponde a dos terceras partes del valor de la media.

Sin catalizador la reacción transcurre muy lentamente, así lo indica el valor de 1.7 % de hexaclorobenceno que se obtuvo en el producto del experimento 28.

Cuando no se adicionó cloro a la mezcla de reacción, en el experimento 29, prácticamente no hubo reacción, ya que el producto tiene un contenido de hexaclorobenceno que coincide (dentro de los límites de error) con el del substrato inicialmente añadido.

En el experimento 30 se redujo drásticamente la concentración de pentacloronitrobenceno respecto al ácido clorosulfónico, de los 20 g usualmente utilizados en 150 mL de ácido a solamente 1 gramo, siendo notorio un gran aumento del porcentaje de hexaclorobenceno en el producto recuperado. El incremento de hexaclorobenceno en este experimento pudo deberse a la mayor proporción de yodo respecto al pentacloronitrobenceno inicialmente presente y no a la disminución de la relación pentacloronitrobenceno/ácido clorosulfónico.

4.7.4 ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN

DE CLORODESNITRACIÓN

Como la mezcla de reacción que contiene 20 g de pentacloronitrobenceno, 200 mL de ácido clorosulfónico y 0.2 g de yodo (o el catalizador resultante) constituye un sistema homogéneo a la temperatura de reacción (generalmente 60 °C), será posible seguir el transcurso de la reacción de clorodesnitricación si se extraen periódicamente muestras alícuotas de la mezcla de reacción, "congelando" la reacción y determinando el contenido de hexaclorobenceno

y pentacloronitrobenceno en el sólido recuperado.

A. CONDICIONES DE OPERACION Y SEGUIMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCION

En cada uno de los experimentos de la tabla 26 se utilizó un volumen de 200 mL de ácido clorosulfónico, 20 g de pentacloronitrobenceno, 0.2 g de yodo, un flujo de cloro de 0.37 g/min, una velocidad de agitación de 150 rpm y un tiempo de cloración de 3 horas, exceptuando el experimento 35 en el que se cloró por 6 horas. La temperatura de reacción TR, se indica en la misma tabla.

Periódicamente (cada 15, 30 ó 60 minutos) se sacaron alícuotas de la mezcla de reacción de 10 mL cada una con pipeta graduada y "propipeta", se vertieron en hielo, se filtraron, neutralizaron y secaron para analizarse en seguida por cromatografía de gases, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2, a fin de determinar el contenido de hexaclorobenceno y pentacloronitrobenceno. Los resultados del análisis cromatográfico de la tabla 26 están expresados en porcentaje en peso y se calcularon a partir del porcentaje de area de cada muestra analizada (tabla 27), mediante el método de normalización dado en la sección 3.2.2.

Exp.	TR (°C)	t (hr)	Composición de una muestra de SR en % p/p	
			PCNB	HCB
31	50	0	99.35	0.65
		1	98.05	1.95
		2	96.51	3.49
		3	95.34	4.66
32	60	0	99.35	0.65
		0.25	98.67	1.33
		0.50	97.72	2.28
		0.75	96.70	3.30
		1.0	96.03	3.97
		1.5	93.84	6.16
		2.0	92.34	7.66
		2.5	90.76	9.24
		3.0	88.20	11.80
		33	60	0
0.5	97.73			2.27
1.0	96.04			3.96
1.5	94.28			5.72
2.0	92.68			7.32
2.5	90.64			9.36
3.0	89.43			10.57
34	60			0
		1	96.34	3.66
		2	91.97	8.03
		3	87.91	12.09
35	60	0	99.35	0.65
		0.5	97.53	3.47
		1.0	95.87	4.13
		1.5	94.45	5.55
		2.0	92.66	7.38
		3.0	89.7	10.30
		4.0	87.85	12.15
		5.0	82.95	17.05
6.0	80.86	19.14		

Tabla 26 Datos para el estudio cinético de la reacción de clorodesnitración.

Exp.	TR (°C)	t (hr)	Composición de una muestra de SR en % de area	
			PCNB	HCB
31	50	0	99.0	0.77
		1	97.6	2.28
		2	95.9	4.09
		3	94.2	5.42
32	60	0	99.0	0.77
		0.25	98.2	1.56
		0.50	96.6	2.65
		0.75	94.9	3.81
		1.0	94.3	4.59
		1.5	92.1	7.11
		2.0	90.3	8.82
		2.5	88.6	10.61
		3.0	86.1	13.55
33	60	0	99.0	0.77
		0.5	96.9	2.65
		1.0	94.9	4.61
		1.5	92.1	7.11
		2.0	90.3	8.82
		2.5	88.6	10.61
		3.0	86.1	13.55
		34	60	0
1	95.6			4.28
2	90.2			9.27
3	85.3			13.87
35	60	0	99.0	0.77
		0.5	96.3	2.87
		1.0	94.8	4.81
		1.5	93.2	6.44
		2.0	91.2	8.55
		3.0	87.9	11.87
		4.0	85.7	13.95
		5.0	79.8	19.30
6.0	77.9	21.70		

Tabla 27. Datos de la tabla 26 expresados en porcentaje de area.

Como es más común expresar la concentración de reactivos y productos en moles por litro, por ello se efectúa la transformación de los datos dados en porcentaje en peso de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno de la tabla 26 a moles por litro de solución.

Para encontrar los moles inicialmente presentes de pentacloronitrobenceno MP_0 , se multiplica la fracción de éste, (% p/p)/(100), por la cantidad de muestra inicialmente añadida y se divide entre el peso molecular:

$$MP_0 = \frac{(99.35/100)(20 \text{ g muestra})}{295.5 \text{ g/mol}} = 0.06724 \text{ moles}$$

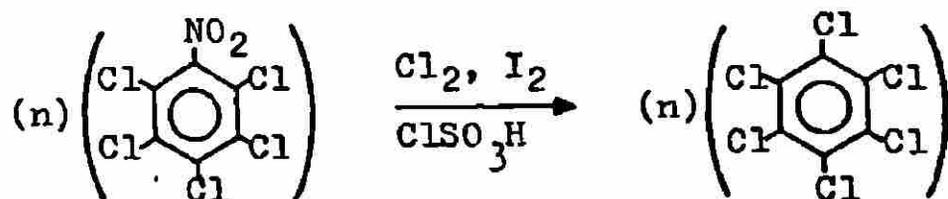
Los moles inicialmente presentes de hexaclorobenceno MH_0 son:

$$MH_0 = \frac{(0.65/100)(20 \text{ g muestra})}{284.78 \text{ g/mol}} = 0.00046 \text{ moles}$$

El número de moles totales de material orgánico MT_0 , inicialmente presentes en la mezcla de reacción es:

$$MT_0 = 0.06724 + 0.00046 = 0.0677 \text{ moles}$$

De acuerdo a la estequiometría de la reacción,



el número de moles desaparecidos de pentacloronitrobenceno (n) en la reacción, será igual al número de moles formados de hexaclorobenceno (n). Además, como la mezcla de reacción es homogénea, un balance de materia, considerando que se extraen alícuotas de la mezcla de reacción puede representarse por:

$$MP_t + MH_t = \frac{200 - VE}{200} (MT_0) \quad (16)$$

donde: MP_t = moles de pentacloronitrobenceno que hay en el reactor a cualquier tiempo t.

MH_t = moles de hexaclorobenceno que hay en el reactor a cualquier tiempo t.

MT_0 = moles totales de material orgánico en el reactor al inicio de la reacción.

$\frac{200 - VE}{200}$ = fracción de la mezcla de reacción que queda después de haber sacado un volumen de VE mililitros, de un volumen inicial de 200 mL de la mezcla de reacción.

Como solamente se conoce el porcentaje en peso de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno (de la tabla 26), se hizo uso de un artificio matemático para convertir las concentraciones de % p/p a su equivalente en moles por litro de solución.

A continuación se dan las abreviaturas que se usan en el desarrollo y en seguida el desarrollo propiamente dicho.

PP = peso de pentacloronitrobenceno, en tiempo t.

PMP = peso molecular del pentacloronitrobenceno.

PH = peso de hexaclorobenceno, en el tiempo t.

PMH = peso molecular de hexaclorobenceno.

$FP = \frac{PP}{PP + PH}$ = porcentaje de pentacloronitrobenceno (fracción) presente a un tiempo t.

$FH = \frac{PH}{PP + PH}$ = porcentaje de hexaclorobenceno (fracción) presente a un tiempo t.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La ecuación 16 puede representarse por:

$$\frac{PP}{PMP} + \frac{PH}{PMH} = \frac{200 - VE}{200} (RT_0) \quad (17)$$

multiplicando y dividiendo en ambos lados de la igualdad por el término $\frac{PMP}{PP + PH}$, y además multiplicando el lado derecho de la misma ecuación por (PP/PP) se tiene:

$$\frac{FP}{PMP} \left(\frac{PMP}{PP + PH} \right) + \frac{FH}{PMH} \left(\frac{PMP}{PP + PH} \right) = \frac{200 - VE}{200} (MT_0) \left(\frac{PMP}{PP + PH} \right) \left(\frac{PP}{PP} \right)$$

reacomodando términos y simplificando:

$$\frac{PP}{PP + PH} + \frac{PMP}{PMH} \left(\frac{PH}{PP + PH} \right) = \frac{200 - VE}{200} (MT_0) \left(\frac{PP}{PP + PH} \right) \left(\frac{PMP}{PP} \right)$$

substituyendo los valores de FP y FH y despejando

$\frac{PP}{PMP}$ se obtiene:

$$\frac{PP}{PMP} = MP_t = \frac{(FP)(MT_0)(200 - VE)/200}{FP + \frac{PMP}{PMH}(FH)} \quad (18)$$

Mediante un procedimiento parecido al desarrollado con anterioridad es posible encontrar:

$$\frac{PH}{PMH} = MH_t = \frac{(FH)(MT_0)(200 - VE)/200}{FH + \frac{PMH}{PMP}(FP)} \quad (19)$$

Dividiendo el número de moles de pentacloroni-[®]trobenceno (hexaclorobenceno) que hay en el reactor, obtenidos mediante la ecuación 18 (ecuación 19) por el volumen de la mezcla de reacción que hay en ese momento, $200 - VE$, se encuentra la concentración de pentacloronitrobenceno (hexaclorobenceno) en moles por litro de solución.

Se considera que al disolverse los 20 g de muestra iniciales no variará significativamente el volu-

men y que la densidad de la solución permanece cons
tante, como aproximadamente sucede.

En la tabla 28 están expresadas las concentra-
ciones de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno
de la tabla 26 (% p/p) en moles por litro de solu-
ción .

B. ANALISIS DE REGRESION

Entre la variable independiente tiempo "t" y la
variable dependiente concentración de pentacloroni-
trobenceno " C_P " pueden existir varias relaciones fun-
cionales. Para ajustar las interrelaciones de C_P ver-
sus t se utiliza el método de mínimos cuadrados y la
función polinomial

$$C_P = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + \dots + b_n t^n \quad (20)$$

donde: b_0 es el término que intercepta a la concen-
tración de pentacloronitrobenceno cuando $t = 0$; b_1 ,
 b_2 , b_n son los coeficientes constantes de los
términos independientes; n es el grado de la función
polinomial.

El método consiste en encontrar las constantes
 b_0 , b_1 , b_2 , b_n de la función polinomial tales
que la suma de las diferencias entre C_P experimental
y la C_P calculada por la ecuación 20, elevadas al
cuadrado, sea mínima^{60,61}.

Exp.	TR (°C)	t (hr)	Composición de una muestra de SR en mol/L			
			PCNB	HCB		
31	50	0	0.3362	0.0023		
		1	0.33166	0.00684		
		2	0.32626	0.01224		
		3	0.32216	0.01634		
32	60	0	0.3362	0.0023		
		0.25	0.33383	0.00467		
		0.50	0.33049	0.00801		
		0.75	0.32692	0.01158		
		1.0	0.32458	0.01392		
		1.5	0.31691	0.02159		
		2.0	0.31167	0.02683		
		2.5	0.30616	0.03234		
		3.0	0.29724	0.04126		
		33	60	0	0.3362	0.0023
0.5	0.33053			0.00797		
1.0	0.32461			0.01389		
1.5	0.31845			0.02005		
2.0	0.31286			0.02564		
2.5	0.30574			0.03276		
3.0	0.30152			0.03698		
34	60			0	0.3362	0.0023
				1	0.32567	0.01283
				2	0.31038	0.02812
		3	0.30152	0.03698		
35	60	0	0.3362	0.0023		
		0.5	0.32983	0.00867		
		1.0	0.32402	0.01448		
		1.5	0.31905	0.01945		
		2.0	0.31266	0.02584		
		3.0	0.30246	0.03604		
		4.0	0.29602	0.04248		
		5.0	0.27899	0.05951		
6.0	0.27175	0.06675				

Tabla 28. Datos de la tabla 26 expresados en moles por litro de solución.

Carnahan, Luther y Wilkes⁶², representan la diferencia entre los valores experimentales y calculados en función de la desviación estándar residual⁶¹, DSR,

$$DSR = \sqrt{(c_{yy} - \sum_{i=1}^n b_i c_{iy}) / (m - n - 1)}$$

para $(m - n - 1) > 0$, donde:

$$c_{yy} = \sum_{i=1}^m y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^m y_i)^2}{m} \quad (22)$$

$$c_{iy} = \sum_{k=1}^m x_k^i \cdot y_k - \frac{\sum_{k=1}^m x_k^i \cdot \sum_{k=1}^m y_k}{m} \quad (23)$$

b_i es el valor de las constante b_1, b_2, \dots, b_i (coeficientes de los términos independientes encontrados al aplicar el método de mínimos cuadrados; para una función lineal $b_i = b_1$); m es el número de pares de datos experimentales con que se cuenta; n es el grado de la función polinomial seleccionado; "x" y "y" son las coordenadas de los m pares de datos y $(m - n - 1)$ son los grados de libertad del polinomio de grado n .

En el apéndice F se encontrará el programa⁶² para ajustar los datos experimentales a un polinomio de grado n ; el polinomio que mejor se ajuste a los

datos experimentales será aquel en el cual la desviación estándar residual (DSR) sea mínima.

C. AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Los datos de concentración de pentacloronitrobenzeno C_P , y concentración de hexaclorobenceno C_H , de cada uno de los experimentos de la tabla 28 se ajustaron con el método de mínimos cuadrados (apéndice F), utilizando para cada conjunto de "m" pares de datos polinomios de primer, segundo y/o tercer grado.

La función polinomial que tuvo una desviación estándar residual menor en el ajuste de los datos de tiempo (hr) versus concentración (mol/L) de cada uno de los experimentos de la tabla 28 fue una función de primer grado, es decir, la ecuación de una línea recta del tipo $Y = b_0 + b_1X$; exceptuando el experimento 34 en el cual la DSR fue ligeramente menor para un polinomio de segundo grado.

En las tablas 29 y 30 se resumen las funciones ajustadas de concentración de pentacloronitrobenzeno contra tiempo de cloración (C_P vs t) y de concentración de hexaclorobenceno contra tiempo de reacción (C_H vs t), respectivamente.

Como la función polinomial que mejor se ajusta a los datos experimentales (exceptuando el No. 34) es la de una línea recta, se puede encontrar la des-

Exp.	Función polinomial ajustada:	DSR
31	$C_P = 0.33618 - 0.00475(t)$	0.00038
32	$C_P = 0.33675 - 0.01277(t)$	0.00082
33	$C_P = 0.33626 - 0.01181(t)$	0.00056
34	$C_P = 0.33738 - 0.01352(t)$	0.00159
6	$C_P = 0.3365 - 0.0108(t) - 0.0009(t)^2$	0.00132
35	$C_P = 0.33523 - 0.01070(t)$	0.00185

Tabla 29. Datos sobre funciones ajustadas por mínimos cuadrados para C_P vs t .

Exp.	Función polinomial ajustada:	DSR
31	$C_H = 0.00231 + 0.00475(t)$	0.00038
32	$C_H = 0.00175 + 0.01277(t)$	0.00082
33	$C_H = 0.00223 + 0.01181(t)$	0.00056
34	$C_H = 0.00111 + 0.01352(t)$	0.00159
6	$C_H = 0.002 + 0.0108(t) + 0.00091(t)^2$	0.00132
35	$C_H = 0.00327 + 0.01070(t)$	0.00185

Tabla 30. Datos sobre funciones ajustadas por mínimos cuadrados para C_H vs t .

viación estándar de la ordenada en el origen $DS(b_0)$, y la desviación estándar de la pendiente $DS(b_1)$ aplicando las siguientes ecuaciones⁶¹:

$$DS(b_0) = \left(\frac{\sum t_i^2}{m \sum (t_i - \bar{t})^2} \right)^{1/2} \text{ (DSR)} \quad (24)$$

$$DS(b_1) = \frac{\text{DSR}}{\sqrt{\sum (t_i - \bar{t})^2}} \quad (25)$$

donde: DSR es la desviación estándar residual encontrada por el método de mínimos cuadrados (apéndice F); m es el número de pares de datos proporcionados para el cálculo de la DSR; t_i es el tiempo i en el cual se analizó la alícuota de la mezcla de reacción; \bar{t} es la media aritmética de las t_i ; en la sumatoria \sum se omitió indicar que ésta debe hacerse desde $t = 0$ hasta $t = t_i$.

Las tablas 31 y 32 contienen los datos de la función ajustada por mínimos cuadrados (de las tablas 29 y 30 respectivamente) con indicación de la confiabilidad de los valores en la ordenada al origen y en la pendiente, calculadas mediante las ecuaciones 24 y 25. Para el experimento 34 solamente se consideró la función lineal debido a que las ecuaciones para calcular la confiabilidad son para uso exclusivo de una línea recta y no de una función de segundo grado.

Exp.	Función ajustada con indicación de confiabilidad
31	$C_P = [0.33518 \pm 0.00031] - [0.00475 \pm 0.00017](t)$
32	$C_P = [0.33575 \pm 0.00045] - [0.01277 \pm 0.00028](t)$
33	$C_P = [0.33626 \pm 0.00038] - [0.01181 \pm 0.00021](t)$
34	$C_P = [0.33738 \pm 0.00133] - [0.01352 \pm 0.00071](t)$
35	$C_P = [0.33523 \pm 0.00112] - [0.01070 \pm 0.00035](t)$

Tabla 31. Funciones ajustadas por mínimos cuadrados e indicación de la confiabilidad de los valores en la ordenada al o rigen y de la pendiente, para C_P versus t .

Exp.	Función ajustada con indicación de confiabilidad
31	$C_H = [0.00231 \pm 0.00031] + [0.00475 \pm 0.00017](t)$
32	$C_H = [0.00175 \pm 0.00045] + [0.01277 \pm 0.00028](t)$
33	$C_H = [0.00223 \pm 0.00038] + [0.01181 \pm 0.00021](t)$
34	$C_H = [0.00111 \pm 0.00133] + [0.01352 \pm 0.00071](t)$
35	$C_H = [0.00327 \pm 0.00112] + [0.00112 \pm 0.00035](t)$

Tabla 32. Funciones ajustadas por mínimos cuadrados e indicación de la confiabilidad de los valores en la ordenada al o rigen y de la pendiente, para C_H versus t .

D. TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Una observación importante que se puede verificar comparando los datos de las tablas 31 y 32 es que la pendiente de la recta de C_p versus t de cada uno de los experimentos es de igual magnitud pero de signo contrario a la pendiente de la recta de C_H versus t del correspondiente experimento. El valor de la desviación estándar en la ordenada al origen y/o en la pendiente de cada una de las rectas de C_p vs t es igual a la desviación de la recta de C_H vs t .

De acuerdo a lo antes dicho, el tratamiento de los datos puede basarse únicamente sobre los valores de C_p vs t o los valores de C_H vs t .

Aunque la desviación estándar residual DSR de la tabla 29 es máxima para el experimento 35, cuando se calculan las desviaciones estándar de la ordenada al origen y la pendiente con las ecuaciones 22 y 23, respectivamente, el experimento con mayor desviación en la pendiente es el No. 34; este cambio es debido a que en el experimento 35 se tienen datos hasta la sexta hora de cloración lo cual le beneficia al aplicar las ecuaciones 22 y 23.

La desviación estándar en la ordenada al origen o en la pendiente se acentúan si no se considera el total de los pares de datos de C_p vs t y solamente se toman en cuenta los pares de datos hasta la tercer hora de cloración.

En la tabla 33 se reacomodaron los datos de C_p vs t dados en la tabla 28, para calcular la desviación estándar D , la media M y desviación estándar relativa DR respecto a la media para los resultados de las muestras analizadas cada media hora hasta la tercer hora de cloración. Se exceptúan: el experimento 31 porque se efectuó a 50°C , mientras que los demás se hicieron a 60°C ; y el experimento 34 por haber tenido una desviación máxima en la pendiente de la recta encontrada al ajustar los datos por el método de mínimos cuadrados (apéndice F) y con las ecuaciones 24 y 25.

El total de los datos de la tabla 33 se vació en la figura 5, excepto los resultados obtenidos a la tercer hora de cloración, ya que éstos tienen una desviación estándar relativa considerablemente mayor que la de las demás muestras.

Los datos de la figura 5 (C_p versus t) se ajustaron por el método de mínimos cuadrados (apéndice F), resultando la siguiente función:

$$C_p = 0.33634 - 0.01207(t) \quad (26)$$

con una desviación estándar residual $DSR = 0.00057$. Al aplicar las ecuaciones 24 y 25, a los datos de la recta en la figura 5 se obtiene la desviación estándar de la ordenada al origen y la pendiente, respec-

t (hr)	Exp. 32 (mol/l.)	Exp. 33 (mol/l.)	Exp. 35 (mol/l.)	M	D	DR
0	0.33620	0.33620	0.33620			
0.5	0.33049	0.33053	0.32982	0.33028	0.00039	0.12
1.0	0.32458	0.32461	0.32402	0.32440	0.00031	0.10
1.5	0.31691	0.31845	0.31905	0.31814	0.00110	0.35
2.0	0.31167	0.31286	0.31266	0.31240	0.00064	0.20
2.5	0.30616	0.30574	-----	0.30595	0.00030	0.10
3.0	0.29724	0.30152	0.30246	0.30041	0.00278	0.93

Tabla 33. Datos sobre los cálculos de la media M, desviación estándar D y desviación estándar relativa respecto a la media DR, para los resultados de las muestras analizadas cada media hora en los experimentos 32, 33 y 35.

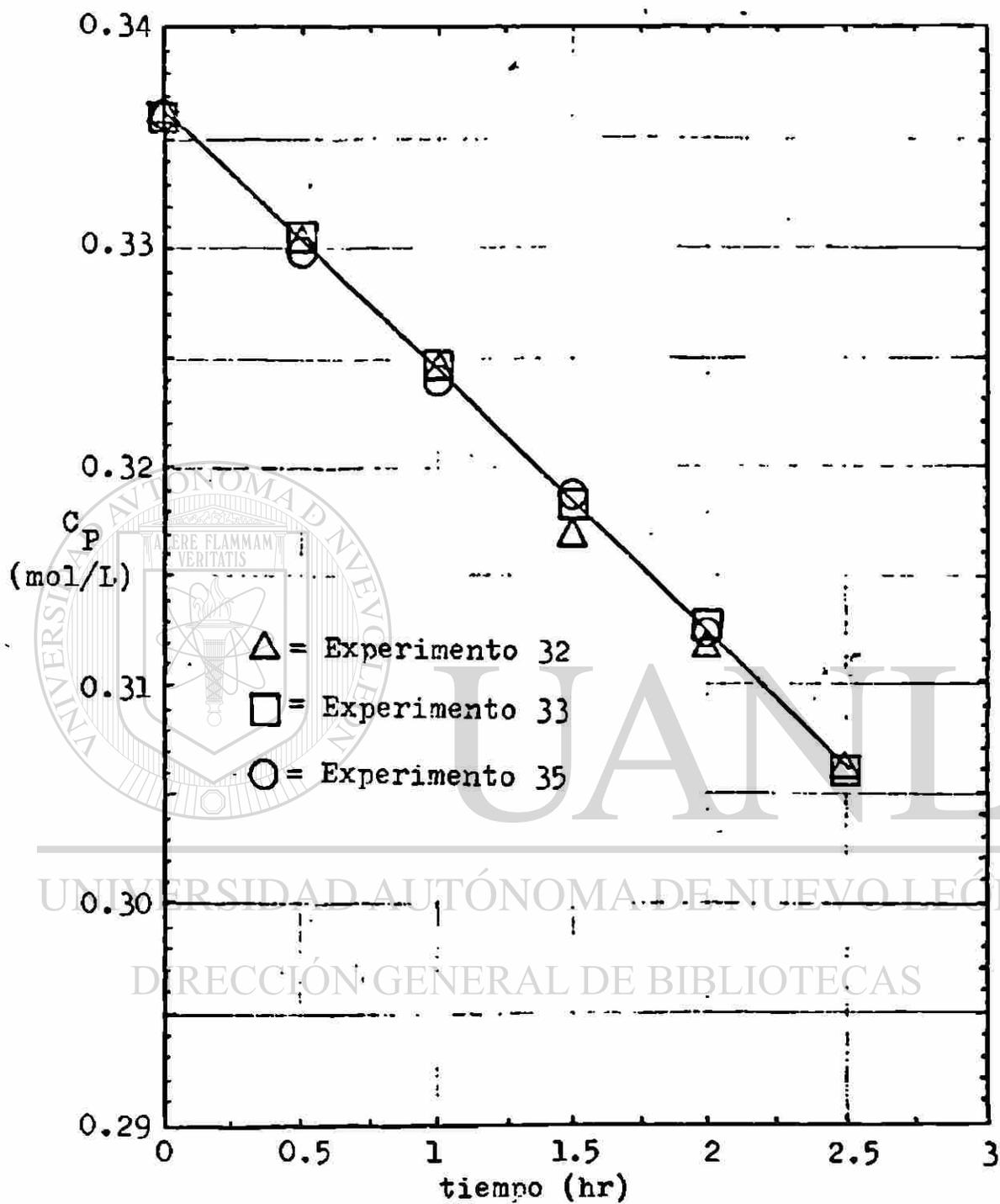


Figura 5. Graficación de los datos de algunos experimentos efectuados a 60 °C.

tivamente, para la ecuación 26.

$$C_p = [0.33634 \pm 0.00042] - [0.01207 \pm 0.00027](t) \quad (27)$$

E. DETERMINACION DEL ORDEN DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION

Para muchas reacciones^{63,64} la expresión de velocidad puede escribirse como producto de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición:

$$r_i = f_1(\text{temperatura}) \cdot f_2(\text{composición}) \quad (28)$$

o, a temperatura constante, como:

$$r_i = k \cdot f_2(\text{composición}) \quad (29)$$

donde: r_i es la velocidad de cambio en la concentración del componente i .

Una manera simple de representar la velocidad de desaparición del pentacloronitrobenceno ($-r_p$) cuando se mantienen constantes la concentración de catalizador y el flujo de cloro en la reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenceno es:

$$-r_p = k'(C_p)^n = -\frac{dC_p}{dt} \quad (30)$$

o, en función de la velocidad de aparición del hexaclorobenceno (r_H), como:

$$r_H = k'(C_P)^n = \frac{dC_H}{dt} \quad (31)$$

donde k' es el coeficiente cinético que probablemente engloba una función de la concentración de ICl (ó ICl_3 , véase apéndice I) y/o Cl_2 ; C_P es la concentración de pentacloronitrobenceno; C_H es la concentración de hexaclorobenceno; n es el orden de la reacción respecto al pentacloronitrobenceno;

$\frac{dC_P}{dt}$ y $\frac{dC_H}{dt}$ son la variación de la concentración de pentacloronitrobenceno y hexaclorobenceno, respectivamente, con respecto al tiempo.

En la reacción de clorodesnitración de pentacloronitrobenceno a temperatura constante, la variación de la concentración de pentacloronitrobenceno respecto al tiempo es constante e igual a la pendiente de la recta de la función de C_P vs t . De la ecuación 30 se tiene que:

$$-r_P = -\frac{dC_P}{dt} = k'(C_P)^n = \text{constante} \quad (32)$$

Para que el término $k'(C_P)^n$ se mantenga constante con la variación de la concentración de pentacloronitrobenceno durante el transcurso de la reacción, se necesita que el exponente " n " sea igual a cero,

es decir, el orden de la reacción respecto al pentacloronitrobenceno es igual a cero ($n = 0$). De la ecuación 32:

$$-r_P = -\frac{dC_P}{dt} = k' = \text{constante} \quad (33)$$

El valor de la constante k' cuando la temperatura de la reacción es de 50 °C es igual a la pendiente de la ecuación del experimento 31 (tabla 31):

$$-\frac{dC_P}{dt} = k'_{50} = 0.00475 \pm 0.00017 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{hr}) \quad (34)$$

y si la reacción se efectúa a 60 °C la constante k' es igual a la pendiente de la ecuación 27:

$$-\frac{dC_P}{dt} = k'_{60} = 0.01207 \pm 0.00027 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{hr}) \quad (35)$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

F. R. CALCULO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION E_A

Y FACTOR DE FRECUENCIA k_0

En la inmensa mayoría de las reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura k (ecuación 29) se ajusta a la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0(e)^{-E/RT} \quad (36)$$

donde: k_0 = factor de frecuencia.

E = energía de activación.

R = constante de la ley general de los gases.

T = temperatura de reacción.

La ecuación 36 se ajusta bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de temperatura. Si se saca el logaritmo Neperiano en ambos lados se tiene:

$$\ln(k) = \ln(k_0) + \left(-\frac{E}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (37)$$

La ecuación 37 es la función de una línea recta con pendiente igual a $(-E/R)$ y ordenada al origen igual a $\ln(k_0)$; es posible encontrar la pendiente de la recta y el valor de la ordenada al origen graficando el inverso de la temperatura de reacción ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)

contra su correspondiente coeficiente cinético ($\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{hr})$).

Los valores de los coeficientes cinéticos más confiables con los que se cuenta, son los encontrados a 50 y a 60 $^{\circ}\text{C}$ de las ecuaciones 34 y 35, respectivamente. Con estos datos se obtienen los tabulados en la tabla 34 y con ellos se construye la figura 6, donde el eje horizontal está formado por el inverso de la temperatura de reacción y el eje vertical por el logaritmo Neperiano del coeficiente cinético k' encontrado a las dos diferentes temperaturas.

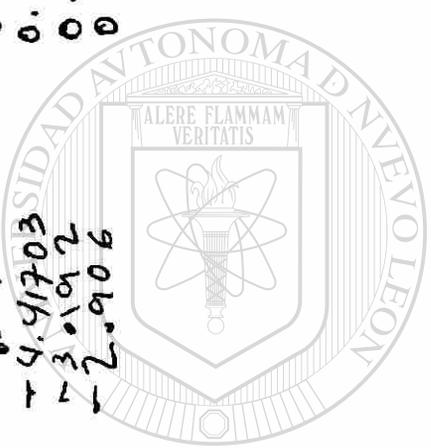
Temp

θC	θK	K'	$\ln K'$	$1/T$
50	323.2	0.60475	-5.39968	0.00309
60	333.2	0.01207	-4.91703	0.00300
70	343.2	0.04107	-3.01912	0.00291
80	353.2	0.05471	-2.906	0.00283

$R^2 = 0.999$
 87488
 $\frac{K' - X_k}{M} = C$

$M = 0.3210$
 $m = -0.012617$
 $b = 0.5363$

$\ln K' = -3.966$
 $S = 1.131$
 $m = -9885.47$
 $b = 25.27$
 $r = -0.9817$
 $E = 101642 \text{ cal/mol}$
 $K_0 =$



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- 6 -
 - 9 -
 - 6 -
 - 4 -
 - 6 -
 - 6 -



0.0009
 0.0019
 0.0030
 0.0041

Temperatura		k' mol/(L·hr)	$\ln(k')$	$1/T$ $^{\circ}\text{K}^{-1}$
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$			
50	323.2	0.00475	-5.34961	0.00309
60	333.2	0.01207	-4.41703	0.00300

Tabla 34. Datos para la construcción de la figura 6.

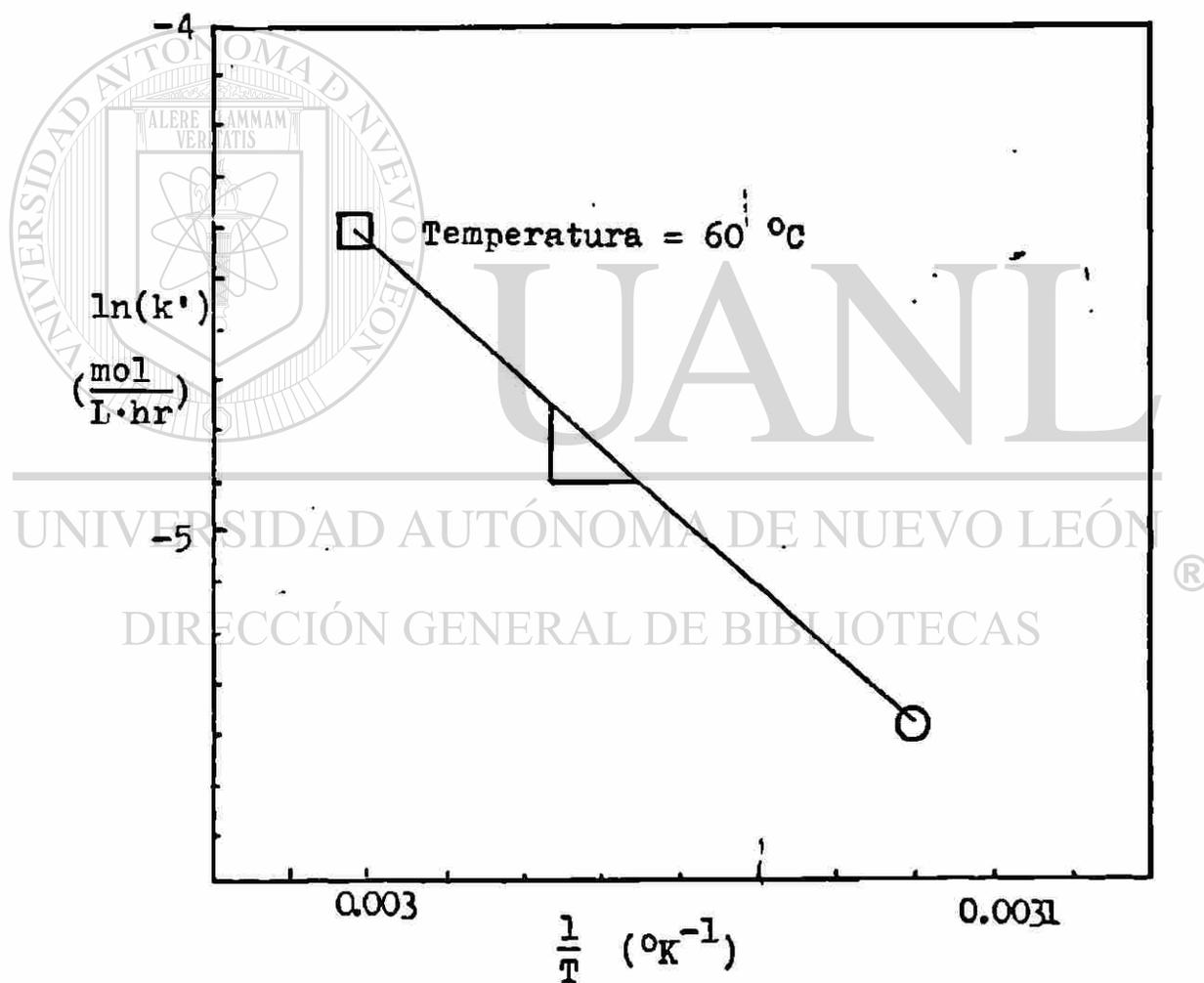


Figura 6. Representación de la ecuación de Arrhenius aplicada a dos temperaturas de reacción.

La pendiente de la recta, a partir de la figura 6 es:

$$-\frac{E}{R} = \frac{-5.34961 - (-4.41703)}{0.00309 - 0.00300} = 10,362 \quad (-98\% \approx 11)$$

$$\therefore E = 10,362(R) = 10,362(R)$$

$$E = 20,590 \text{ cal/mol} \quad (19640) \quad \% E$$

Despejando de la ecuación 37 el $\ln(k_0)$ y substituyendo los valores de la pendiente $(-\frac{E}{R})$, el inverso de la temperatura (0.00309) y el valor del logaritmo Neperiano del coeficiente cinético k' (antes tomado como k) a esa temperatura, se tiene:

$$\ln(k_0) = -5.34961 + 10,362(0.00309) = 26,669$$

$$\therefore k_0 = 3.8 \times 10^{11} \text{ mol/(L}\cdot\text{hr)} \quad (8.76 \times 10^{10})$$

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Si se cumple la ecuación de Arrhenius, la expresión de velocidad, para la reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenceno en ácido clorosulfónico, cuando se mantiene constante la concentración de yodo en 1 % p/p respecto al substrato inicialmente agregado y el flujo de cloro en 0.37 g/min, será:

$$r = k' = 3.8 \times 10^{11} (e)^{-20,590/RT}, \text{ en mol/(L}\cdot\text{hr)} \quad (38)$$

No se hizo análisis de confiabilidad para la ecuación 38 porque se tomaron solamente 2 pares de datos para encontrar el factor de frecuencia k_0 y la energía de activación E .

El coeficiente cinético k' evaluado de esta manera corresponde a una reacción de pseudo orden cero respecto al pentacloronitrobenceno; sin embargo existe evidencia de que la velocidad de la reacción se incrementa al aumentar la concentración de yodo inicialmente añadido a la mezcla de reacción (véase la sección 4.8) y posiblemente dicha velocidad se ve afectada también por la cantidad de cloro suministrado a la mezcla de reacción. En la bibliografía²⁸ se afirma que la adición de yodo (a una mezcla de cloro nitrobencenos disueltos en ácido clorosulfónico) en cantidades de 0.1 a 0.3 % p/p respecto al nitroproducto inicial aumenta bruscamente la velocidad de la reacción y que posteriores aumentos solamente posibilitan un incremento insignificante en la velocidad de cloración. En la sección 4.8 se obtuvo evidencia de que la velocidad de la reacción es dependiente de la concentración de monoclورو de yodo inicialmente añadido elevada al cuadrado; el efecto de la concentración de cloro no se estudió, más aún y cuando se tenía un suministro de cloro constante, se observa que al momento de la aparición del color guinda en la mezcla de reacción hay una mayor absorción de cloro

(disminuye el burbujeo notoriamente en el matraz que colecta el exceso de cloro) y después vuelve a su curso normal de reacción, lo cual nos hace creer que posiblemente la reacción sea de primer orden con respecto al cloro suministrado, por lo tanto la ecuación 33 quedaría expresada por:

$$-r_p = k' = k[Cl_2][ICl]^2 \quad (39)$$

mas como no se tiene la certeza de que la velocidad de reacción varíe respecto al cloro con orden 1, la ecuación 39 puede representarse por:

$$-r_p = k' = k''[ICl]^2 \quad (40)$$

donde el coeficiente cinético k'' engloba la concentración del cloro que reacciona.

Dividiendo los coeficientes cinéticos k'_{50} y k'_{60} (de la tabla 34) entre la concentración equivalente del ICl formado de 0.2 g de I_2 (0.001576 mol ICl) elevada al cuadrado, se encontrarán los coeficientes cinéticos k''_{50} y k''_{60} , respectivamente:

$$k''_{50} = \frac{k'_{50}}{ICl^2} = \frac{0.00475}{(0.001576/0.2)^2} = 76.5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{hr})$$

$$k''_{60} = \frac{k'_{60}}{ICl^2} = \frac{0.01207}{(0.001576/0.2)^2} = 194.4 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{hr})$$

asumiéndose que los 0.2 L de ácido clorosulfónico permanecen sin cambio de volumen con la adición del substrato y catalizador.

Con los valores de los coeficientes cinéticos k''_{50} y k''_{60} se puede encontrar la energía de activación E'' y el factor de frecuencia k''_0 siguiendo un procedimiento similar al descrito en el inicio de esta sección; los valores encontrados son los siguientes:

$$E'' = 20,590 \text{ cal/mol}$$

$$k''_0 = 6.2 \times 10^{15} \text{ L/(mol}\cdot\text{hr)}$$

por lo tanto la ecuación cinética queda expresada por:

$$-r_p = r_H = 6.2 \times 10^{15} (e)^{-20,590/RT} [\text{ICl}]^2 \quad (41)$$

Esta ecuación es válida únicamente para una velocidad de alimentación de cloro de 0.37 g/min y para concentraciones de ICl comprendidas entre 0.00197 y 0.00788 mol/L; además de una concentración de 0.338 mol de pentacloronitrobenceno por litro de ácido clorosulfónico.

4.8 CLORACION DE NITROBENCENO EN ACIDO CLOROSULFONICO

Para confirmar que la cinética de la reacción de cloro-desnitración es de orden cero respecto al pentacloronitrobenzeno aún en caso de partir de nitrobenzeno como sustrato (es decir, en un sistema considerablemente más complejo), se efectuaron los experimentos enlistados en la tabla 35.

4.8.1 CONDICIONES DE OPERACION Y SEGUIMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCION

Para cada experimento se utilizaron 8.5 g de nitrobenzeno NB (0.069 mol); 200 mL de ácido clorosulfónico (350 g, 3 mol); una velocidad de agitación de 150 rpm; un flujo de cloro de 0.37 g/min y una temperatura de 60 °C (solamente en el experimento 4 se trabajó a 110 °C desde la tercer hora de cloración hasta la quinta). Periódicamente se extrajeron muestras alícuotas de la mezcla de reacción, se congelaron en hielo y se prepararon para analizarse por cromatografía de gases, siguiendo un procedimiento similar al descrito en la sección 3.2.

En la tabla 35 se incluyen el tiempo de cloración t , la cantidad de yodo utilizada al inicio de la reacción y los resultados del análisis cromatográfico de una muestra del sólido recuperado en cada alícuota extraída. Se utilizaron las siguientes abreviaciones:

% A = porcentaje de area correspondiente a la señal del pico en el cromatograma.

Exp.	t (hr)	Catali- zador(g)	Composición de una muestra de sólido recuperado (% A)				% AT
			TCNB1	TCNB2	HCB	PCNB	
1	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
2	0	0.05 I ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	
	1		84.31	2.68	0.0	1.69	88.7
	2		58.24	17.49	0.1	17.65	93.6
	3		41.93	22.22	0.17	33.84	98.2
	4		29.47	17.62	0.4	52.07	99.6
	6		13.22	10.58	0.69	75.29	99.9
	7		10.04	8.99	1.02	79.74	99.8
3	0	0.2 I ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	
	1		61.48	13.52	0.15	20.77	95.9
	2		5.96	5.53	1.44	86.86	99.8
	3		0.25	0.45	4.45	94.61	99.8
	4		0.05	0.20	6.76	92.47	99.5
	5		0.04	0.05	9.73	89.94	99.8
	6				11.62	88.3	99.9
	7				14.96	84.69	99.7
8				17.47	82.08	99.6	
4	0	0.2 I ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	
	0.75		83.62	3.43	0.0	1.56	88.6
	1.0		66.43	11.16	0.08	10.49	90.6
	1.5		23.15	14.36	0.39	61.85	99.8
	2.0		2.23	1.94	2.38	93.43	99.9
	2.5		0.33	0.4	4.46	94.77	99.9
	3.0		0.3	0.15	7.49	92.01	99.9
3-5 (110 °C)			0.02	0.04	49.4	50.2	99.66

Tabla 35. Datos sobre los experimentos de cloración de nitrobenzeno en ácido clorosulfónico a 60 °C.

$\% AT$ = sumatoria de las áreas ($\% A$) de los componentes ta
bulados (HCB, TCNB1, TCNB2 y PCNB).

HCB = hexaclorobenceno.

TCNB1 = 2,3,5,6-tetracloronitrobenceno

TCNB2 = 2,3,4,5-tetracloronitrobenceno

PCNB = pentacloronitrobenceno.

No se incluyen los porcentajes de area de los mono,
di y tricloronitrobencenos, por un lado porque no se con
taba con estándares para identificar sus respectivos tiem
pos de retención y por otro lado porque las cantidades
que se formaron en ellos sólo son significativas cuando
existe una cantidad de hexaclorobenceno menor a 1 $\%$ de
area.

En la tabla 36 se encuentran convertidos los porcen
tajes de area en porcentaje en peso ($\% p/p$) de las alí-
cuotas analizadas por cromatografía de gases que sumari-
zan un porcentaje mayor de 99 $\%$ del area total ($\% AT$); se
excluyeron las correcciones donde el $\% AT$ fue menor del
99 $\%$ porque se desconocen los tiempos de retención y por
ende los factores de respuesta relativos de los mono, di
y tricloronitrobencenos correspondientes a cada uno de e
llos.

Exp.	t (hr.)	Composición en % p/p			
		TCNB1	TCNB2	HCB	PCNB
2	4	27.99	19.30	0.34	52.36
	6	12.48	11.52	0.76	75.24
	7	9.49	9.81	0.87	79.83
3	2	5.64	6.04	1.23	87.09
	3	0.24	0.49	3.82	95.45
	4	0.05	0.22	5.83	93.89
	5	0.04	0.05	8.41	91.49
	6			10.06	89.94
	7			13.05	86.95
	8			15.32	84.68
	4	1.5	21.93	15.7	0.33
2.0		2.11	2.12	2.03	93.74
2.5		0.31	0.44	3.82	95.43
3.0		0.29	0.16	6.44	93.11
3-5		0.02	0.05	45.52	54.41

Tabla 36. Datos selectos de la tabla 35, expresados en porcentaje en peso (solamente aquellos en que el porcentaje de area total es mayor de 99 %).

4.8.2 GRAFICACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Puesto que los resultados de los experimentos 2 al 4 están expresados en forma numérica en las tablas 35 y 36 su interpretación a simple vista tiene cierto grado de dificultad. Para hacer más explícita la información obtenida, se graficó en las figuras 7, 8 y 9 la concentración (en porcentaje de area) contra el tiempo de cloración (en horas) para los experimentos 2, 3 y 4, respectivamente; los datos se extrajeron de la tabla 35.

En las figuras 10, 11 y 12 se graficó la concentración de hexaclorobenceno C_H (en % p/p, de la tabla 36) contra el tiempo de cloración (en horas) de los experimentos 2, 3 y 4, respectivamente, para visualizar mejor el comportamiento de la producción de hexaclorobenceno a través del tiempo.

4.8.3 OBSERVACIONES

El color inicial de la mezcla de reacción es amarillo anaranjado, pero durante el transcurso de la primer hora de cloración se adquiere un color rojo anaranjado igual al que se desarrolla cuando se parte de pentacloronitrobenceno, con suspensión de sólido en la mezcla de reacción.

En el experimento 31 no se utilizó catalizador y el color final de la mezcla de reacción fue café oscuro, mientras que en los demás continuó siendo rojo anaranjado. En este experimento se extrajeron de la mezcla de

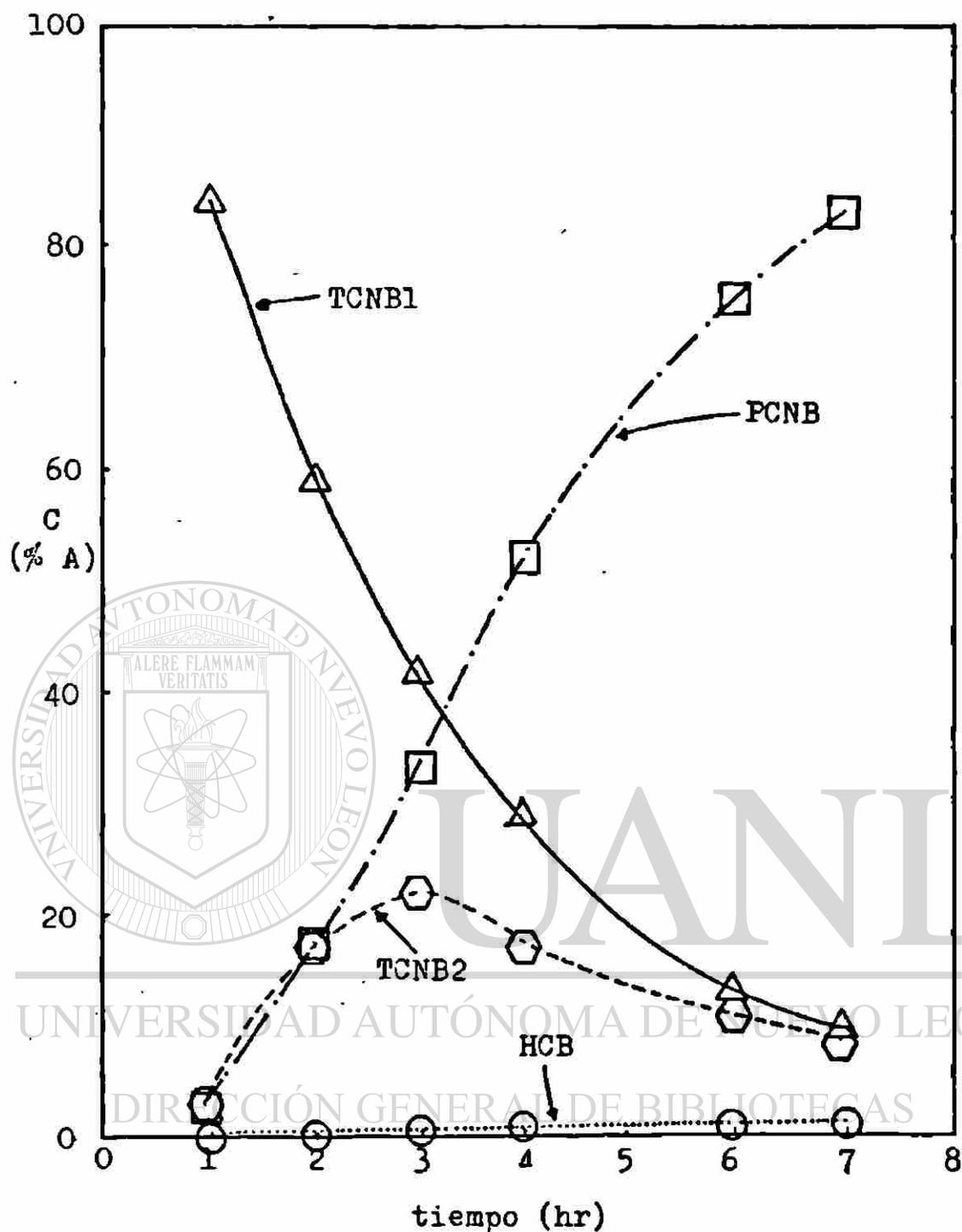


Figura 7. Graficación de los datos de la tabla 35 (experimento 2).

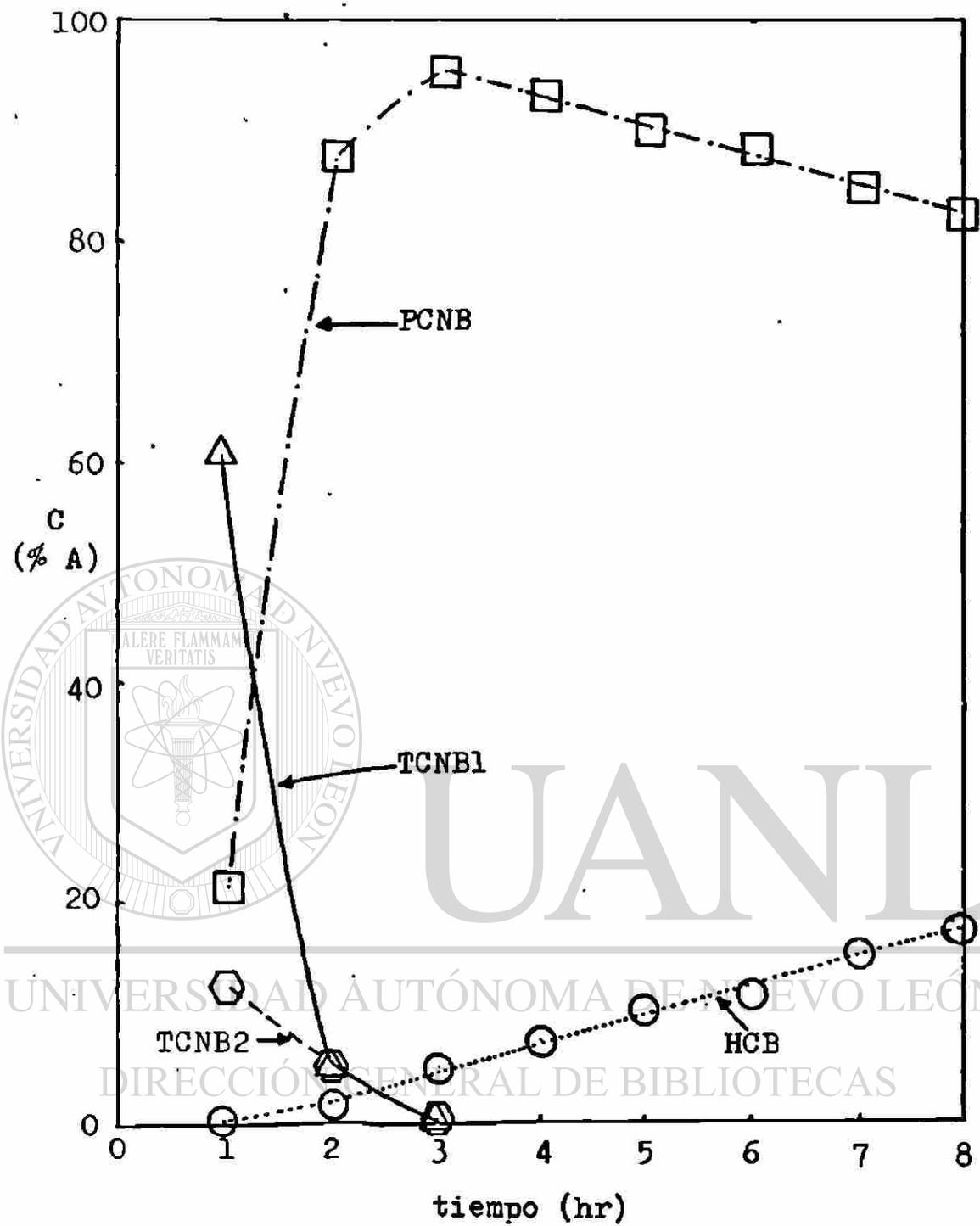


Figura 8. Graficación de los datos de la tabla 35 (experimento 3).

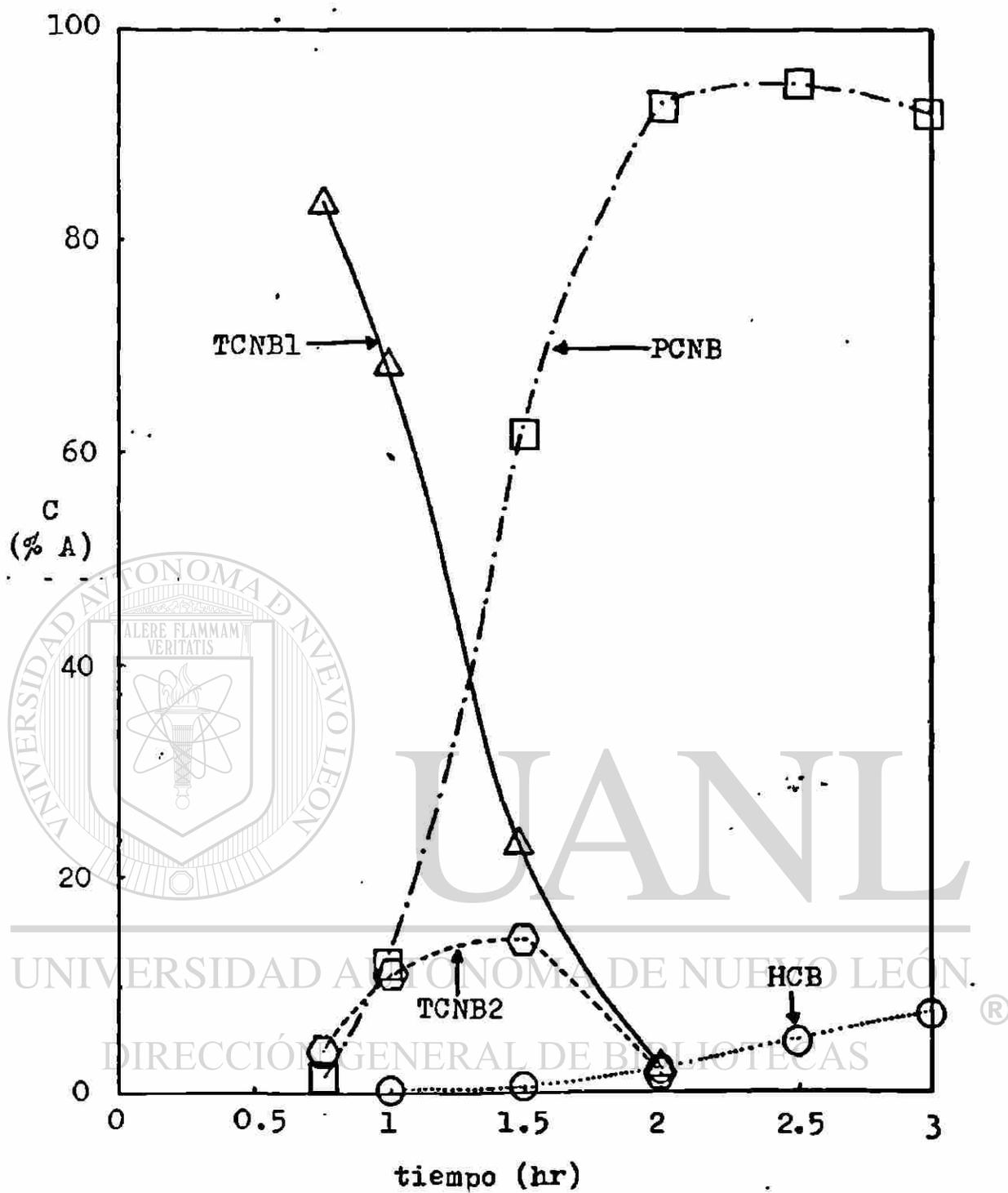


Figura 9. Graficación de los datos de la tabla 35 (experimento 4).

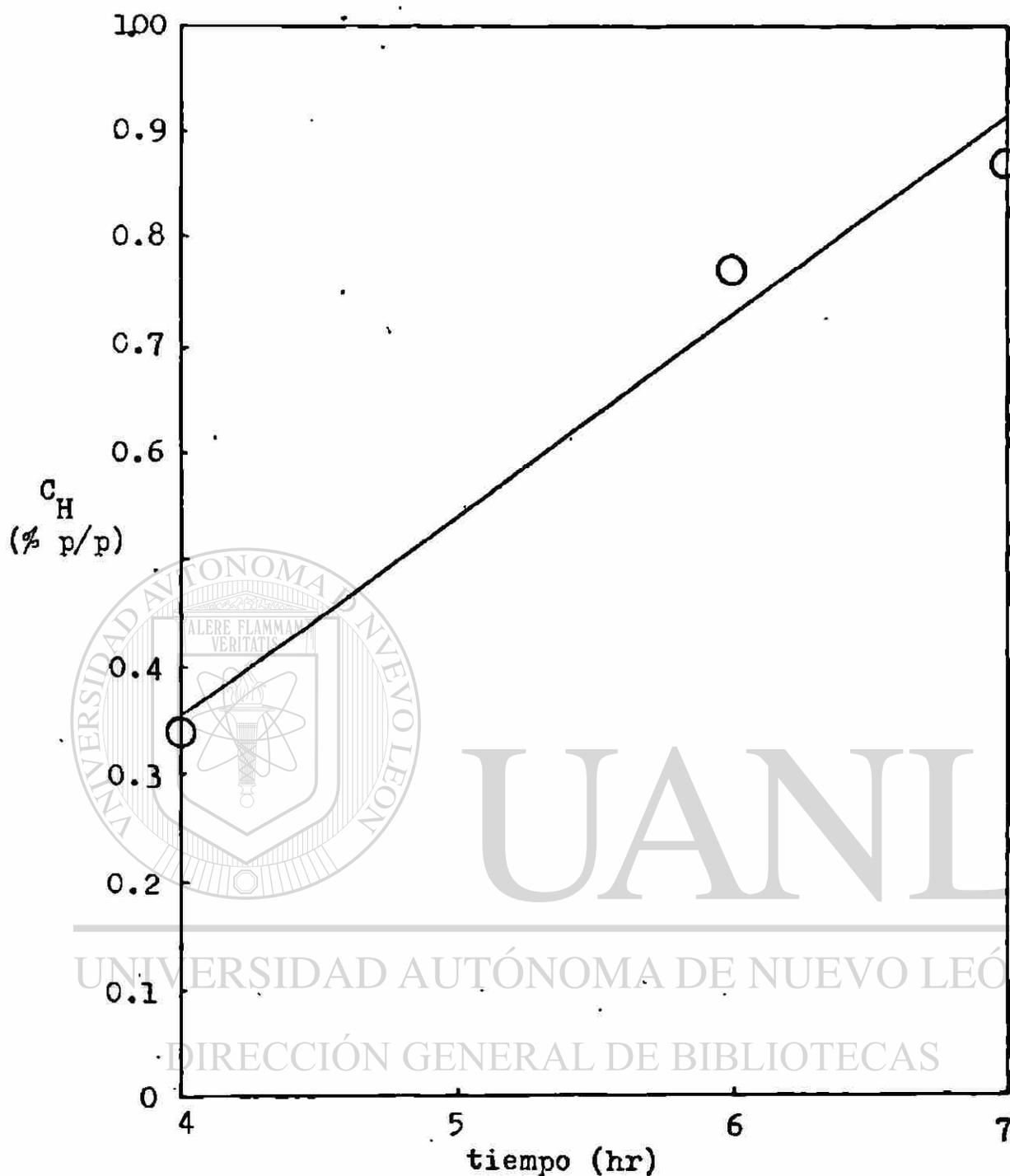


Figura 10. Graficación de los datos de concentración de hexaclorobenceno contra tiempo (tabla 36, experimento 2).

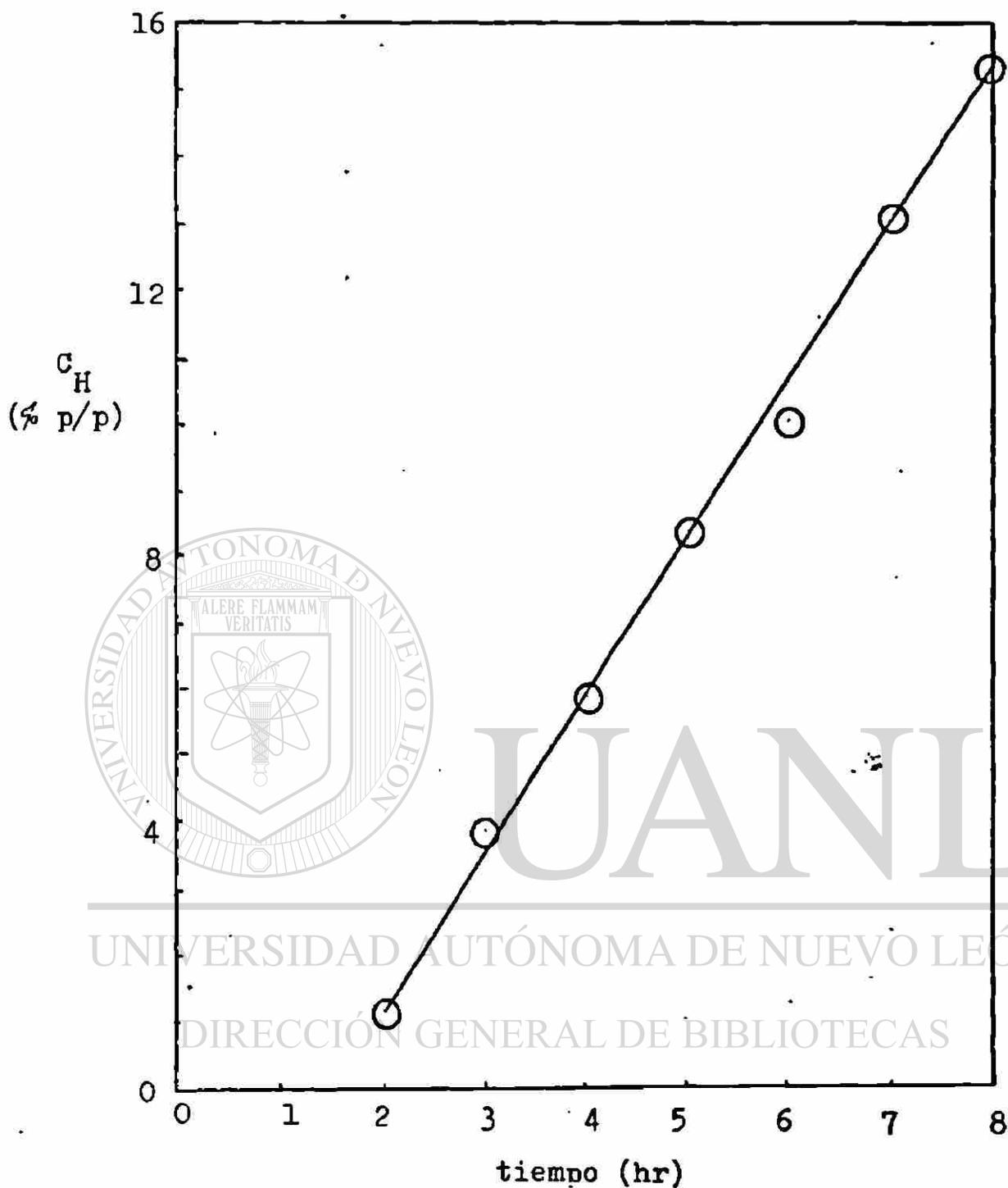


Figura 11. Graficación de los datos de concentración de hexaclorobenceno contra tiempo (tabla 36, experimento 3).

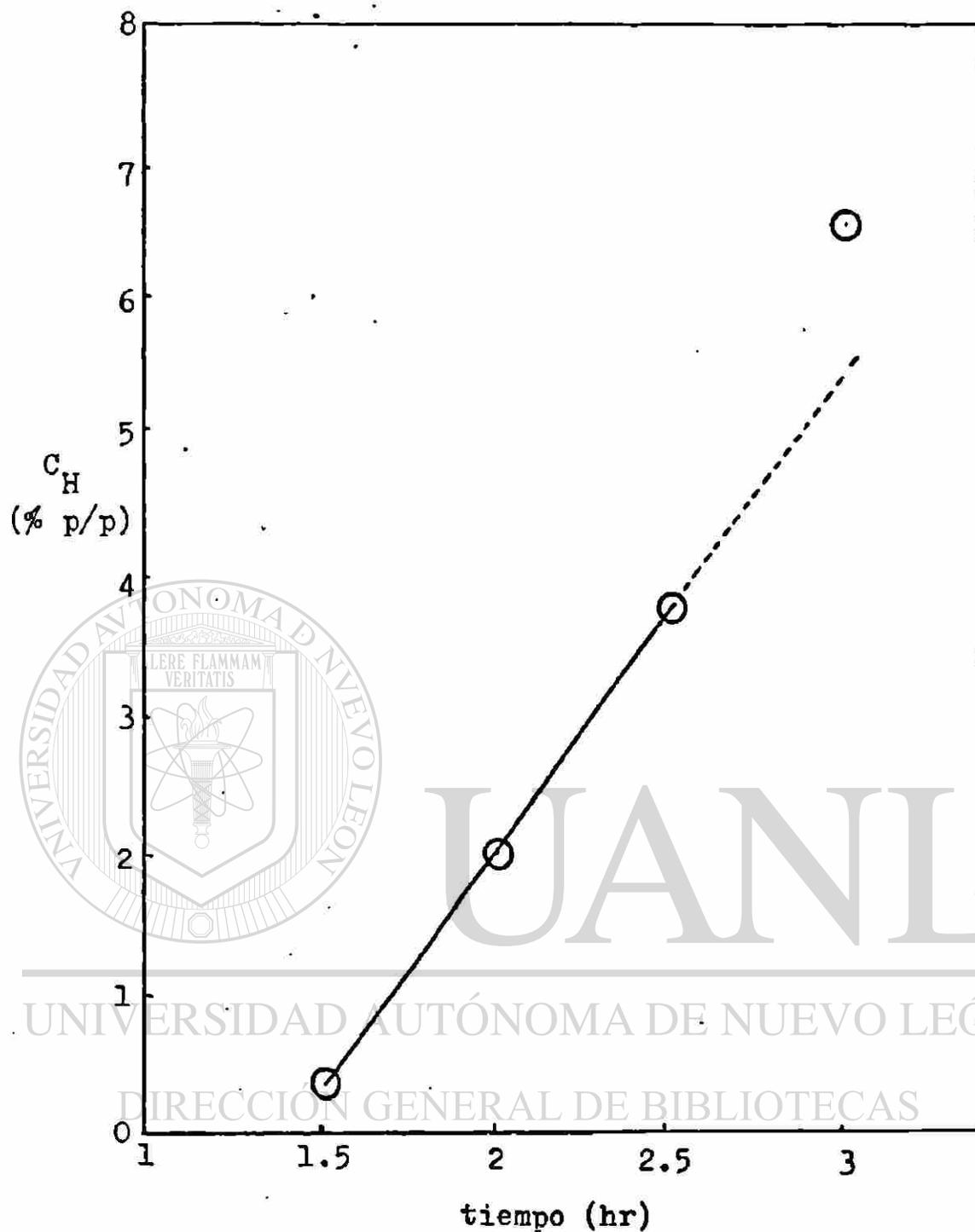


Figura 12. Graficación de los datos de concentración de hexaclorobenceno contra tiempo (tabla 36, experimento 4).

reacción alícuotas de 10 mL cada una; las más de ellas al verterse en hielo formaron una solución lechosa (sin precipitado), pero al momento de la filtración no se retuvo sólido en el filtro; por lo tanto no se recuperó muestra para analizarse, aún después de la sexta hora de cloración.

4.8.4 COMENTARIOS Y DISCUSION

En el experimento 1 (sin catalizador), no se recuperó sólido para analizar su contenido.

Para el experimento 2 se utilizaron 0.05 g de yodo y en la figura 7 puede observarse que la cloración de nitrobenzono presenta las curvas características de una reacción compleja⁶³.

En los experimentos 3 y 4 la cloración de nitrobenzono se efectuó con 0.2 g de yodo cada uno; en ellos no se observa tan claramente como en el experimento 2 la secuencia de cloración (vease figura 8 y 9) debido a que la cloración del nitrobenzono para formar pentaclo[®]ronitrobenzono transcurre en un tiempo considerablemente menor (2.5 a 3 hr de reacción en los experimentos 3 y 4 contra más de 8 horas en el experimento 2).

Al ajustar los datos de concentración de hexaclorobenzono (% area) contra el tiempo de reacción (horas) por el método de mínimos cuadrados (anéndice F) a una función polinomial de orden "n", se obtiene que cuando el orden de la función polinomial es mayor de 1 la des-

viación estándar residual DSR es menor; pero si se toman en cuenta solamente los datos que corresponden a concentraciones mayores de 0.2 % de area de hexaclorobenceno^{*}, los datos experimentales se ajustan mejor a una función polinomial de grado 1 (línea recta). El ajuste óptimo de los datos se obtiene, al igual que cuando se parte de pentacloronitrobenceno, si no se consideran los últimos datos de cada experimento, pues la desviación estándar residual de la función lineal correspondiente a cada experimento es todavía más baja; posiblemente esta variación en los últimos datos sea debida a arrastre de catalizador.

Por otra parte, al ajustar por mínimos cuadrados los datos de concentración de hexaclorobenceno (% p/p) contra el tiempo de cloración (horas), de la tabla 36, a una función polinomial de primer grado y calculando la desviación estándar de la ordenada al origen y de la pendiente con las ecuaciones 24 y 25 se obtiene que:

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- * Se ajustaron los datos del hexaclorobenceno y no los del pentacloronitrobenceno porque se asume que el hexaclorobenceno se forma solamente de pentacloronitrobenceno, mientras que éste se forma de los tetracloronitrobencenos y reacciona para dar hexaclorobenceno, lo cual complica el tratamiento de sus datos cinéticos.

a).- Cuando se utilizaron 0.05 g de yodo (experimento 2, figura 10) para los 3 datos tabulados la ecuación ajustada con indicación de la variabilidad de sus parámetros es:

$$C_H = [-0.371 \pm 0.143] + [0.181 \pm 0.025](t) \quad (42)$$

b).- Para el experimento 3, con 0.2 g de yodo, los datos de la figura 5 se ajustaron a:

$$C_H = [-3.354 \pm 0.282] + [2.320 \pm 0.052](t) \quad (43)$$

c).- En el experimento 4, con 0.2 g de yodo y los datos de la figura 6, exceptuando el dato encontrado a la tercer hora de cloración, se ajustaron a:

$$C_H = [-4.920 \pm 0.104] + [3.490 \pm 0.051](t) \quad (44)$$

¿Cuál es el valor de C_H en función de t?

El incremento de 0.05 g de yodo a 0.2 g (o su equivalente de ICl) corresponde a un factor de:

$$\frac{0.2}{0.05} = 4$$

El incremento de la pendiente del experimento 3 (0.2 g de yodo) respecto a la pendiente del experimento 2 (0.05 g de yodo) es:

$$\frac{2.320}{0.181} \approx 13$$

y la pendiente del experimento 4 respecto a la del experimento 2 es:

$$\frac{4.920}{0.181} \approx 19$$

En promedio para los dos experimentos en que se utilizaron 0.2 g de yodo, el valor de la pendiente es:

$$\frac{19 + 13}{2} = 16$$

Cuando la concentración de yodo se elevó a 4 veces su valor inicial (de 0.05 a 0.2 g; 0.25 a 1.0 g/L solución) la pendiente promedio se incrementó por un factor de 16, lo cual indica una posible dependencia de la velocidad de reacción respecto a la concentración del monocloruro de yodo elevada al cuadrado, es decir:

$$-r_p = r_H \propto [ICl]^2 \quad (45)$$

No se siguió la velocidad de cloración de nitrobenzeno con respecto al tiempo, analizando periódicamente la concentración del nitrobenzeno contenido en las alícuotas extraídas de la mezcla de reacción, porque lo único que se analizó en cada una de las alícuotas fue el

sólido que se retenía al momento de la filtración (el nitrobenceno es líquido), por ende no es posible calcular la concentración de pentacloronitrobenceno o hexaclorobenceno en moles por litro, que se generaron en un tiempo t, pero como la cinética de la reacción de clorodesnitración es independiente de la concentración de pentacloronitrobenceno (o hexaclorobenceno) es posible encontrar la ecuación de la recta de los datos en que se partió de pentacloronitrobenceno (tabla 26, con datos en por ciento en peso) y comparar la pendiente de éstos datos contra la de cada uno de los experimentos de esta sección (pendiente de las ecuaciones 42, 43 y 44).

Se ajustaron los datos de concentración de hexaclorobenceno contra tiempo (C_H vs t) de la tabla 26, utilizando los valores encontrados para los experimentos 32, 33 y 35 hasta las dos horas y media de reacción por que con esos experimentos y ese tiempo se obtiene (sección 4.7.4) una desviación mínima de los datos, resultando la siguiente ecuación:

$$C_H = [0.609 \pm 0.107] + [3.450 \pm 0.071] (t) \quad (46)$$

Al comparar el valor de la pendiente de la ecuación 46 contra la pendiente de los experimentos 3 y 4 (ecuaciones 43 y 44, respectivamente) se observa que la pendiente de la ecuación 44 es muy similar la de la ecuación 46 (se utilizó la misma cantidad de yodo en ambos

experimentos), lo cual está de acuerdo con la independencia de la velocidad de la reacción respecto a la concentración de pentacloronitrobenceno (o hexaclorobenceno). El valor de la ordenada al origen entre las ecuaciones 44 y 46 es diferente debido a que en los experimentos en que se partió de pentacloronitrobenceno como substrato ya existía inicialmente una pequeña cantidad de hexaclorobenceno, mientras que cuando se partió de nitrobenceno hubo de esperarse un tiempo para que empezara a formarse hexaclorobenceno, lo cual se reflejó en una disminución de la ordenada al origen.

En el experimento 4 se cloró por dos horas a 110°C de la tercera a la quinta hora de cloración y no se extrajeron alícuotas de la mezcla de reacción durante ese lapso de tiempo ya que solamente se deseaba conocer si a esa temperatura de reacción se formaba cloranilo al igual que cuando se produce si el substrato se clora en oleum. No se encontró cloranilo en el análisis.

C A P I T U L O 5

C O N C L U S I O N E S

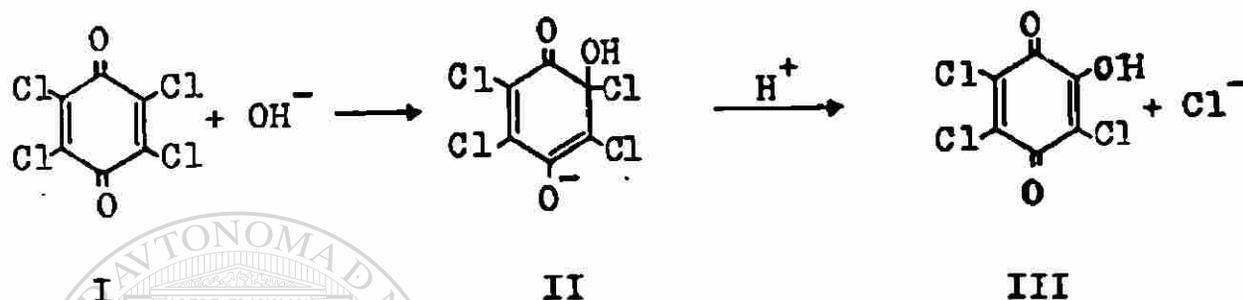
5.1 CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO SULFURICO,
ACIDO FOSFORICO, TETRACLORURO DE CARBONO Y OLEUM

Considerando que el pentacloronitrobenceno inicialmente utilizado tiene 99.35 ± 0.2 % p/p de pureza en promedio (sección 4.2) y comparándolo contra los datos del análisis de la muestra de sólido recuperado en cada uno de los experimentos de la tabla 7 (en donde se utilizaron como medio de reacción ácido sulfúrico, ácido fosfórico o tetracloruro de carbono) se concluye que en las condiciones de reacción ahí estudiadas no se efectúa la reacción de clorodesnitración.

Efectuando la cloración de pentacloronitrobenceno en oleum (20 % SO_3 libre) con yodo como catalizador es posible llevar a cabo la reacción de clorodesnitración con gran rapidez a una temperatura de alrededor de 110 °C para obtener hexaclorobenceno, aunque además de éste se forma un sólido amarillo.

Las posiciones de banda del espectro IR del sólido amarillo purificado en acetona (apéndice E) son iguales a las del espectro IR del catálogo SADTLER⁵⁴ para el cloranilo, por lo que sin temor a equivocarse puede asegurarse que el sólido recuperado después de efectuada la reacción en oleum (sección 4.5 y 4.6) es cloranilo. Después de que se confirmó que el sólido amarillo obtenido era cloranilo (I) se dedujo^{50,51,52} que

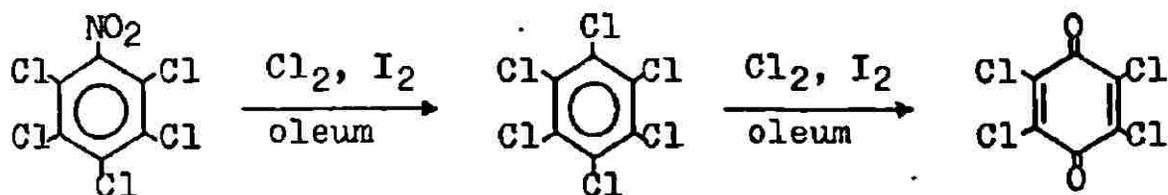
el color morado formado al momento de agregar hidróxido de sodio o carbonato de sodio diluidos a él se debía a que el ion hidróxido añadido a I daba el intermediario II, el cual por pérdida del ion cloruro conducía a la tricloro-hidroxi-p-benzoquinona (III).



Al diluir el oleum con ácido sulfúrico concentrado, es decir, al bajar la concentración de SO_3 libre, disminuye la velocidad de reacción hasta nulificarse casi por completo en ácido sulfúrico concentrado; se observó que la velocidad de reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenceno parece correlacionarse con la fuerza ácida del medio mediante la función de acidez de Hammett (ecuación 12); para comprobarlo habría que realizar un estudio cinético mejor controlado incluyendo experimentos en los que exista mayor variación de la concentración de oleum.

Postulamos que en la cloración de pentacloronitrobenceno en oleum (sección 4.5) a partir del pentacloronitrobenceno se forma el hexaclorobenceno y a partir del hexaclorobenceno cloranilo. Se confirmó (sección 4.6) que efectivamente del hexaclorobenceno se forma cloranilo y la siguiente secuencia está

de acuerdo con este hecho:



La reacción de oxidación de hexaclorobenceno se reporta aquí por primera vez, ya que una búsqueda bibliográfica exhaustiva no arrojó ninguna referencia relacionada con las condiciones de reacción con que aquí se trabajó y reviste un interés extraordinario tomando en consideración la elevada estabilidad del hexaclorobenceno a agentes oxidantes tales como el ácido nítrico fumante²⁷ (ver apéndice J).

No se efectuó la optimización de rendimiento de cloranilo, puesto que no era el objetivo que se perseguía en el presente trabajo de investigación, pero puede afirmarse que además del substrato (pentacloronitrobenzene o hexaclorobenceno), oleum y una temperatura de alrededor de 110 °C es imprescindible la utilización de un catalizador (yodo) y un suministro de gas cloro constante (o tal vez solamente ICl, apéndice I, esto no se investigó) para que se obtenga un rendimiento mayor al 70 % de cloranilo con una pureza mayor de 98 %. No se considera necesaria la acción de la luz para que transcurra la reacción. El rendimiento alto de cloranilo posiblemente se vea influenciado por el tiempo de suministro de cloro a la mezcla de reacción (a menor tiempo de cloración mayor rendimiento), ya que en la tabla 14, para el experimento 2, con 2 horas de clora-

ción, el rendimiento de cloranilo fue similar al encontrado en los experimentos en que se partió de pentacloronitrobenceno, mientras que con una hora de cloración se obtuvo un 88.62 % p/p de rendimiento.

De acuerdo a los datos de solubilidad reportados en el apéndice H, el cloranilo es más soluble en oleum que el pentacloronitrobenceno, y el hexaclorobenceno es prácticamente insoluble en oleum. Esto hace pensar que industrialmente no será posible extraer continuamente un producto con alto contenido de cloranilo de la mezcla de reacción, aunque sí de manera intermitente porque hay que esperar el tiempo suficiente para que alcance a reaccionar el substrato añadido; la extracción intermitente del producto sería dependiente de si las "aguas madres" son reutilizables o no, lo cual no se investigó.

A pesar de que la reacción de clorodesnitración se lleva a cabo en la presencia de oleum, un estudio más completo de la reacción en dicho sistema se dificultaría por la formación simultánea de cloranilo.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.2 CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN

ACIDO CLOROSULFONICO

De los experimentos preliminares (sección 4.7.1) se dedujo que el ácido clorosulfónico es el medio adecuado para estudiar la reacción de clorodesnitración, ya que no se obtiene cloranilo o algún otro subproducto y la velocidad de la reacción de interés no es demasiado alta ó demasiado baja.

Los experimentos de la sección 7.2 sirvieron como pauta

para de ahí seleccionar los aditivos que se creía podrían aumentar o disminuir la velocidad de la reacción de clorodesnitración que se estudiaría posteriormente con mas detalle con un buen control del flujo de cloro suministrado a la mezcla de reacción, por medio de un regulador de presión y rotámetro, con los cuales se consiguió (sección 4.7.3) buena reproducibilidad.

Al existir un buen control del flujo de cloro suministrado se intentó variar la velocidad de la reacción de clorodesnitración con tres aditivos seleccionados de la sección 4.7.2. Con el aditivo 5 (2,6-di-t-butil-4-metilfenol) se redujo la velocidad de la reacción en un 5.6 % respecto al hexaclorobenceno obtenido en promedio para los experimentos en que no se usa aditivo. El incremento aparente de la producción de hexaclorobenceno cuando se utilizó difenilmetano como aditivo se debe a la formación de hexaclorobenceno a partir de él (vease apéndice k). Esta reacción está reportada en la obra de Suschitzky²⁷, donde la cloración y clorólisis del difenilmetano se efectúan en ausencia de solvente con cloro y yodo a 150 °C para producir hexaclorobenceno, tetracloruro de carbono y ácido clorhídrico; mientras que en la presente investigación, utilizando como solvente al ácido clorosulfónico la temperatura de reacción empleada fue de solamente 60 °C, comprobándose que el sistema cloro-yodo-ácido clorosulfónico es un poderoso agente clorante⁶.

5.2.1 ASPECTOS CINETICOS

Si no se agrega cloro a la mezcla de reacción no se efectúa la clorodesnitración, al menos durante las tres primeras horas de reacción; si se agrega cloro pero no yodo la reacción transcurre lentamente. El hecho de que sea necesaria la presencia de cloro y yodo (además del ácido clorosulfónico) para que la reacción se lleve a cabo a una buena velocidad parece implicar que el ICl (ó ICl_3 , apéndice I) formado en la mezcla de reacción es el catalizador de la reacción de clorodesnitración.

El aumento de la velocidad de agitación de 150 a 250 rpm no tiene un efecto importante sobre la velocidad de reacción. Con el incremento de la concentración de yodo respecto al pentacloronitrobenceno (dicho incremento será proporcional respecto al ácido clorosulfónico y pentacloronitrobenceno juntos ó solamente al ácido) entre 0 y 1% p/p se eleva la velocidad de producción de hexaclorobenceno con una dependencia cuadrática respecto al catalizador; esto hace creer que el aumento de producción de hexaclorobenceno en el experimento 30 (sección 4.7.3) pudo deberse a la mayor proporción de yodo respecto al pentacloronitrobenceno y no a la disminución de la concentración de pentacloronitrobenceno respecto al ácido clorosulfónico.

La función polinomial que mejor se ajusta a los datos experimentales de concentración de pentacloronitrobenzenceno (C_P) o concentración de hexaclorobenceno (C_H) contra tiempo de reacción (t) es la de una línea recta (sección 4.7:4), incluso después de 6 horas de reacción se mantiene la linealidad de la relación C_P vs t en el ajuste de los datos del experimento 35. Esto significa que el orden de la reacción de clorodesnitración con respecto al pentacloronitrobenzenceno es de orden cero; es decir, la velocidad de la reacción es independiente de la concentración de pentacloronitrobenzenceno.

A 50 °C se efectuó un solo experimento (experimento 31, tabla 31), donde:

$$C_P = [0.33618 \pm 0.00031] - [0.00475 \pm 0.00017](t) \quad (47)$$

En los experimentos 32, 33, 34 y 35, cada uno de ellos llevado a cabo a 60 °C, se hizo una selección estadística de los datos que contenían una menor desviación y la función polinomial que mejor se ajustó a dichos datos fue:

$$C_P = [0.33634 \pm 0.00042] - [0.01207 \pm 0.00027](t) \quad (48)$$

Si se comparan los experimentos efectuados a 50 y 60 °C (ecuaciones 47 y 48, respectivamente) se puede observar que la velocidad de la reacción de clorodesnitración de

pentacloronitrobenceno a 60 °C es mayor que la velocidad de la reacción a 50 °C por un factor de aproximadamente 2.5 veces ($\frac{0.01207}{0.00475} \cong 2.5$).

La pendiente para la correlación de los datos de C_P vs t es de igual magnitud pero de signo contrario a la pendiente de los datos de C_H vs t , en cada uno de los datos sobre los experimentos en que se siguió el transcurso de la reacción (tablas 29 y 30):

$$-\frac{dC_P}{dt} = \frac{dC_H}{dt} = 0.00475 \text{ a } 50^\circ \text{ C; y}$$

$$-\frac{dC_P}{dt} = \frac{dC_H}{dt} = 0.01207 \text{ a } 60^\circ \text{ C.}$$

Estas igualdades son explicables si se postulan:

- a) La formación de uno o varios intermediarios altamente reactivos en la conversión de pentacloronitrobenceno en hexaclorobenceno, ó bien la ausencia total de los mismos (es decir una reacción elemental) y
- b) Una estequiometría en que a partir de un mol de pentacloronitrobenceno se forma un mol de hexaclorobenceno.

Si se cumple la ecuación de Arrhenius, la velocidad de la reacción puede representarse por:

$$-r_P = r_H = 3.8 \times 10^{11} (e)^{-20,590/RT} \text{ mol/(l}\cdot\text{hr)}$$

que engloba la concentración de monocloruro de yodo y muy posiblemente la concentración de cloro, ó por:

$$-r_P = r_H = 6.2 \times 10^{15} (e)^{-20,590/RT} \text{ICl}^2$$

siempre que la concentración de monocloruro de yodo se mantenga dentro de los límites estudiados (véase la sección 4.7.4); en esta última expresión el factor de frecuencia (6.2×10^{15}) posiblemente engloba la concentración de cloro.

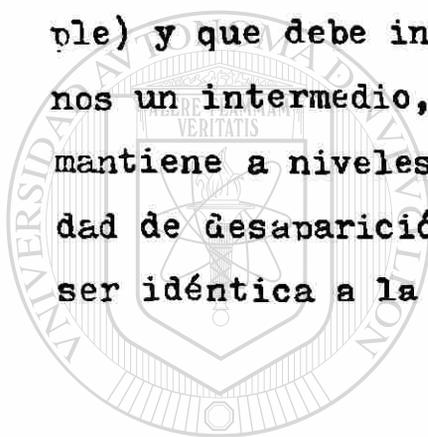
Si la velocidad de la reacción de clorodesnitración fuera proporcional a la concentración de cloro elevada a un orden mayor o igual a uno, al estimarse que la concentración de cloro en el sistema es igual a la solubilidad máxima de cloro en ácido clorosulfónico, la energía de activación se incrementaría debido a la disminución de la solubilidad del cloro en el ácido a una mayor temperatura (esto puede explicarse por el aumento de la pendiente en la figura 6, donde se graficó $\ln(k')$ vs $(1/T)$).

Como el valor de la energía de activación es apreciable (20,590 cal/mol), la velocidad de la reacción de clorodesnitración es muy sensible al cambio de temperatura, lo cual significa que la etapa controlante de la velocidad es una reacción química⁶³⁻⁶⁹; generalmente se admite⁷⁰ que cuando la reacción química controla un proceso su energía de activación es mayor de 6,000 cal/mol.

Cussler⁷¹ discute la gran importancia de la transferencia de masa cuando se efectúa el escalamiento para un reactor de mayores dimensiones.

Si la etana controlante es verdaderamente de naturaleza química y no de origen difusional, puede afirmarse que en ella no interviene el pentacloronitrobenceno con base en el orden cero con respecto a este compuesto.

Concluimos entonces que la reacción de clorodesnitración no es una reacción elemental (cinéticamente simple) y que debe involucrar la intervención de por lo menos un intermedio, pero que la concentración de éste se mantiene a niveles sumamente bajos puesto que la velocidad de desaparición del pentacloronitrobenceno resultó ser idéntica a la de formación del hexaclorobenceno.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.2.2 ASPECTOS MECANISTICO-ESTEQUIOMETRICOS

A. CIORODESNITRACION EN ACIDO CIOROSULFONICO

Considerando que:

- a) El ácido clorosulfónico se encuentra en equilibrio con pequeñas cantidades de trióxido de azufre y ácido clorhídrico⁸⁹



- b) Se sabe⁹⁰ que el yodo, por reacción con el trióxido de azufre presente en oleum al 20 %, genera los cationes I_3^+ (a baja temperatura) e I_2^+ (a temperaturas superiores a 50 °C), capaces de introducir átomos de yodo en moléculas altamente desactivadas con respecto a reacciones de sustitución electrófila aromática tales como el nitrobenzeno. Las reacciones en que se forman dichos cationes son:



las cuales pueden combinarse para dar la siguiente ecuación global (a temperaturas superiores a 50 °C):



- c) Kotzias y colaboradores⁴⁷ han reportado la presencia de pequeñas cantidades (0.2 %) de 3-yodo-2,4,5,6-tetracloronitrobenceno en una muestra de pentacloronitrobenceno técnico (conteniendo 2.7 % de hexaclorobenceno, 0.1 % de 2,3,5,6-tetracloronitrobenceno y 0.2 % de 2,3,4,5-tetracloronitrobenceno) que fué seguramente obtenido por cloración de nitrobenceno en ácido clorosulfónico-yodo.
- d) El proceso de clorodesnitración es de orden cero en pentacloronitrobenceno, es acelerado fuertemente por el yodo y su velocidad es controlada por una reacción química (véase página 158).
- e) La reacción entre pentacloronitrobenceno y cloro no es cinéticamente simple e involucra por lo menos la formación de un intermedio altamente reactivo. Además, su estequiometría es tal que a partir de un mol de pentacloronitrobenceno se forma un mol de hexaclorobenceno (página 156).

Postulamos el mecanismo que sigue:

- 1) Una serie de reacciones elementales entre yodo (en equilibrio con monocloruro de yodo), trióxido de azufre y protones que generan cationes I_2^+ a través de la ecuación global:



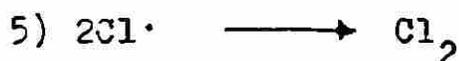
Este proceso de generación de radicales catiónicos I_2^+ es mucho más lento que las reacciones que siguen y es el controlante de la velocidad de la reacción de clorodesnitración.



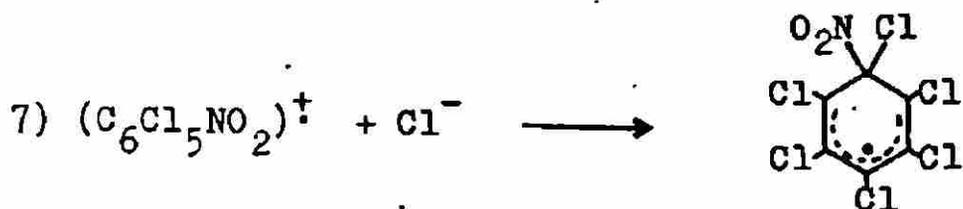
Otra posibilidad estriba en que el radical catiónico derivado del pentacloronitrobenzeno ($C_6Cl_5NO_2$) forme hexaclorobenceno (C_6Cl_6) vía las reacciones elementales 3' y 4' :



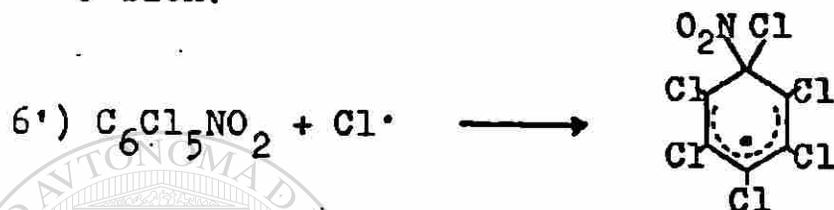
Finalmente, los átomos de cloro generados en la etapa 4 (ó en la 3') se recombinan:



ó atacan al $C_6Cl_5NO_2$:



ó bien:



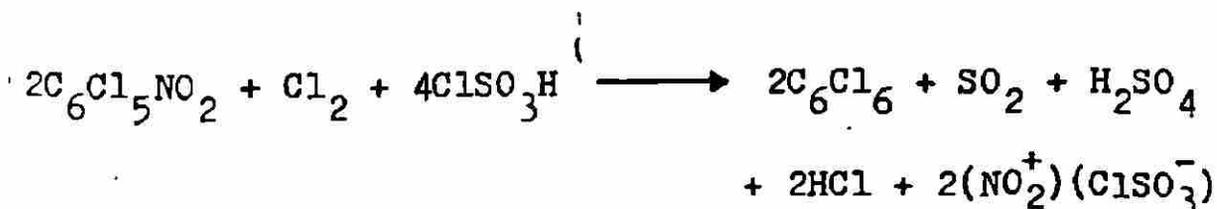
Los radicales ciclohexadienilo formados en 7) ó 6') reaccionan para formar C_6Cl_6 y dióxido de nitrógeno:



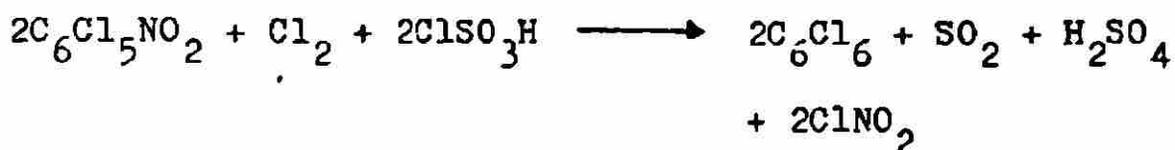
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

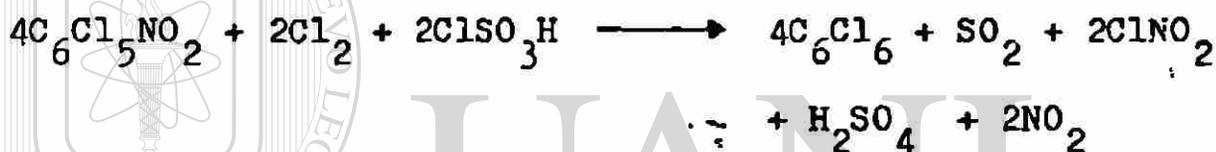
Si los átomos de cloro se recombinan y no intervienen en la conversión de $C_6Cl_5NO_2$ en C_6Cl_6 , la estequiometría será:



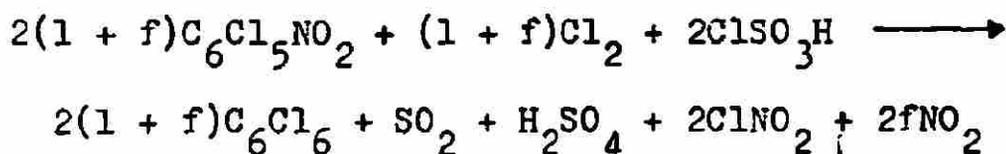
Es posible que los iones nitronio reaccionen con el ácido clorhídrico, en cuyo caso la reacción sería:



Ahora bien, si cada átomo de cloro ataca una molécula de $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NO}_2$ formando irreversiblemente una molécula de C_6Cl_6 y una de dióxido de nitrógeno, la estequiometría corresponderá a:



En el caso general, si una fracción "f" de los átomos de cloro se recombina y el resto ataca irreversiblemente moléculas de $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NO}_2$, la estequiometría puede expresarse así:



Por las obvias similitudes de la clorodesnitración en ácido sulfúrico fumante (páginas 60-82), es posible postular un mecanismo de reacción para ésta muy similar al recién descrito.

5.3 CLORACION DE NITROBENCENO EN ACIDO CLOROSULFONICO

En la sección 4.8 no se prestó atención al análisis del nitrobenceno ni a los productos mono, di ó triclorados formados durante el transcurso de la cloración del nitrobenceno porque el objetivo que se perseguía en ésta sección era demostrar que la reacción de clorodesnitración era de orden cero aún y cuando se presentase en un sistema cinéticamente complejo. El objetivo se cumplió ya que los datos de concentración de hexaclorobenceno versus tiempo se ajustaron mejor a un polinomio de primer grado, cumpliéndose el orden cero también con respecto al pentacloronitrobenceno después de que se alcanzó su concentración máxima (cuando ya han desaparecido casi por completo los tetracloronitrobencenos), donde la variación de la concentración de pentacloronitrobenceno con respecto al tiempo es igual a la variación de la concentración de hexaclorobenceno:

$$-r_P = -\frac{dC_P}{dt} = r_H = \frac{dC_H}{dt}$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

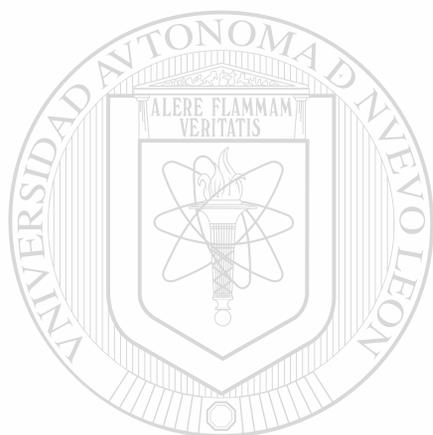
La igualdad de los valores absolutos de las pendientes (ecuaciones dadas en las tablas 29 y 30) para los experimentos en que se partió de pentacloronitrobenceno (sección 4.7) como substrato y el ajuste de los datos de concentración de hexaclorobenceno versus tiempo para concentraciones mayores de 0.2 % de area nos permiten sugerir que el hexaclorobenceno se formó solamente a partir del pentacloronitrobenceno y no de otros cloronitroderivados, aunque hay que admitir que

en apariencia el orden cero de la reacción cambia para concentraciones de hexaclorobenceno muy bajas.

Puesto que la cloración exhaustiva de nitrobenzeno presenta un esquema cinéticamente complejo no se había propuesto un esquema completo que involucrase etapa por etapa la cloración hasta obtener hexaclorobenceno. Lebedev y colaboradores⁷² propusieron un esquema para la mono, di y tricloración de nitrobenzeno entre 60-120 °C con cloro y cloruro férrico como catalizador y aquí se completa (esquema 1) en base a otras informaciones^{5,52,72,73,74} y a la resultante de esta investigación.

La propuesta del esouema 1 con su ruta principal se basa en las siguientes consideraciones: cuando se emplea cloro y cloruro férrico como catalizador⁷² a 60 °C, el 75.2 % de las moléculas de nitrobenzeno se convierten en m-cloronitrobenzeno y solo el 6.8 % generan p-cloronitrobenzeno; March⁵² afirma que en la cloración de m-cloronitrobenzeno se forma predominantemente 3-6-dicloronitrobenzeno además de una pequeña cantidad de 2,3-dicloronitrobenzeno y que el 3,4-dicloronitrobenzeno no se forma; Miller y White⁵ en la cloración de nitrobenzeno a temperaturas menores de 100 °C con cloro y cloruro férrico como catalizador encontraron que el producto triclorado predominante es el 2,3,5-tricloronitrobenzeno; por último se ha reportado^{5,73,74} que en la cloración de nitrobenzeno a 100 °C en presencia de FeCl₃ se obtiene primordialmente 2,3,5,6-tetracloronitrobenzeno y que al intentar clorar a fondo, aumentando la temperatura, se obtiene hexaclorobenceno; finalmente se recomienda⁷⁴ clorar nitrobenzeno a 65 °C, empleando ácido clorosulu

fónico y yodo para obtener pentacloronitrobenceno del cual se forma hexaclorobenceno (estudiado en esta sección).



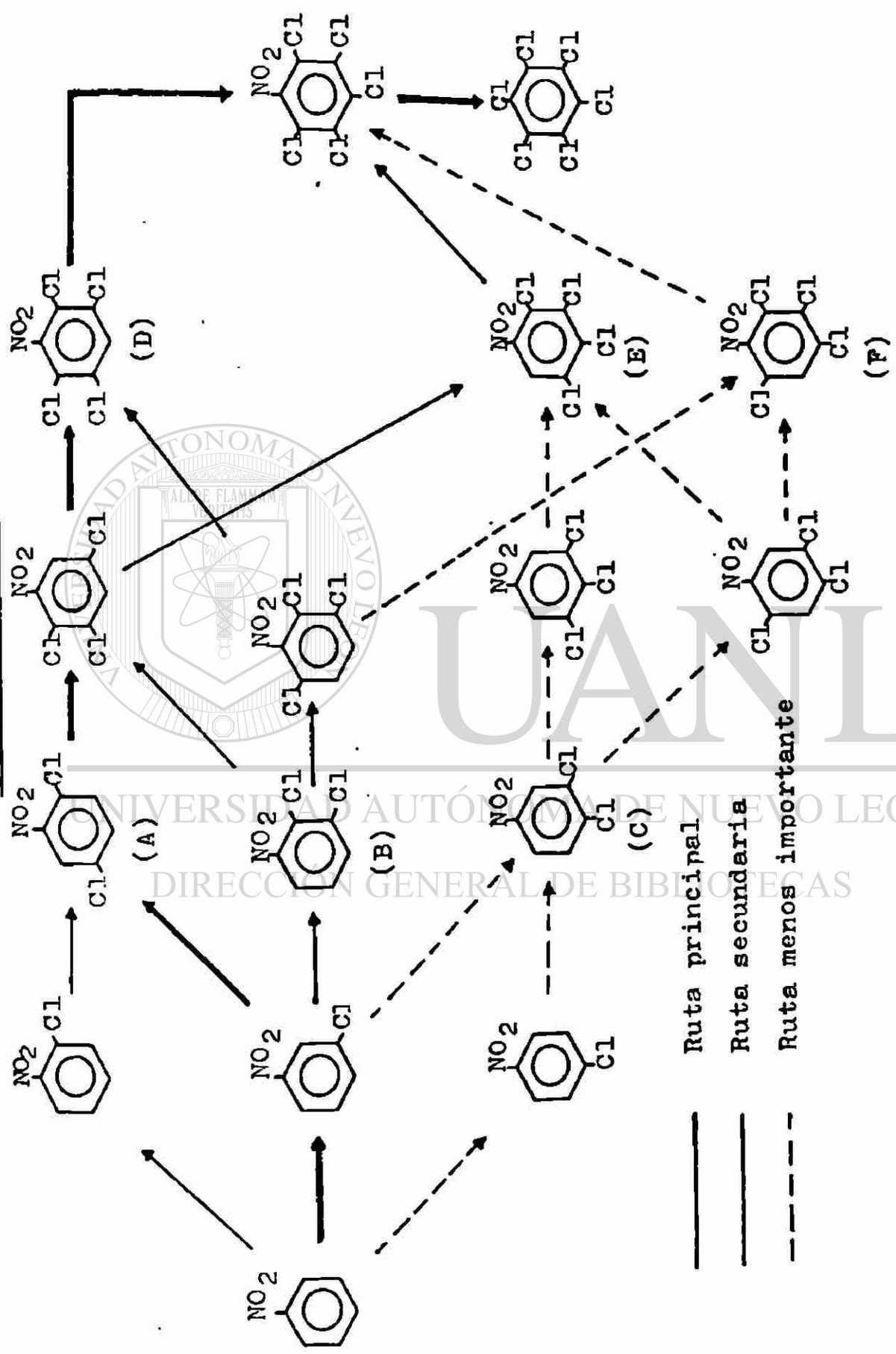
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ESQUEMA 1



Nota: B y C originan algo de 2,3,4-tricloronitrobenzeno que desmués genera E y F.

B I B L I O G R A F I A

1. Miller, B., Walling, C., J. Am. Chem. Soc., Vol. 79, pp. 4187-4191, (1957).
2. Everly, C. R., Traynham, J. G., J. Am. Chem. Soc., Vol. 100, No. 13, pp. 4316-4317, (1978).
J. Org. Chem., Vol. 44, No. 11, (1979).
3. Traynham, J. G., Chemical Reviews, Vol. 79, No. 4, pp. 323-330, (1979).
4. Engelsma, J. W., Kooyman, E. C., Rec. Trav. Chim., Vol. 76, No. 297, (1957).
5. Miller, R. E., White, W. A., J. Org. Chem., Vol. 25, pp. 1249-1250, (1960).
6. Cremlyn, R. J. W., Cronje, T., Phosphorus and Sulfur, Vol. 6., pp. 495-504, (1979).
7. ~~Bain, P. J., y colaboradores, Chem. Soc. Proc., pp. 186-187, (1962).~~
8. Kochi, J. K. (editor), "Free Radicals", John Wiley and Sons, New York, Vol. II, pp. 731-736, (1973).
9. da Silva Correa, C. N. M., Waters, V. A., J. Chem. Soc., Sección C, pp. 1874-1879, (1968).
10. Benati, I., y colaboradores, J. Chem. Soc., Perkin Transactions I, pp. 2817-2819, (1972).
11. Gore, P. H., Hammond, S. D., Morris, D. F. C., Tetrahedron Letters, No. 32, pp. 2747-2748, (1970).
12. Pietra, F., Vitali, D., J. Chem. Soc., Perkin II, pp. 385-389, (1972).

13. Hashem, A. I., Rev. Roum. Chim., Vol. 27, No. 3, pp. 429-431, (Eng.), (1982).
14. Andersson, B., Lamm, Bo, Acta Chem. Scand., Vol. 23, No. 9, pp. 2983-2986, (1969).
15. Bolton, R., Sandall, J. P. B., J. Chem. Soc., Perkin II, pp. 1541-1545, (1976).
16. Ballester, M., Castañer, J., Riera, J., "Synthesis and Properties of Alkaromatic Chlorocarbons-Versatile Candidates for Thermostable Inert Materials", Instituto de Química Orgánica, Barcelona, (1973).
17. Ballester, M., Castañer, J., Riera, J., "Synthesis and Properties of Alkaromatic Chlorocarbons, a Class of Thermostable, Chemically Inert, Electron-Active Materials", Instituto de Química Orgánica, Barcelona, (1974).
18. Kaplan, Lloyd A., Communications to the Editor (J. Am. Chem. Soc.), Vol. 86, Febrero 20 de 1964, pp. 740-741.
19. Berry, D. J., y colaboradores, J. Chem. Soc., Sección C, pp. 1285-1294, (1969).
20. Finger, G. C., Kruse, C. W., J. Am. Chem. Soc., Vol. 78, p. 6034, (1956).
21. Iamson, D. W., y colaboradores, J. Org. Chem., Vol. 38, No. 17, pp. 2928-2930, (1973).
22. Beck, J. R., Yahner, J. A., J. Org. Chem., Vol. 43, No. 10, pp. 2048-2052, (1978).
23. Chemical Abstracts, 84:89805w, (1976).
24. Chemical Abstracts, 74:81589b, (1971).
25. Chemical Abstracts, 85:62530m, (1976).

26. Chemical Abstracts, 83:35004v, (1978).
27. Suschitzky, H., "Polychloroaromatic Compounds", Plenum Press, London and New York, (1974).
28. Zetkin, V. I., Zajarov, E. V., Gurevich, V. S., Yagatspanian, R. V., Kolesnikov, I. M., Kuprianov, I. I., "Use of By-products from the Preparation of Chloro nitrobenzene by Converting them to Pentachloronitrobenzene", KHIMICHESKAIA PROMYSHLENNOST, Vol. 44, No. 5, pp. 334-337, (1968).
29. Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", sexta edición, Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1984).
30. Stecher, Paul G., Windholz, M., Leahy, D. S., "The Merck Index", Merck and Co., New York, pp. 233, 526, 569, 570, 792, (1968).
31. Buckingham, J., Donaghy, S. M., "Dictionary of Organic Compounds", quinta edición, Chapman and Hall, New York, N. Y., pp. 4508, (1982).
32. Jacobson, C. A., "Encyclopedia of Chemical Reactions", Reinhold Publishing Co., New York, (1953).
33. Huntress, Ernest Hamlin, "The Preparation, Properties, Chemical Behavior, and Identification of Organic Chlorine Compounds", John Wiley and Sons, New York, (1948), pp. 497-503
34. Ullman, Fritz, "Enciclopedia de Química Industrial", segunda edición, Editorial Gustavo Gili, Barcelona, (1958), pp. 51

35. Thorpe, Sir Edward, "Enciclopedia de Química Industrial", Editorial Labor, Barcelona, (1919)
36. Barton, Sir Derek, Ollis, W. David, "Comprehensive Organic Chemistry: The Synthesis and Reactions of Organic Compounds", Pergamon Press, Oxford, (1979)
37. Hanks, Alan R., y colaboradores, J. Assoc. of Anal. Chem., Vol. 36, No. 23, pp. 3638-3639, (1971).
38. Dabrio Bañuls, M. V., "Cromatografía de Gases", Editorial Alhambra, Madrid, (1971), pp. 1-38.
39. Abbot, David, Andrews, R. S., "Introducción a la Cromatografía", segunda edición, Editorial Alhambra, Madrid, (1970), pp. 73-86.
40. Jones, R. Alan, "An Introduction to Gas-Liquid Chromatography", Academic Press Inc., London, (1970)
41. Grant, D. W., "Gas-Liquid Chromatography", Van Nostrand Reinhold Co., London, (1971).
42. Taylor, R. L., Transaction Faraday Society, Vol. 97, pp. 2541-2556, (1910).
43. Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text", tercera edición, Interscience Publishers, New York, (1972), pp. 107 y 461.
44. Snell, Foster Dee, Hilton, Clifford L., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Interscience Publishers, New York, (1956): Vol. 13, pp. 214-216 y Vol. 9, pp. 340-353.
45. Ayres, Gilbert H., "Análisis Químico Cuantitativo", Editorial HARLA, México, D. F., (1968), pp. 232, 233, 352-360 y 643-644.

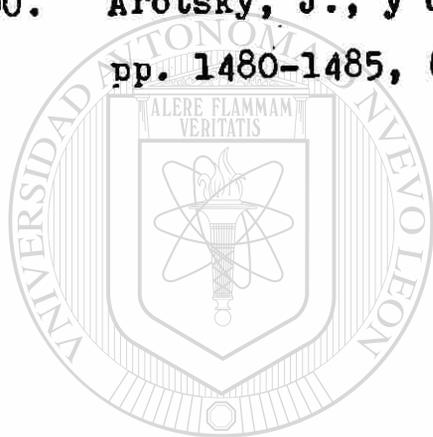
46. Matheson Gas Products, Catalog 85, Editado por Matheson Gas Products, Inc., Buffalo, New York, (1985).
47. Kotzias, D., Iahaniatis, E., Bieniek, D., Korte, P., Chemosphere No. 6, pp. 503-507, (1978).
48. Weast, Robert C., "Handbook of Chemistry and Physics", 58^{ava} edición, The Chemical Rubber Co. (CRC) Press, Inc, Cleveland, Ohio, (1977). Tablas F-7 y F-8.
49. Wasserman, E., Hutton, R. S., Kuck, V. J., Chandross, E. A., J. Am. Chem. Soc., Vol. 96, No. 6, pp. 1965-1966, (1974).
50. Bishop, C. A., Tong, I. K. J., Tetrahedron Letters No. 41, pp. 3043-3048, (1964).
51. Hancock, J. W., Morrell, Charles E., Rhum, D., Tetrahedron Letters No. 22, pp. 987-988, (1962).
52. March, J., "Advanced Organic Chemistry", tercera edición, John Wiley and Sons, New York, N. Y., (1985), pp. 295, 296 y 460.
53. Perrin, D. D., Armarego, W. I. P., "Purification of [®] Laboratory Chemicals", segunda edición, Pergamon Press, printed in Great Britain by A. Wheaton and Co. Ltd, Exeter, (1980)
54. "The SADTLER Standard Spectra", Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, Penna, (1966), 'p. 6634.
55. Bagli, Jehanbux F., J. Am. Chem. Soc., Vol. 84, pp. 177-180, (1962).

56. "Aldrich, Catalog Handbook of Fine Chemicals", edición 1986-1987, Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, Wisconsin, (1986): The Aldrich Library of FT-IR Spectra, edition I, Vol. 1, pp. 453 D.
57. March, J., "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure", segunda edición, pp. 225-245, Mc-Graw Hill Book Co., Inc., New York, (1977).
58. Rochester, Colin F., "Acidity Functions", pp. 21-71, Academic Press Inc., Ltd, London, (1970).
59. Hammett, Louis P., Deyrup Alden J., J. Am. Chem. Soc., Vol. 54, pp. 2721-2739, (1932).
60. Duhne, Carlos, "Técnicas Estadísticas y Administrativas: para el Aumento de la Calidad y Productividad", LIMUSA, S. A. de C. V., México, D. F., (1984), pp. 97-108.
61. Draper, N. R., Smith, H., "Applied Regression Analysis", John Wiley and Sons, New York, (1966), pp. 1-35.
62. Carnahan, B., Luther, H. A., Wilkes, J. O., "Applied Numerical Methods", John Wiley and Sons, New York, (1966), pp. 576-585.
63. Levenspiel, Octave, "Ingeniería de las Reacciones Químicas", Editorial Reverté, S. A., Barcelona, (1975).
64. Carberry, James J., "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", Mc-Graw Hill Book Co., New York, (1968).
65. Perry, R. H., Chilton, C. H., "Manual del Ingeniero Químico", quinta edición, Mc-Graw Hill Book Co., México, (1982), sección 4.3 a 4.9.

66. Jackson, Richard A., "Mechanism: An Introduction to the Study of Organic Reactions", Oxford Chemistry Series, Oxford University Press, London, (1972).
67. Morrison, R. T., Boyd, R. N., "Química Orgánica", Fondo Educativo Interamericano, S. A., Boston, Massachusetts, (1976), pp. 54-62.
68. Wilkinson, Frank, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms", Van Nostrand Reinhold Co., New York, N. Y., (1980)
69. Hougen, Olaf A., Watson, Kenneth M., "Chemical Process Principles", parte tres, "Kinetics and Catalysis", John Wiley and Sons Inc., New York, N. Y., (1974).
70. Smithson, Gene I., Bakhshi, Narendra N., Ind. Eng. Chem. Process Res. Develop., Vol. 12, No. 1, pp. 99-106, (1973).
71. Cussler, E. J., "A Mass Transfer Tutorial", Chemtech, Julio de 1986, pp. 422-425.
72. Lebedev, V. V., y colaboradores, Zh. Fiz. Khim., Vol. 59, No. 3, pp. 726-728, (1985).
Chemical Abstracts 103:70683u, (1985).
73. Page, A. G., Annalen der Chemie (IIEBIGS), Vol. 225, pp. 196, (1884).
74. Stroh, R., Hahn, W., "Houben-Weyl's Methoden der Organischen Chemie", Band V/3, E. Müller (editor), Georg Thieme Verlae, Stuttgart, pp. 705, (1962).

75. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., (1978), volumen 13, pp. 649-677.
76. Cornog, Jacob, Farges, R. A., J. Am. Chem. Soc., Vol. 54, pp. 1882-1887, (1932).
77. Both, Morris, "Inorganic Syntheses", Vol. 1, pp. 164-168, (1939).
78. Hildebrand, J. H., J. Am. Chem. Soc., Vol. 68, pp. 915-916, (1946).
79. Zoltewicz, J. A., "New Directions in Aromatic Nucleophilic Substitution", in "Organic Synthesis" (Vol. 59 of Topics in Current Chemistry), Springer Verlag, New York, pp. 60-61, (1975).
80. Kochi, J. K. (editor), "Free Radicals", John Wiley and Sons, New York, Vol. I, pp. 643-648, (1973).
81. Mark, V., y colaboradores, J. Am. Chem. Soc., Vol. 93, pp. 3536-3540, (1971).
82. Suzuki, H., Yawamura, K., Bull Chem. Soc. Japan, Vol. 45, p. 1945, (1972).
83. Carrington, A. y colaboradores, J. Chem. Soc., pp. 947-952, (1959).
84. Carter, M. E., Vincow, G., J. Chem. Phys., Vol. 47, pp. 302-312, (1967).
85. Singer, I. S., Lewis, I. C., J. Am. Chem. Soc., Vol. 67, pp. 4595-4700, (1955).

86. Bohlmann, F., Riemann, J., *Chemische Berichte*, Vol. 97, pp. 1515-1526, (1964).
87. Ebersson, L., y colaboradores, *Tetrahedron Letters*, Vol. 38, pp. 1067-1093, (1982).
88. *Chemical Abstracts* 104:148466t, (1986).
89. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., (1978), volumen 5, pp. 873-880.
90. Arotsky, J., y colaboradores, *J. Chem. Soc., sección C*, pp. 1480-1485, (1970).



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



A P E N D I C E A

CALCULO DE LA MEDIA Y DESVIACION ESTANDAR

El cálculo de la media y desviación estándar del porcentaje de recuperación RE, temperatura de fusión inicial IF, y temperatura de fusión final FF, para los datos de la primera y segunda recristalización (sección 4.1) se hizo mediante un programa del cual se da en seguida una lista de las principales variables involucradas y después el diagrama de flujo y codificación en BASIC del programa propiamente dicho.

Lista de las principales variables:

N = Número de datos alimentados.

RE(i) = porcentaje de recuperación del sólido recuperado en el experimento i.

IF(i) = temperatura de fusión inicial del sólido recuperado en el experimento i.

FF(i) = temperatura de fusión final del sólido recuperado en el experimento i.

MRE, MIF y MFF = media aritmética del porcentaje de recuperación, temperatura de fusión inicial y temperatura de fusión final respectivamente.

DRE, DIF y DFF = desviación estándar de RE, IF y FF, respectivamente.

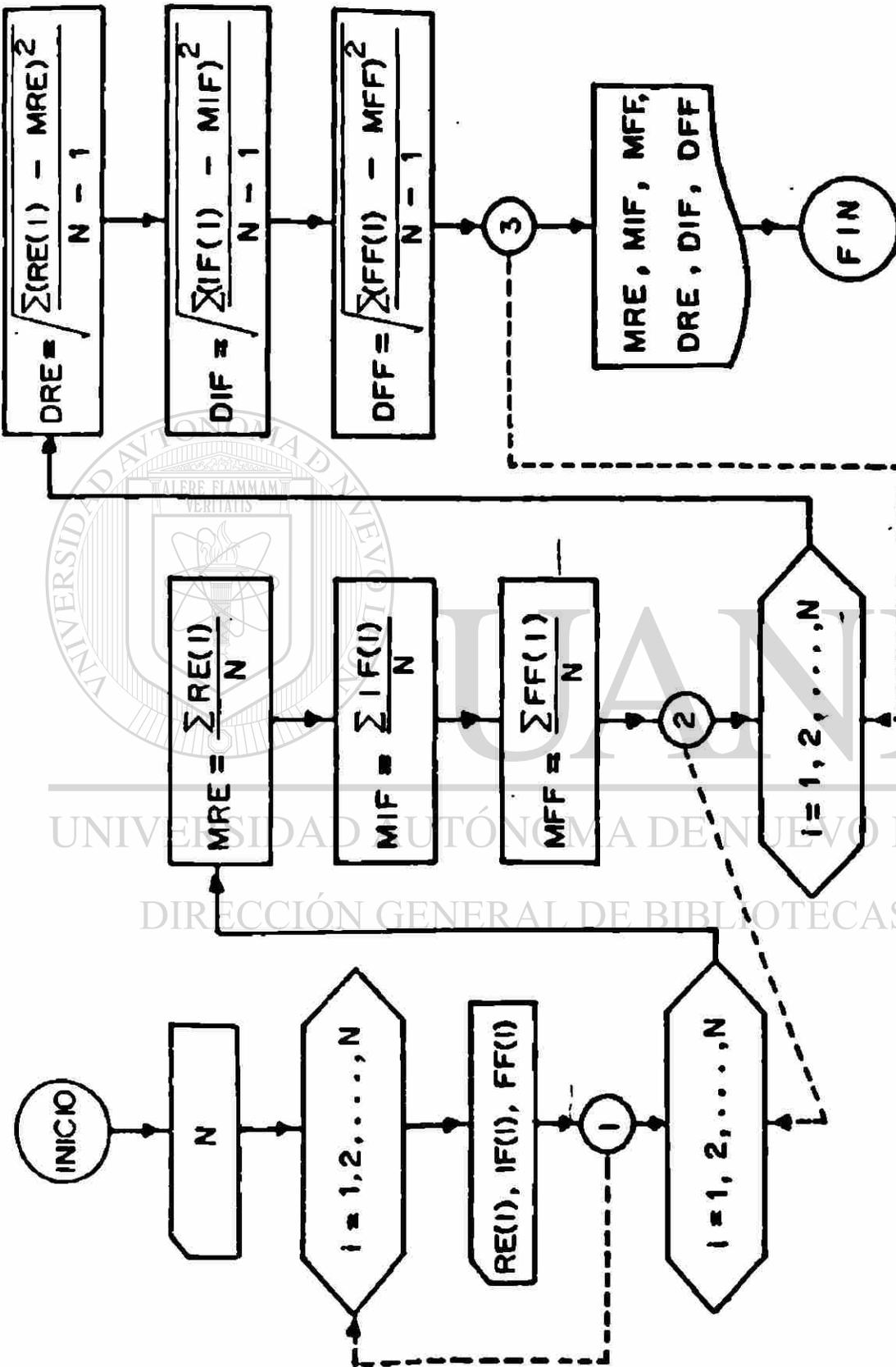


Diagrama de flujo que se usa para calcular la media y desviación estándar de $RE(I)$, $IF(I)$ y $FF(I)$.

LIST

```

10 REM      CALCULO DE MEDIA Y DESVIACION ESTANDAR PARA RENDIMIE
      NTO RE,PUNTO DE FUSION INICIAL IP, PUNTO DE FUSION FINAL PF

12 PRINT : PRINT "          PRIMERA RECRISTALIZACION": PRINT

15 DIM Y(15),RE(15),IP(15),PF(15)
17 DIM TRE(15),TIP(15),TPF(15)
20 DIM SRE(15),SIP(15),SPF(15)
90 N = 15: PRINT : PRINT "N= ";N
97 PRINT : PRINT : PRINT "EXP"; TAB( 4);"% REND"; TAB( 4);"T fu
      sion inicial"; TAB( 4);"T fusion final"
100 FOR I = 1 TO 9: READ I,RE(I),IP(I),PF(I)
102 PRINT TAB( 2);I; TAB( 6);RE(I); TAB( 11);IP(I); TAB( 16);P
      F(I); NEXT I
104 FOR I = 10 TO 15: READ I,RE(I),IP(I),PF(I)
106 PRINT TAB( 1);I; TAB( 6);RE(I); TAB( 11);IP(I); TAB( 16);P
      F(I); NEXT I
130 RE = 0:IP = 0:PF = 0
140 FOR I = 1 TO N
150 TRE(I) = RE + RE(I):RE = TRE(I)
160 TIP(I) = IP + IP(I):IP = TIP(I)
170 TPF(I) = PF + PF(I):PF = TPF(I)
175 NEXT I
176 MRE = RE / N:MIP = IP / N:MFF = PF / N
180 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR
190 SRE = 0:SIP = 0:SPF = 0
195 FOR I = 1 TO N
200 SRE(I) = SRE + (RE(I) - MRE) ^ 2:SRE = SRE(I)
210 SIP(I) = SIP + (IP(I) - MIP) ^ 2:SIP = SIP(I)
220 SPF(I) = SPF + (PF(I) - MFF) ^ 2:SPF = SPF(I)
230 NEXT I
240 DRE = SQR (SRE / N):DIP = SQR (SIP / N):DFF = SQR (SPF /
      N)
250 PRINT : PRINT : PRINT "          RESULTADOS"
260 PRINT : PRINT "MEDIA ARITMETICA DEL % DE RENDIM MRE= ";MRE
264 PRINT : PRINT "DESVIACION ESTANDAR DE RE DRE= ";DRE
265 PRINT : PRINT "MEDIA ARITMETICA DEL P. F. INICIAL MIF= ";MIP
268 PRINT : PRINT "DESVIACION ESTANDAR DE IF DIF= ";DIP
270 PRINT : PRINT "MEDIA ARITMETICA DEL P. F. FINAL MFF= ";MFF
300 PRINT : PRINT "DESVIACION ESTANDAR DE FF DFF= ";DFF
305 DATA      1,83.5,144,145,2,83,143.5,144,3,86.7,144,145,4,86.
      4,144,145.5,5,84.4,143.8,144.7,6,79.5,143.5,144.5,7,83.3,14
      3.2,144
306 DATA      8,87.5,143.2,145.2,9,85.5,143,144.5
307 DATA      10,87.4,143.5,145.3,11,86.9,143.8,145,12,85.9,144,146
      .2,13,86.1,143.5,145,14,86.9,143.5,144.8,15,87.4,143.8,145
310 END

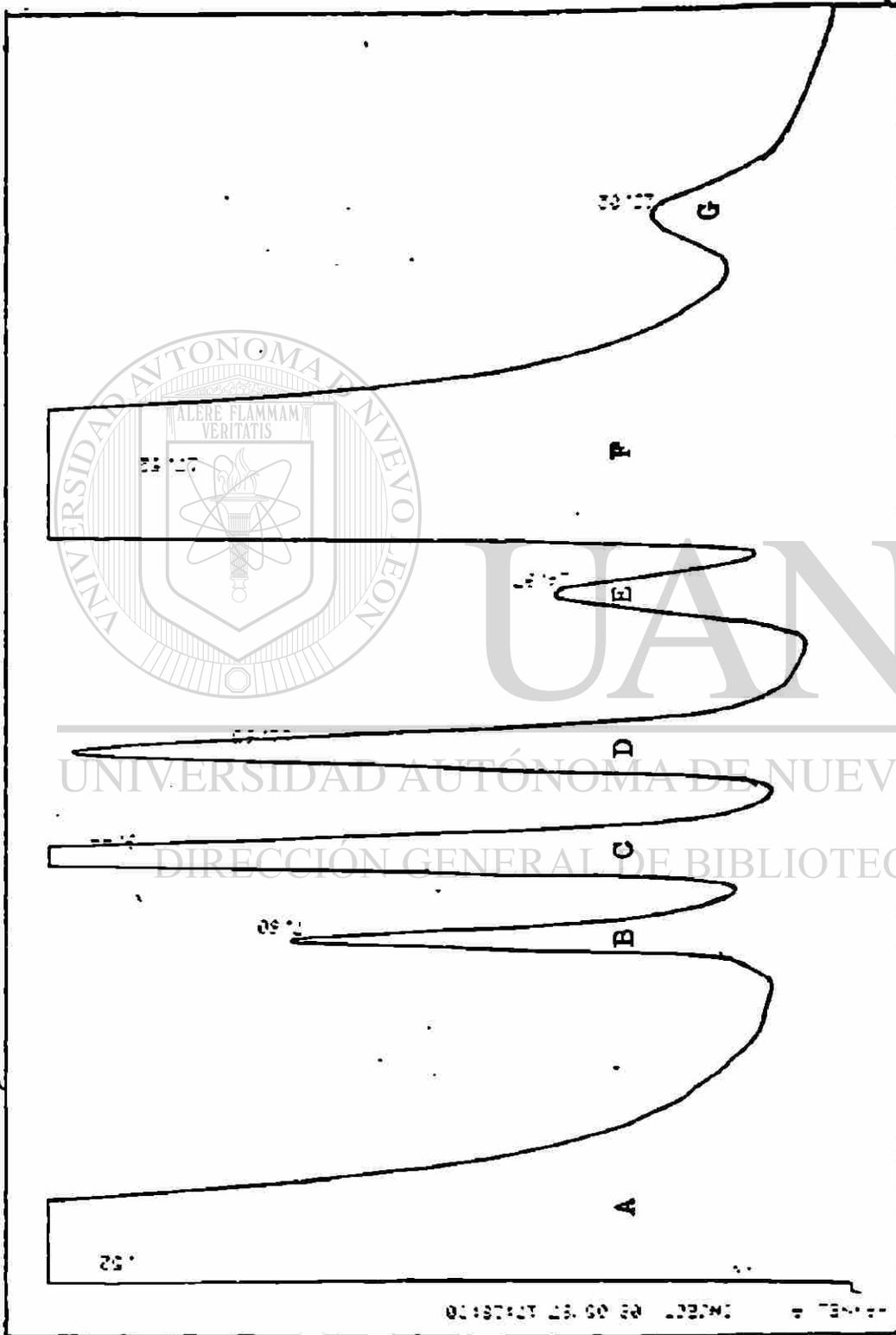
```

```

10 REM      CALCULO DE MEDIA Y DESVIACION ESTANDAR PARA RENDIMIE
      NTO RE,PUNTO DE FUSION INICIAL IP, PUNTO DE FUSION FINAL PF
12 PRINT : PRINT "          SEGUNDA RECRISTALIZACION": PRINT
15 DIM Y(15),RE(15),IP(15),PF(15)
17 DIM TRE(15),TIP(15),TPF(15)
20 DIM SRE(15),SIP(15),SPF(15)
90 N = 15: PRINT : PRINT "N= ";N
97 PRINT : PRINT : PRINT "EXP"; TAB( 4);"% REND"; TAB( 4);"T fu
      sion inicial"; TAB( 4);"T fusion final"
100 FOR I = 1 TO 9: READ I,RE(I),IP(I),PF(I)
102 PRINT TAB( 2);I; TAB( 6);RE(I); TAB( 11);IP(I); TAB( 16);P
      F(I); NEXT I
104 FOR I = 10 TO 15: READ I,RE(I),IP(I),PF(I)
106 PRINT TAB( 1);I; TAB( 6);RE(I); TAB( 11);IP(I); TAB( 16);P
      F(I); NEXT I
130 RE = 0:IP = 0:PF = 0
140 FOR I = 1 TO N
150 TRE(I) = RE + RE(I):RE = TRE(I)
160 TIP(I) = IP + IP(I):IP = TIP(I)
170 TPF(I) = PF + PF(I):PF = TPF(I)
175 NEXT I
176 MRE = RE / N:MIP = IP / N:MPF = PF / N
180 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR
190 SRE = 0:SIP = 0:SPF = 0
195 FOR I = 1 TO N
200 SRE(I) = SRE + (RE(I) - MRE) ^ 2:SRE = SRE(I)
210 SIP(I) = SIP + (IP(I) - MIP) ^ 2:SIP = SIP(I)
220 SPF(I) = SPF + (PF(I) - MPF) ^ 2:SPF = SPF(I)
230 NEXT I
240 DRE = SQR (SRE / N):DIP = SQR (SIP / N):DPF = SQR (SPF /
      N)
250 PRINT : PRINT : PRINT "GENERAL RESULTADOS"
260 PRINT : PRINT "MEDIA ARITMETICA DEL % DE RENDIM MRE= ";MRE
264 PRINT : PRINT "DESVIACION ESTANDAR DE RE DRE= ";DRE
265 PRINT : PRINT "MEDIA ARITMETICA DEL P.F. INICIAL MIF= ";MIP
268 PRINT : PRINT "DESVIACION ESTANDAR DE IF DIF= ";DIP
270 PRINT : PRINT "MEDIA ARITMETICA DEL P. F. FINAL MFF= ";MPF
300 PRINT : PRINT "DESVIACION ESTANDAR DE FF DFF= ";DPF
305 DATA 1,98.8,144,144.5,2,82.4,144.2,145.3,89.3,144.5,145.7,4
      ,98.2,145.5,146.3,5,80.4,144.7,146.2,6,81.7,143,144.5,7,88.
      1,142.8,144
305 DATA 8,88.2,143.5,145.3,9,85.7,143.2,144.2,10,91.2,144,145,
      11,88.4,143.5,144.7,12,87.9,143.5,144.5
307 DATA 13,90.5,144.8,146,14,90.3,144.8,145,15,90.7,144.5,146.
      2
310 END

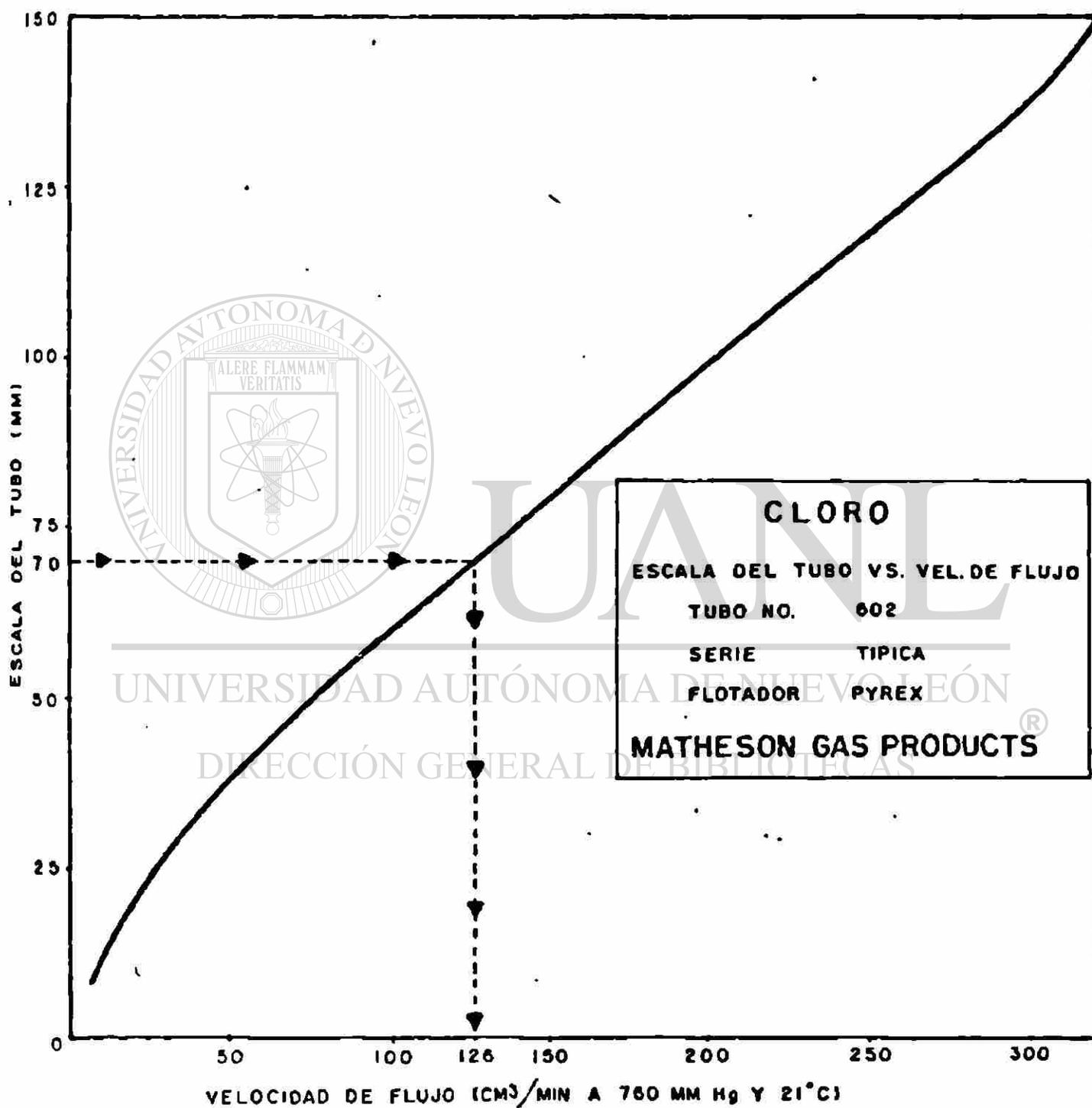
```

A P E N D I C E B



..Cromatograma de una muestra de pentacloronitrobenceno grado técnico, con adición de cloranilo. A = diclorometano (solvente); B = cloranilo; C = 2,3,5,6-tetracloronitrobenceno; D = 2,3,4,5-tetracloronitrobenceno; E = hexaclorobenceno; F = pentacloronitrobenceno; G = ?.

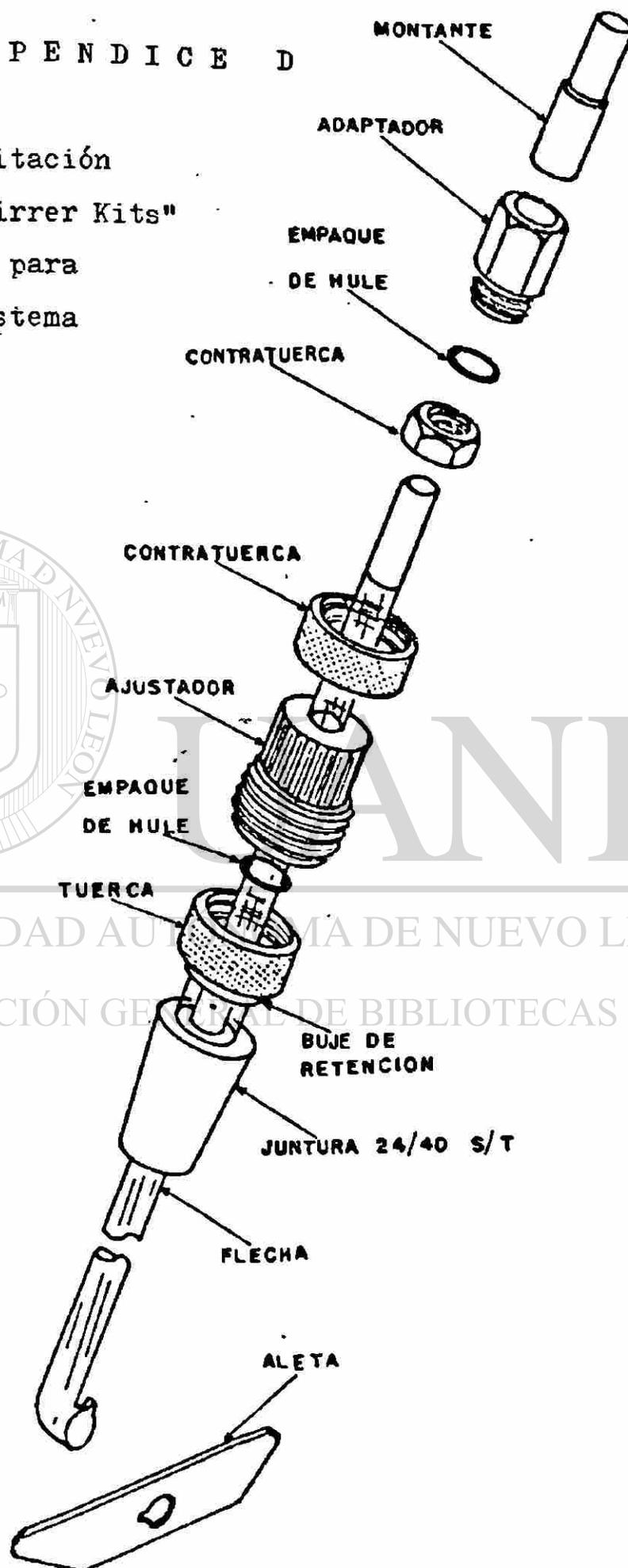
A P E N D I C E C



Carta de calibración que surtió el proveedor⁴⁶

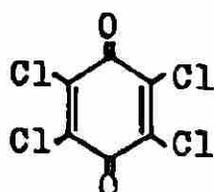
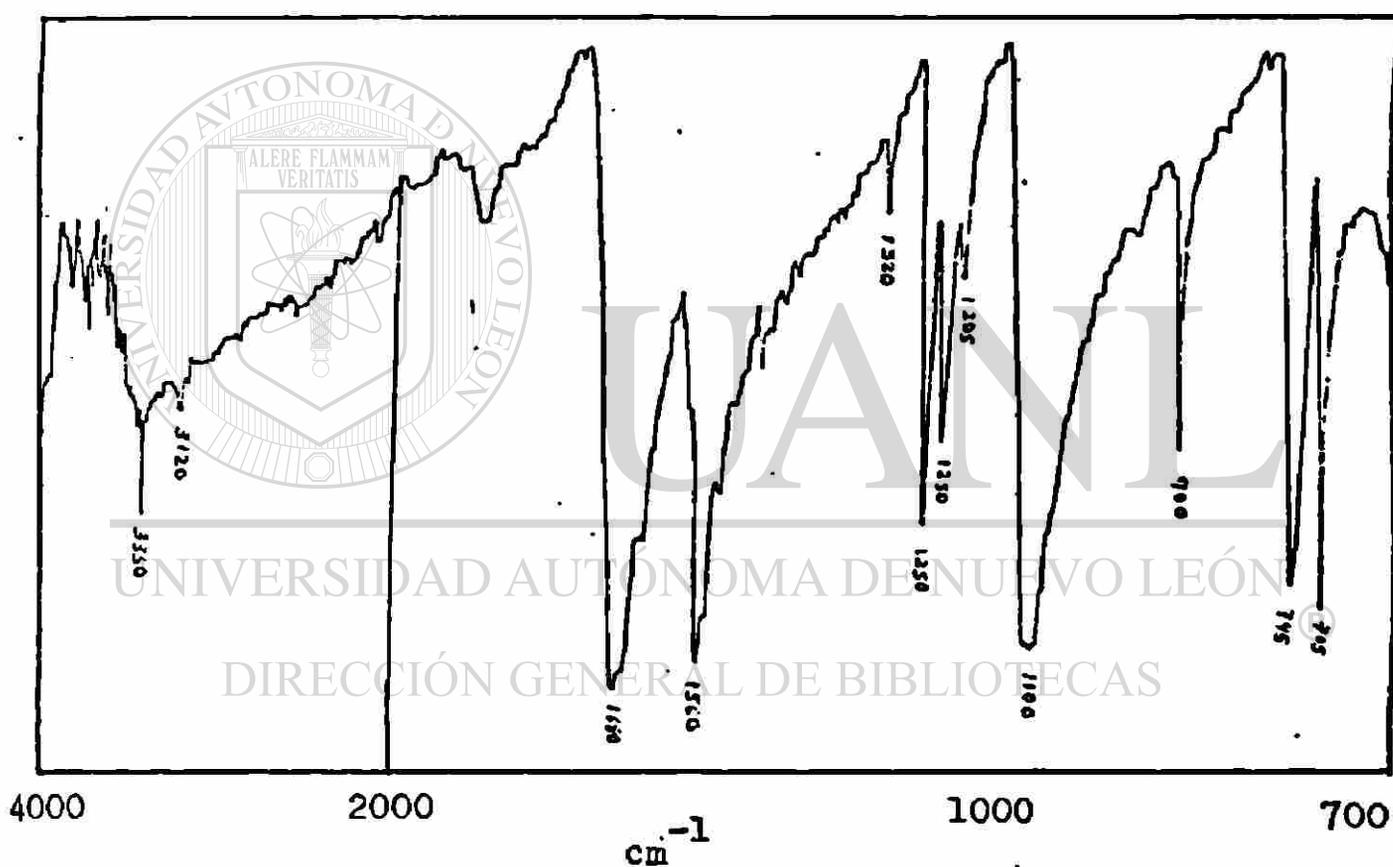
A P E N D I C E D

Ensamble de agitación
 "Chesapeake Stirrer Kits"
 que se utiliza para
 "sellar" el sistema
 de agitación.



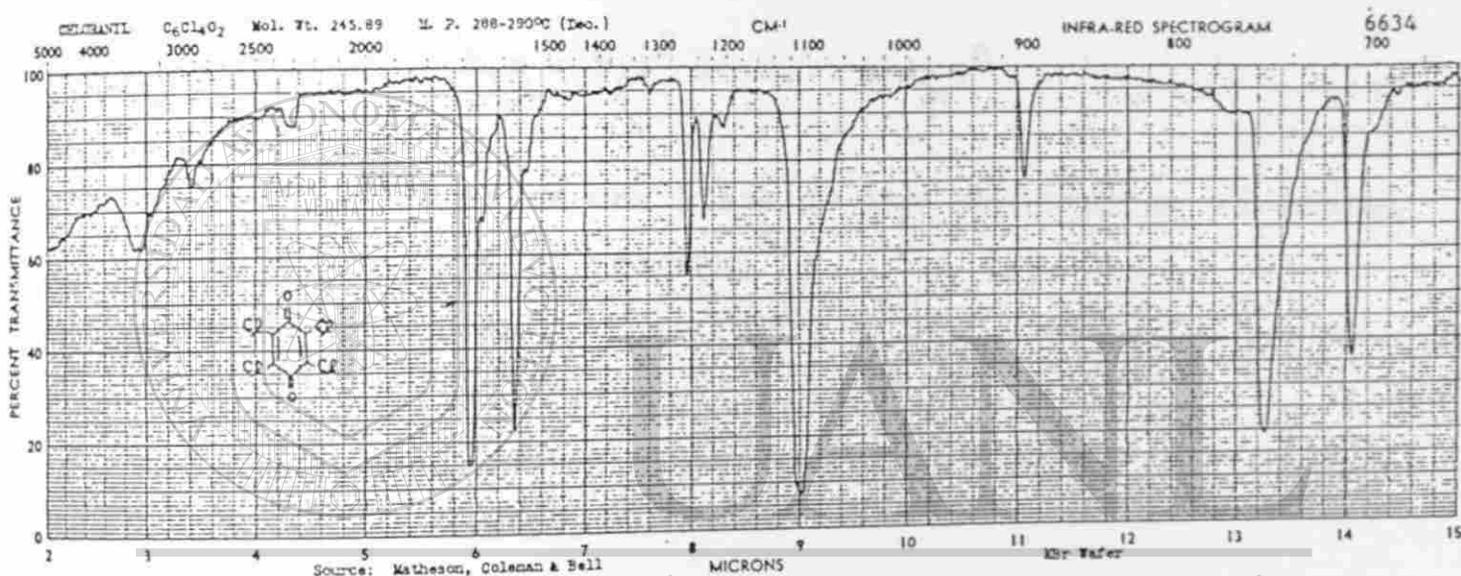
A P E N D I C E E

Espectro Infra-Rojo del cloranilo. El espectro se obtuvo a partir de la muestra tal cual es, formando una pastilla con bromuro de potasio.



Cloranilo

Espectro Infra-Rojo reportado en "The SADTLER Standard Spectra"⁵⁴ para el cloranilo (tetracloro-p-benzoquinona).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

A P E N D I C E F

METODO DE MINIMOS CUADRADOS

Con el programa del "Metodo de Mínimos Cuadrados" se puede ajustar una serie de pares de datos experimentales a una función polinomial de grado "n" de la forma:

$$y = a + b_1x + b_2x^2 + \dots + b_nx^n$$

En seguida se da una lista de las principales variables que se utilizan en el programa⁶²:

Programa principal

a_{ij} = Coeficientes de regresión (matriz de coeficientes aumentada).

b_i = Vector que contiene los coeficientes de regresión b_i (valores de b_1, b_2, \dots, b_n).

m = Número de pares de datos.

n_{\min} y n_{\max} = Límites mas alto y mas bajo, respectivamente, del polinomio sugerido.

n = Orden del polinomio de regresión.

REGR = Subrutina que se utiliza para encontrar el valor de las constantes a, b_1, b_2, \dots, b_n y s .

s = Desviación estándar residual (DSR) de la ecuación de regresión. Sin embargo, como señal de advertencia $s = 0$ para una matriz singular.

"x" y "y" = Vectores que contienen las coordenadas "x" y "y" de los "m" pares de datos dados.

(Subrutina REGR)

C = Matriz que contiene los coeficientes C_{ij} .

$\det(C)$ = Determinante de C .

= Tolerancia utilizada para la subrutina SIMUL.

SIMUL = Subrutina que se usa para resolver el sistema de ecuaciones lineales (matriz de coeficientes).

(Subrutina SIMUL)

a_{ic} = Matriz de coeficientes.

c^+ = Numero de intercambios requeridos para ordenar los elementos del vector j .

r_k = Por renglon, vector de elementos pivote.

c_k = Por columna, vector de elementos pivote.

q, t = Se utilizan para examinar los vectores "l".

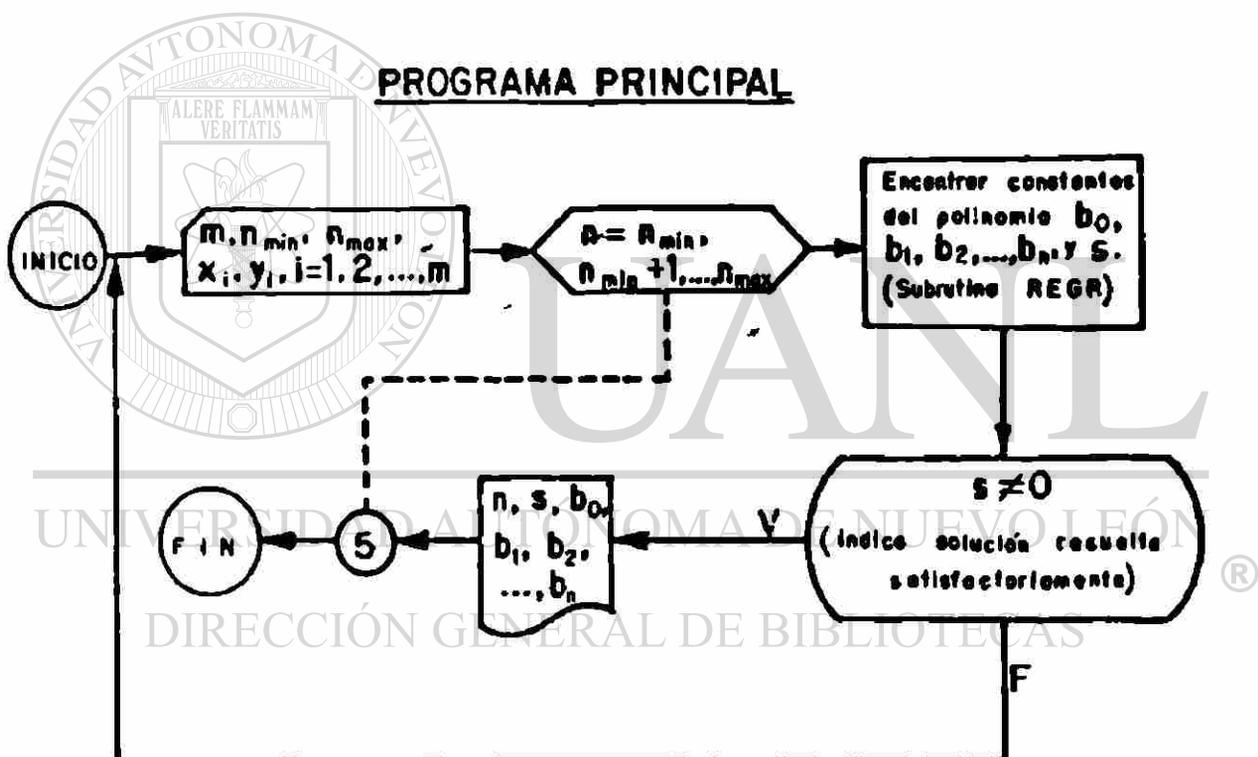
y "r" durante la investigación del elemento pivote.

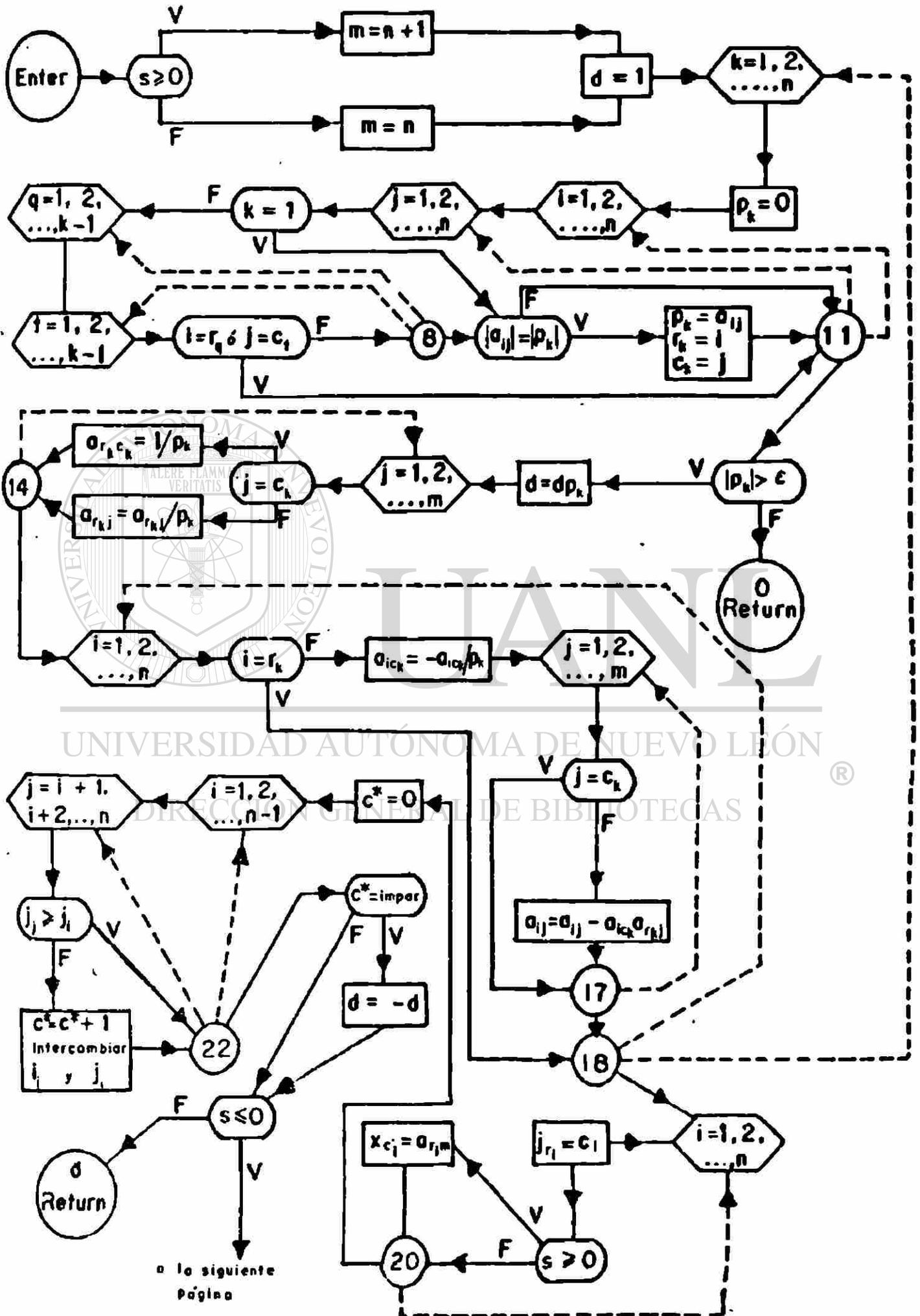
k = Contador de un ciclo y subíndice del elemento pivote.

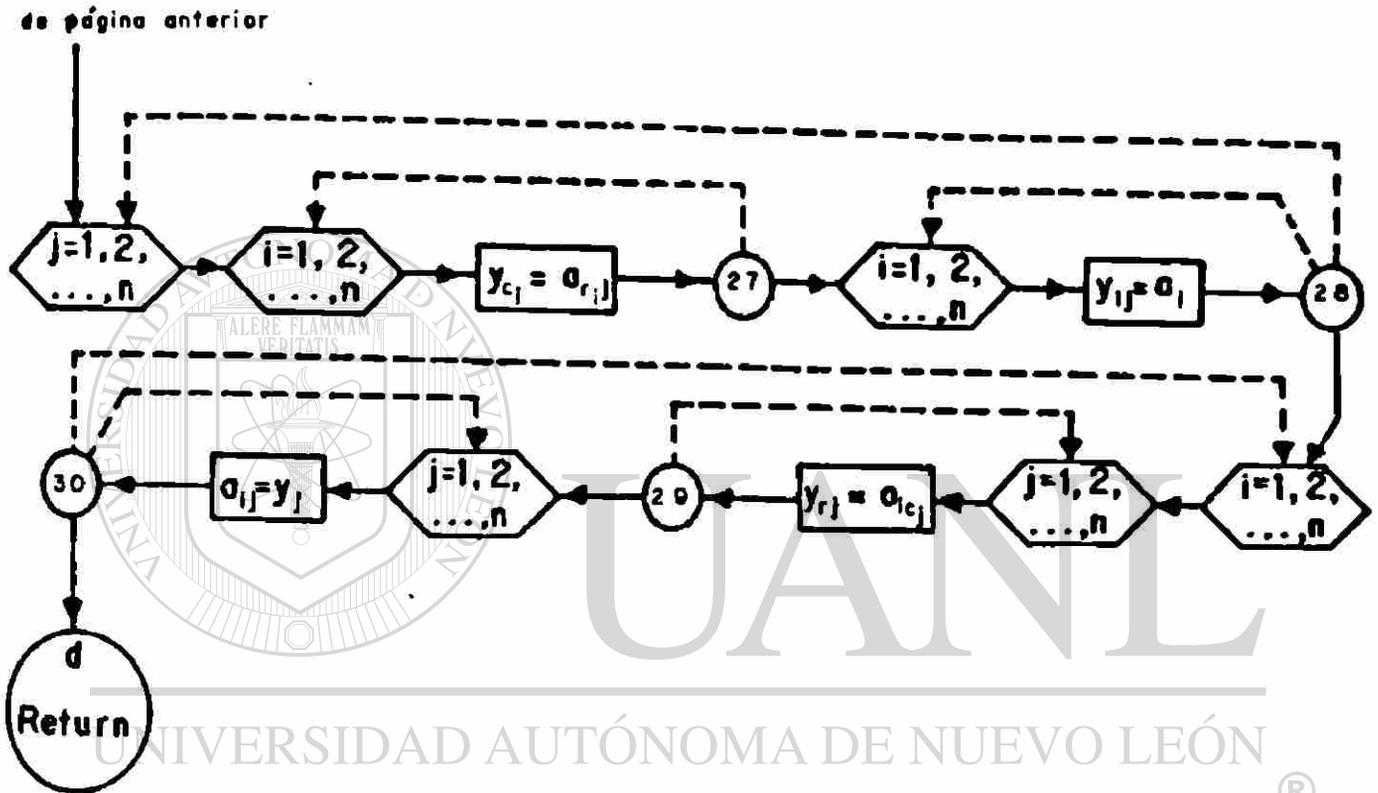
P_k = Elemento pivote.

y = Vector utilizado para encontrar la matriz inversa.

Diagrama de flujo del "Método de Mínimos Cuadrados".







Codificación del Método de Mínimos Cuadrados.

JLIST 0-999

```

5 DIM X(100),Y(100),XI(11),A(11,11)
6 DIM C(11,11),SX(20),YX(11),CYX(100)
10 PRINT "      PROGRAMA QUE UTILIZA EL METODO DE MINIMOS CUADRA
-": PRINT "DOS PARA AJUSTAR UNA SERIE DE PARES DE DATOS M":
PRINT "A UNA CURVA POLINOMIAL"
20 REM Nmin Y Nmax SON EL ORDEN MENOR Y MAYOR A QUE SE DESEA A
JUSTAR LA CURVA
30 PRINT : INPUT "      M = ";M: PRINT : INPUT "      Nmin = ";MN:
PRINT : INPUT "      Nmax = ";MX
40 PRINT : PRINT "VALORES DE X"
50 FOR I = 1 TO M: INPUT X(I): NEXT I
60 PRINT : PRINT "VALORES DE Y"
70 FOR I = 1 TO M: INPUT Y(I): NEXT I
80 PRINT : PRINT TAB( 10);"X(I)"; TAB( 20);"Y(I) Dado"
90 FOR I = 1 TO M: PRINT TAB( 10);X(I); TAB( 23);Y(I): NEXT I
100 IF (M - MX) >= 2 THEN 290
110 PRINT : PRINT "NECESITO MAS PARES DE DATOS M ": GOTO 9000
290 FOR N = MN TO MX
300 GOSUB 2000
350 S = RE
360 IF S = 0 THEN 500
370 PRINT : PRINT "ORDEN DEL POLINOMIO N= ";N: PRINT : PRINT "D
ESVIACION ESTANDAR DEL POLINOMIO S= ";S
390 GOTO 600
500 PRINT "LA MATRIZ ES CASI SINGULAR,": PRINT " LOS COEFICIENT
ES DE REGRESION NO SE PUEDEN DETERMINAR": GOTO 9000
600 REM PUNTOS A GRAFICAR CON LA CURVA DE REGRESION
604 GOSUB 1000
605 PRINT TAB( 10);"X(I)"; TAB( 20);"Y(I) Calculado"
610 DTAX = (X(M) - X(1)) / 25
620 MM1 = M + 1
630 MP26 = M + 26
640 FOR I = MM1 TO MP26
650 ST = I - M - 1
660 X(I) = X(1) + ST * DTAX
670 Y(I) = AA
680 FOR J = 1 TO N
690 Y(I) = Y(I) + XI(J) * X(I) ^ J
695 NEXT J
696 PRINT TAB( 10);X(I); TAB( 20);Y(I)
697 NEXT I
800 NEXT N
810 GOTO 9000

```

LIST 1000-1999

```

1000 REM
1010 PRINT ; PRINT ; PRINT "      ECUACION AJUSTADA POR MINIMOS
      CUADRADOS"; PRINT ; PRINT
1020 IF N > 1 THEN 1145
1135 PRINT " Y = ";AA;" + ";XI(1);"X"
1140 GOTO 1165
1145 PRINT " Y = ";AA;" + ";XI(1);"X";
1150 FOR I = 2 TO N
1155 PRINT " + ";XI(I);"X";I;
1160 NEXT I
1165 PRINT ; PRINT ; PRINT "      CALCULO DE 26 PUNTOS CON LA EC
      UACION AJUSTADA"; PRINT
1170 RETURN

```

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

LIST 2000-2900

```

2000 REM SUBROUTINA QUE CALCULA LOS COEFICIENTES DE REGRESION
2010 E1 = 1E - 15;E2 = .0001
2050 REM SUMATORIA DE POTENCIAS Y PRODUCTOS
2060 NTWO = 2 * N
2070 NP1 = N + 1
2080 SY = 0;S2Y = 0
2090 FOR I = 1 TO N
2100 NIM = N + I;SX(I) = 0;SX(NIM) = 0;YX(I) = 0; NEXT I
2110 FOR I = 1 TO M
2120 SY = SY + Y(I)
2130 S2Y = S2Y + Y(I) ^ 2
2140 DUM = 1
2150 FOR J = 1 TO N
2155 DUM = DUM * X(I)
2160 SX(J) = SX(J) + DUM
2170 YX(J) = YX(J) + Y(I) * DUM; NEXT J
2180 FOR J = NP1 TO NTWO
2185 DUM = DUM * X(I)
2190 SX(J) = SX(J) + DUM
2200 NEXT J
2210 NEXT I
2230 REM CALCULO DE LOS COEFICIENTES A(I)
2240 FM = M
2250 C2Y = S2Y - SY * SY / FM
2260 FOR I = 1 TO N
2264 CYX(I) = YX(I) - SY * SX(I) / FM
2270 A(I, NP1) = CYX(I)
2280 FOR J = 1 TO N
2290 IPJ = I + J
2300 A(I, J) = SX(IPJ) - SX(I) * SX(J) / FM
2310 NEXT J
2320 NEXT I
2500 GOSUB 3000
2510 DET = SIM: PRINT : PRINT "DET= ";DET
2520 IF DET = 0 THEN 2600
2530 DUM = SY
2540 TEMP = C2Y
2545 FOR I = 1 TO N
2548 DUM = DUM - XI(I) * SX(I)
2550 TEMP = TEMP - XI(I) * CYX(I)
2555 NEXT I
2560 AA = DUM / FM
2580 DNOM = M - N - 1
2585 S = SQR (TEMP / DNOM)
2590 RE = S
2595 RETURN
2600 RE = 0
2610 RETURN

```

ILIST 3000-3673

```

3000 REM SUBROUTINA QUE CALCULA EL DETERMINANTE
3004 PRINT : PRINT " INDIC < 0 PARA UNA MATRIZ DE N x N, " : PRINT
" N = 0 PARA UNA MATRIZ DE ORDEN N x (N + 1) Y " : PRINT " N >= 1
SI NO SE DESEA REARREGLAR LOS COEFICIENTES (DET > 0) "
3005 PRINT " "
3006 INPUT "INDIC= "; IN
3007 MAX = N
3008 IF IN >= 0 THEN MAX = N + 1
3009 REM EMPIEZA EL PROCEDIMIENTO DE ELIMINACION
3010 DET = 1
3020 FOR K = 1 TO N
3025 KM = K - 1
3030 PIVOT = 0
3040 FOR I = 1 TO N
3045 FOR J = 1 TO N
3225 IF K = 1 THEN 3400
3250 FOR IS = 1 TO KM
3260 FOR JS = 1 TO KM
3270 IF I = IR(IS) THEN 3500
3280 IF J = JC(JS) THEN 3500
3290 NEXT JS
3295 NEXT IS
3400 IF ABS (A(I,J)) <= ABS (PIVOT) THEN 3500
3410 PIVOT = A(I,J)
3420 IR(K) = I : JC(K) = J
3500 NEXT J
3505 NEXT I
3510 REM ASEGURESE PIVOT > 0
3515 IF ABS (PIVOT) > E1 THEN 3600
3520 SIM = 0
3530 RETURN
3600 REM ACTUALIZAR EL DETERMINANTE
3605 R = IR(K) : CK = JC(K) : DET = DET * PIVOT
3620 REM NORMALIZAR EL RENGLON PIVOTE
3625 FOR J = 1 TO MAX
3626 IF J = CK THEN 3628
3627 A(R,J) = A(R,J) / PIVOT : GOTO 3630
3628 A(R,CK) = 1 / PIVOT
3630 NEXT J
3650 FOR I = 1 TO N
3651 IF I = R THEN GOTO 3676
3655 AI = A(I,CK)
3660 IF I = R THEN 3676
3664 A(I,CK) = - AI / PIVOT
3668 FOR J = 1 TO MAX
3670 IF J < > CK THEN 3673
3672 GOTO 3675
3673 A(I,J) = A(I,J) - AI * A(R,J)

```

LIST3674-

```

3675 NEXT J
3676 NEXT I
3680 NEXT K
3681 FOR I = 1 TO N
3682 II = IR(I):JI = JC(I):JO(II) = JI
3690 IF IN > = 0 THEN 3692
3691 GOTO 3693
3692 XI(JI) = A(II,MAX)
3693 NEXT I
3694 IDTCH = 0:NM = N - 1
3696 FOR I = 1 TO NM
3698 P1 = I + 1
3700 FOR J = P1 TO N
3710 IF JO(J) > = JO(I) THEN 3750
3715 JT = JO(J):JO(J) = JO(I):JO(I) = JT
3730 IDTCH = IDTCH + 1
3750 NEXT J
3755 NEXT I
3760 IF IDTCH / 2 * 2 < > IDTCH THEN 3764
3762 GOTO 3770
3764 DET = - DET
3770 IF IN < = 0 THEN 3800
3775 SIM = DET
3780 RETURN
3785 REM SI EL SIGNO ES NEGATIVO O CERO HACER UN REACOMODO
3800 FOR J = 1 TO N
3805 FOR I = 1 TO N
3810 II = IR(I)
3815 JI = JC(I)
3820 Y(JI) = A(II,J)
3825 NEXT I
3830 FOR I = 1 TO N
3835 A(I,J) = Y(I)
3837 NEXT I
3840 NEXT J
3845 REM REACOMODO DE COLUMNAS
3850 FOR I = 1 TO N
3855 FOR J = 1 TO N
3860 IJ = IR(J):JJ = JC(J):Y(IJ) = A(I,JJ)
3865 NEXT J
3870 FOR J = 1 TO N
3875 A(I,J) = Y(J)
3880 NEXT J
3885 NEXT I
3887 REM REGRESO PARA IN NEGATIVO O CERO
3890 SIM = DET
3895 RETURN
9000 END

```

A P E N D I C E G

Tablas reportadas por Weast⁴⁸ en el "Handbook of Chemistry and Physics".

SULFURIC ACID
SPECIFIC GRAVITY OF AQUEOUS SULFURIC ACID SOLUTIONS
AT $\frac{20}{4}^{\circ}$ C.

Bc.	Sp. gr.	Per cent H ₂ SO ₄	G. per liter	Lbs. per cu. ft.	Lbs. per gal.	Bc.	Sp. gr.	Per cent H ₂ SO ₄	G. per liter	Lbs. per cu. ft.	Lbs. per gal.
0.7	1.0051	1	10.05	0.6275	0.0839	41.8	1.4049	81	718.5	44.73	8.979
1.7	1.0118	2	20.24	1.263	0.1688	42.5	1.4148	82	735.7	45.93	9.140
2.6	1.0184	3	30.55	1.907	0.2550	43.2	1.4248	83	755.1	47.14	9.302
3.5	1.0250	4	41.00	2.560	0.3422	44.0	1.4350	84	774.9	48.37	9.467
4.5	1.0317	5	51.59	3.220	0.4305	44.7	1.4453	85	794.9	49.62	9.634
5.4	1.0385	6	62.31	3.890	0.5200	45.4	1.4557	86	815.2	50.89	9.803
6.3	1.0453	7	73.17	4.566	0.6106	46.1	1.4662	87	835.7	52.17	9.974
7.2	1.0522	8	84.18	5.255	0.7025	46.8	1.4768	88	856.5	53.47	7.148
8.1	1.0591	9	95.32	5.950	0.7955	47.5	1.4875	89	877.6	54.79	7.324
9.0	1.0661	10	106.6	6.65 ^c	0.8897	48.2	1.4983	90	899.0	56.12	7.502
9.9	1.0731	11	118.0	7.369	0.9851	48.9	1.5091	91	920.6	57.47	7.682
10.8	1.0802	12	129.6	8.092	1.082	49.6	1.5200	92	942.4	58.83	7.865
11.7	1.0874	13	141.4	8.825	1.180	50.3	1.5310	93	964.5	60.21	8.049
12.5	1.0947	14	153.3	9.567	1.279	51.0	1.5421	94	986.9	61.61	8.236
13.4	1.1020	15	165.3	10.32	1.379	51.7	1.5533	95	1010	63.03	8.426
14.3	1.1094	16	177.5	11.08	1.481	52.3	1.5646	96	1033	64.46	8.618
15.2	1.1168	17	189.9	11.85	1.584	53.0	1.5760	97	1056	65.92	8.812
16.0	1.1243	18	202.4	12.63	1.689	53.7	1.5874	98	1079	67.39	9.006
16.9	1.1318	19	215.0	13.42	1.795	54.3	1.5989	99	1103	68.87	9.207
17.7	1.1394	20	227.9	14.23	1.902	55.0	1.6105	70	1127	70.38	9.408
18.6	1.1471	21	240.9	15.04	2.010	55.6	1.6221	71	1152	71.90	9.611
19.4	1.1548	22	254.1	15.86	2.120	56.3	1.6338	72	1176	73.44	9.817
20.3	1.1626	23	267.4	16.69	2.231	56.9	1.6456	73	1201	74.99	10.02
21.1	1.1704	24	280.9	17.54	2.344	57.5	1.6574	74	1226	76.57	10.24
21.9	1.1783	25	294.6	18.39	2.458	58.1	1.6692	75	1252	78.16	10.45
22.8	1.1862	26	308.4	19.25	2.574	58.7	1.6810	76	1278	79.78	10.66
23.6	1.1942	27	322.4	20.13	2.691	59.3	1.6927	77	1303	81.37	10.88
24.4	1.2023	28	336.6	21.02	2.809	59.9	1.7043	78	1329	82.99	11.09
25.2	1.2104	29	351.0	21.91	2.929	60.5	1.7158	79	1355	84.63	11.31
26.0	1.2185	30	365.6	22.82	3.051	61.1	1.7272	80	1382	86.26	11.53
26.8	1.2267	31	380.3	23.74	3.173	61.6	1.7383	81	1408	87.90	11.76
27.6	1.2349	32	395.2	24.67	3.298	62.1	1.7491	82	1434	89.54	11.97
28.4	1.2432	33	410.3	25.61	3.424	62.6	1.7594	83	1460	91.18	12.19
29.1	1.2515	34	425.5	26.56	3.551	63.0	1.7693	84	1486	92.78	12.40
29.9	1.2599	35	441.0	27.53	3.680	63.5	1.7786	85	1512	94.38	12.62
30.7	1.2684	36	456.6	28.51	3.811	63.9	1.7872	86	1537	95.95	12.83
31.4	1.2769	37	472.5	29.49	3.943	64.3	1.7951	87	1562	97.49	13.03
32.2	1.2855	38	488.5	30.49	4.077	64.8	1.8022	88	1588	99.01	13.23
33.0	1.2941	39	504.7	31.51	4.212	65.2	1.8067	89	1610	100.5	13.42
33.7	1.3026	40	521.1	32.53	4.349	65.7	1.8144	90	1633	101.9	13.63
34.5	1.3110	41	537.8	33.57	4.488	66.3	1.8195	91	1656	103.4	13.83
35.2	1.3205	42	554.6	34.62	4.628	66.8	1.8240	92	1678	104.8	14.00
35.9	1.3294	43	571.6	35.69	4.770	67.3	1.8279	93	1700	106.1	14.19
36.7	1.3381	44	588.9	36.76	4.914	67.8	1.8312	94	1721	107.5	14.36
37.4	1.3470	45	606.4	37.84	5.061	68.3	1.8337	95	1742	108.7	14.54
38.1	1.3559	46	624.2	38.94	5.209	68.8	1.8355	96	1762	110.0	14.70
38.9	1.3643	47	642.2	40.09	5.359	69.0	1.8364	97	1781	111.2	14.87
39.6	1.3758	48	660.4	41.23	5.511	69.6	1.8361	98	1799	112.3	15.02
40.3	1.3854	49	678.8	42.38	5.665	69.9	1.8342	99	1816	113.4	15.15
41.1	1.3951	50	697.6	43.55	5.821	70.5	1.8305	100	1831	114.3	15.28

F-8

**DENSITY AND COMPOSITION OF
FUMING SULFURIC ACID**

Actual H ₂ SO ₄ %	Spe- cific grav- ity	Eqv. H ₂ SO ₄ %	Weight, lb./cu. ft.	Weight, lb. per U.S. gal.	Comb. H ₂ O, %	Free SO ₃ , %	Total SO ₃ , %	SO ₃ , lb./cu. ft.
100	1.839	100.00	114.70	15.33	18.37	0	81.63	93.63
99	1.845	100.22	116.07	15.36	18.19	1	81.81	94.14
98	1.851	100.45	115.33	15.41	18.00	2	82.00	94.67
97	1.855	100.67	116.70	15.46	17.82	3	82.18	95.08
96	1.858	100.89	118.06	15.49	17.64	4	82.36	95.44
95	1.862	101.11	116.13	15.52	17.45	5	82.55	95.87
94	1.865	101.33	116.32	15.55	17.27	6	82.73	96.23
93	1.869	101.58	116.67	15.58	17.08	7	82.92	96.60
92	1.873	101.80	116.82	15.61	16.90	8	83.10	97.12
91	1.877	102.02	117.07	15.64	16.72	9	83.28	97.50
90	1.880	102.25	117.26	15.67	16.57	10	83.47	97.88
89	1.884	102.47	117.51	15.70	16.35	11	83.65	98.30
88	1.887	102.71	117.69	15.73	16.17	12	83.83	98.66
87	1.891	102.92	117.94	15.76	15.98	13	84.02	99.09
86	1.895	103.15	118.19	15.79	15.80	14	84.20	99.52
85	1.899	103.38	118.44	15.82	15.61	15	84.39	99.95
84	1.902	103.60	118.63	15.86	15.43	16	84.57	100.33
83	1.905	103.82	118.81	15.89	15.25	17	84.76	100.69
82	1.909	104.05	119.06	15.92	15.06	18	84.94	101.13
81	1.911	104.28	119.28	15.95	14.88	19	85.12	101.48
80	1.915	104.50	119.50	15.98	14.70	20	85.30	101.93
79	1.920	104.73	119.75	16.01	14.51	21	85.49	102.37
78	1.923	104.95	119.94	16.04	14.33	22	85.67	102.78
77	1.927	105.18	120.19	16.07	14.14	23	85.86	103.20
76	1.931	105.40	120.44	16.10	13.96	24	86.04	103.63
75	1.934	105.62	120.62	16.12	13.78	25	86.22	104.00
74	1.939	105.85	120.94	16.16	13.59	26	86.41	104.50
73	1.943	106.08	121.18	16.19	13.41	27	86.59	104.93
72	1.946	106.29	121.37	16.22	13.23	28	86.72	105.31
71	1.949	106.53	121.56	16.25	13.04	29	86.96	105.71
70	1.952	106.76	121.75	16.26	12.86	30	87.14	106.09
69	1.955	106.97	121.93	16.30	12.68	31	87.32	106.47
68	1.958	107.20	122.12	16.33	12.49	32	87.51	106.87
67	1.961	107.42	122.31	16.35	12.31	33	87.69	107.25
66	1.965	107.65	122.56	16.38	12.12	34	87.88	107.71
65	1.968	107.87	122.74	16.40	11.94	35	88.06	108.08
64	1.972	108.10	122.99	16.43	11.76	36	88.24	108.33
63	1.976	108.32	123.24	16.46	11.57	37	88.43	108.98
62	1.979	108.55	123.43	16.50	11.39	38	88.61	109.37
61	1.981	108.77	123.55	16.52	11.21	39	88.79	109.70
60	1.983	109.00	123.74	16.54	11.02	40	88.98	110.10
59	1.985	109.22	123.80	16.55	10.84	41	89.16	110.38
58	1.987	109.45	123.93	16.56	10.65	42	89.35	110.83
57	1.989	109.68	124.05	16.58	10.47	43	89.53	111.06
56	1.991	109.90	124.18	16.60	10.29	44	89.71	111.40
55	1.993	110.13	124.30	16.62	10.10	45	89.90	111.78
50	2.001	111.25	124.80	16.68	9.18	50	90.72	113.34
40	2.102	113.50	131.10	17.53	7.35	60	92.65	121.46
30	1.982	115.75	123.62	16.50	8.51	70	94.49	116.81
20	1.949	118.00	121.56	16.25	8.67	80	96.33	117.10
10	1.911	120.25	119.19	15.92	1.84	90	98.16	117.00
0	1.857	122.50	115.83	15.50	0.00	100	100.00	115.83

A P E N D I C E H

DETERMINACION DE LA SOLUBILIDAD DE CLORANILO, PENTACLORONITROBENCENO Y/O HEXACLOROBENCENO EN OLEUM.

DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO.- A un matraz Erlenmeyer de 250 mL, conteniendo un volumen de 100 mL de solvente (oleum o una mezcla de oleum y ácido sulfúrico 1:1 en volumen) con agitación magnética constante y a temperatura conocida se le agrega pequeñas porciones de soluto (cloranilo, hexaclorobenceno o pentacloronitrobenceno) de un frasco previamente tarado; se anota cada vez por diferencia de peso la cantidad añadida de soluto, hasta que transcurridas aproximadamente 2 horas después de la última adición se tenga una solución sobresaturada.

La solubilidad del sólido en cuestión será el peso total añadido (descartándose la última porción) expresada en gramos por 100 mL de solución.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RESULTADOS.- En la tabla 37 se ilustran las solubilidades del cloranilo, hexaclorobenceno y pentacloronitrobenceno a 2 diferentes temperaturas, en el solvente indicado en la misma tabla. Se hace la aclaración de que cada una de las de terminaciones se hizo solamente una vez.

OBSERVACIONES.- En las determinaciones de solubilidad que se efectuaron a 96 °C se mantuvo constante la temperatu-

Exp.	Solvente (100 mL)	Soluto	Temperatura(°C)	Solubilidad (g/100 mL)
1	oleum	cloranilo	34	0.5
2	oleum	cloranilo	96	2.3
3	oleum:H ₂ SO ₄ (1:1)	cloranilo	28	prácticamente insoluble
4	oleum:H ₂ SO ₄ (1:1)	cloranilo	96	0.7
5	oleum	hexa <u>cloro</u> benceno	28	prácticamente insoluble
6	oleum	hexa <u>cloro</u> benceno	96	prácticamente insoluble
7	oleum	pentac <u>loro</u> - nitrobenceno	28	prácticamente insoluble
8	oleum	pentac <u>loro</u> - nitrobenceno	96	0.5

Tabla 37. Solubilidades de cloranilo, hexaclorobenceno y pentacloronitrobenceno en oleum a 2 diferentes temperaturas

ra mediante un baño con agua hirviendo.

Inicialmente el solvente es incoloro, ya sea este oleum o la mezcla de oleum-ácido sulfúrico. El color final de la solución en el experimento 1 fue café rojizo; en el 2, café oscuro; en el 3, amarillo diáfano y en el 4, café rojizo claro; en los demás experimentos la solución se mantuvo incolora.

A P E N D I C E I

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL YODO Y POSIBLES COMPUESTOS QUE SE FORMAN CON ÉL IN SITU.

YODO^{30,75}. - El yodo (I) tiene un peso atómico de 126.9; y valencias 1, 3, 5 y 7 (como excepción está la valencia 4 en IO_2); usualmente monovalente. Está presente como yodo diatómico (I_2) en forma sólida, en solución no iónica y en forma de vapor (excepto a altas temperaturas). No se han encontrado sus isótopos naturales.

El yodo es un sólido blando de color negro azulado; lustre metálico; olor característico; sus vapores son de color violeta y muy corrosivos. Volátil a presión y temperatura ordinaria. Tiene un punto de fusión de 113.5 °C y un punto de ebullición de 184.4 °C. Un gramo se disuelve en 2950 ml de agua, 12.5 ml de alcohol, 4 ml de disulfuro de carbono, 10 ml de benceno, 53 ml de tetracloruro de carbono. Las soluciones acuosas de yoduros inorgánicos son color café o café profundo, dependiendo de la concentración del yodo. Tiene una constante dieléctrica de 10.3. El yodo al igual que los demás halógenos es muy reactivo químicamente, pero menos violento en su acción. El yoduro es menos estable que los otros haluros y por lo tanto puede ser reemplazado por ellos. El yodo puede formar compuestos binarios con todos los otros elementos, exceptuando al azufre selenio y gases nobles. El yodo no reacciona directamente con carbon, nitrógeno u oxígeno y sola

mente a altas temperaturas con platino.

Pequeñas cantidades de yodo tienen un efecto pronunciado en las velocidades de reacción de muchos compuestos orgánicos, incluyendo las halogenaciones, deshidroxilaciones, isomerizaciones y descomposiciones pirolíticas; por consiguiente ha sido utilizado para catalizar reacciones semejantes con resultados positivos.

El yodo es un agente oxidante ligero en solución ácida. Facilmente oxida sulfito a sulfato, tiosulfato a tetratínato, sales estanosas y titaniosas a sales estánicas y titánicas. Por otro lado, las sales férricas, cúpricas y compuestos del vanadio, cromo y manganeso en su más alto estado de valencia son reducidos en solución ácida por el ion yoduro con liberación de yodo.

El yodo mismo puede ser oxidado en solución ácida. El ácido nítrico concentrado y en las más de las soluciones diluidas de cloro, bromo, cloratos, bromatos y permanganatos convierten el yodo a yodato.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



En ácido clorhídrico concentrado el ácido yódico oxida yodo a monocloruro de yodo o al ion ICl_2^- .



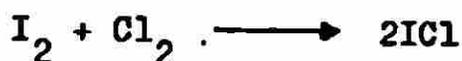
En soluciones neutras o ligeramente alcalinas, el yodo se convierte en agente oxidante algo más fuerte y convierte el arsénico trivalente al estado pentavalente. En soluciones fuertemente alcalinas, el yodo es un poderoso agente oxidante debido a la formación del ion hipoyodito en concordancia con la reacción



cuyas soluciones son agentes yodantes fuertes de compuestos orgánicos, particularmente de compuestos aromáticos.

MONOCLORURO DE YODO^{30,75}.- El ICl sólido existe, en dos formas: estable en agujas rojo-rubí con un punto de fusión de 27.3 °C y metaestable en tabletas café-rojizas con un punto de fusión de 13.9 °C. El líquido es café-rojizo con un punto de ebullición de 100 °C (con descomposición). El ICl es un solvente polar; es soluble en agua, alcohol, eter, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono y ácido acético. Se disuelve sin descomponerse en concentraciones moderadas de ácido clorhídrico para formar una solución conteniendo HICl_2 , pero en concentraciones diluidas se hidroliza a yodo libre, ácido yodhídrico y clorhídrico. Cuando se vaporiza se disocia en gran medida en yodo y cloro.

El ICl se prepara por la reacción directa de yodo con cloro líquido^{76,78} ó con cloro gaseoso sobre yodo sólido.



La exposición a la humedad atmosférica produce una película de pentóxido de yodo en el recipiente de vidrio que lo contiene. El ICl ataca vigorosamente al corcho, hule y piel humana.

Las reacciones de los haluros de yodo con compuestos orgánicos son menos exotérmicas que las de los halógenos más activos, pero los haluros de yodo tienden a iniciar más fácilmente las reacciones debido a su energía de activación baja. Esto es la base para la utilización del yodo como un catalizador de halogenaciones.

TRICLORURO DE YODO^{30,75}. - El ICl_3 se prepara por la adición de polvo fino de yodo a un exceso de cloro líquido⁷⁷; se forma inmediatamente después de añadirse el yodo.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



El ICl_3 se forma en agujas anaranjado-amarillas; entre 64 y 77 °C se descompone completamente en ICl y Cl_2 . Es soluble en benceno, tetracloruro de carbono y en ácido clorhídrico concentrado forma $\text{HICl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pero se hidroliza en soluciones diluidas al igual que el ICl. En general reacciona similarmente al monocloruro de yodo.

A P E N D I C E J

SINTESIS, PROPIEDADES Y REACCIONES DE HEXACLOROBENCENO

En la obra de Suschitzky²⁷ se encuentra un gran número de referencias en que se reportan síntesis, propiedades y reacciones del hexaclorobenceno. Se clasificaron²⁷ las diversas maneras de obtener (sintetizar) hexaclorobenceno según la naturaleza del precursor, de la siguiente manera:

(a) A PARTIR DE BENCENO Y CLOROBENCENOS

El hexaclorobenceno puede sintetizarse a partir de benceno o clorobenceno y cloro en presencia de un catalizador (yodo, cloruro férrico, pentacloruro de antimonio, tricloruro de yodo, entre otros). El ácido clorosulfónico con yodo puede actuar como un agente clorante a relativamente altas temperaturas (140-220 °C), o bien con la combinación de cloro, catalizador y ácido clorosulfónico a temperaturas moderadas.

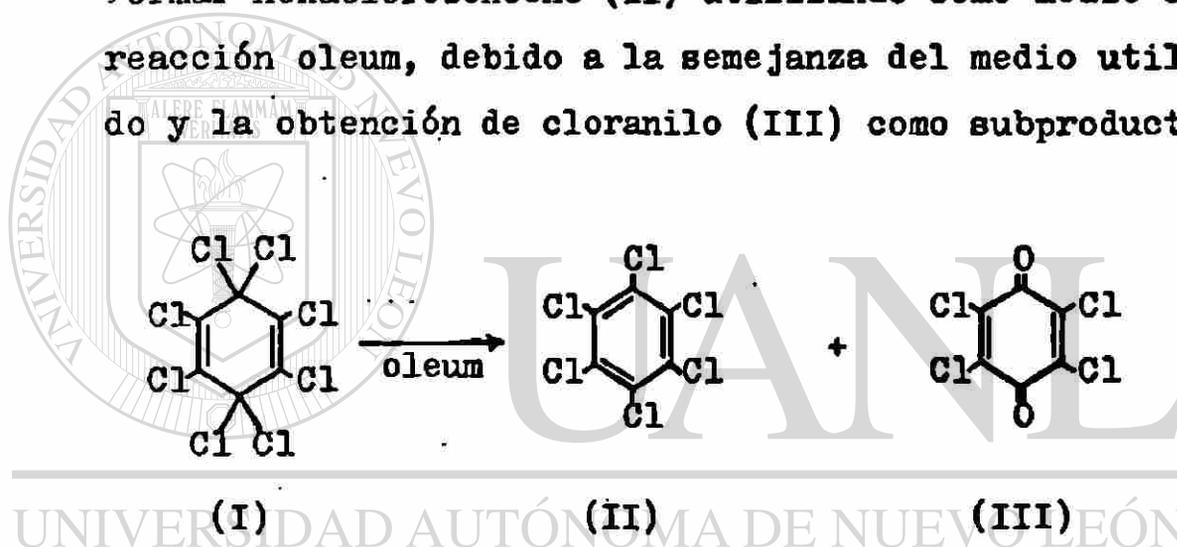
(b) A PARTIR DE OTROS DERIVADOS BENCENICOS SUBSTITUIDOS

El fluorobenceno, fenol, resorcinol, anisol, nitro y cloronitrobenzenos pueden tratarse con cloro un catalizador y comúnmente en ácido clorosulfónico para sintetizar hexaclorobenceno: por ejemplo: la cloración de fluorobenceno con cloro y hierro a 180-200 °C para obtener una mezcla de fluoropentaclorobenceno y hexaclorobenceno (la reacción puede efectuarse a 100 °C con luz U.V.). Otro ejemplo es la conversión a hexaclorobenceno de pentacloro-

fenol, triclorohidroquinona y/o tetraclorohidroquinona por calentamiento (160-250 °C con pentacloruro de fósforo).

(c) A PARTIR DE COMPUESTOS NO AROMATICOS CON ANILLOS DE SEIS CARBONOS.

De entre las síntesis que se mencionan²⁷ resulta de interés la descloración del perclorociclohexa-1,4-dieno, (I), conocido también como clorocarburo de Barral, para formar hexaclorobenceno (II) utilizando como medio de reacción oleum, debido a la semejanza del medio utilizado y la obtención de cloranilo (III) como subproducto.

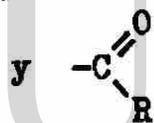


Calentando (180-200 °C) con pentacloruro de fósforo la tricloro-p-benzoquinona, cloranilo o ácido cloranílico también es posible obtener hexaclorobenceno. La conversión de cloranilo a hexaclorobenceno también puede efectuarse con cloro en la presencia de yodo a 350 °C o con cloruro férrico a 155-175 °C⁵. Si el cloranilo se calienta²⁷ con pentacloruro de fósforo entre 135-140 °C se obtiene el clorocarburo de Barral (I) y fosfato de pentaclorofenilo en lugar de hexaclorobenceno.

(a) CLORURACION DE ALQUILBENCENOS

Los alquilbencenos son particularmente sensitivos a la cloruración cuando se someten a cloración exhaustiva; por ejemplo se ha encontrado²⁷ que con cloro y luz U.V. se convierte fácilmente y con buen rendimiento perclorotolueno y percloro-p-xileno a hexaclorobenceno. La cloración con cloro, cloruro férrico y/o fierro de etilbenceno, isopropilbenceno y 1,4-dibutilbenceno produce hexaclorobenceno.

Otras rutas no menos interesantes que las mencionadas anteriormente son²⁷: (e) CLORURACION DE HIDROCARBUROS POLICICLICOS AROMATICOS FUNDIDOS; (f) CLORURACION DE DERIVADOS DEL BENCENO QUE CONTIENEN GRUPOS



; (g) CLORURACION DE OTROS

COMPUESTOS, por ejemplo difenilmetano (anéndice K), benmidina y algunos compuestos alifáticos; (h) TERMOLISIS DE COMPUESTOS ALIFATICOS CLORADOS; (i) TERMO_LISIS Y FOTO_LISIS DE COMPUESTOS DE BENCENO PERCLORADOS.

Existe un gran número de referencias generales donde se reportan las propiedades físicas y químicas del hexaclorobenceno. Las principales propiedades químicas del hexaclorobenceno, embezando por su estabilidad pueden ser descritas así:

(1) ESTABILIDAD

El hexaclorobenceno es estable a temperaturas de alrededor de 500 °C; sus vapores pueden someterse a temperaturas al rojo vivo y solo se produce una ligera descomposición. Se ha reportado que el hexaclorobenceno es inerta en ácido clorhídrico concentrado, en soluciones de permanganato de potasio en ebullición, ácido nítrico en ebullición, ácido sulfúrico concentrado, cloro al rojo vivo o en la luz del sol, bromo y luz solar, en álcalis calientes, ya sea en solución o como sólido. Sin embargo, reacciona hirviéndolo en ácido nítrico fumante y bajo ciertas circunstancias lo atacan las bases.

(2) FLUORACION

Se ha encontrado que el flúor reacciona explosivamente con hexaclorobenceno, dando una mezcla de compuestos fluoroclorados con liberación de cloro y calor.

(3) CLORACION

La cloración de hexaclorobenceno con cloro líquido y luz solar se ha reportado que transcurre muy lentamente.

(4) OXIDACION

En general la oxidación de compuestos cloroaromáticos es un proceso arduo. Sin embargo, el hexaclorobenceno es atacado fácilmente por ácido nítrico fumante en ebullición o sus mezclas con ácido sulfúrico concentrado, calentando a 90 °C durante 8 horas (produciéndose clorano con un rendimiento de 21.6 %)⁵.

(5) REDUCCION

La reducción de hexaclorobenceno con ácido yodhídrico es posible a altas temperaturas. Se puede desclorar el hexaclorobenceno por ejemplo con litio, sodio, amalgama de sodio o potasio para producir materiales carbonaceos.

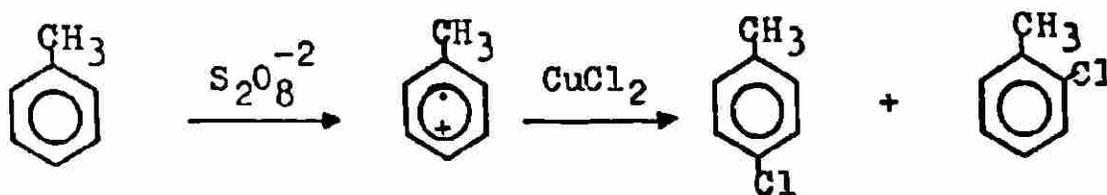
(6) METALACION

Como ejemplo está la metalación con magnesio, utilizando tetrahidrofurano como solvente. Se ha reportado por otra parte que el hexaclorobenceno permanece sin cambio en presencia de haluros de alquilmagnesio y eter etílico en ebullición.

Se recomienda consultar la obra de Suschitzky para obtener las referencias originales de las síntesis y reacciones aquí mencionadas, además de muchas otras más.

A. POSIBLES ANTECEDENTES DE LA OXIDACION DE
HEXACIOROBENCENO A CIORANILIO.

Una categoría de reacciones recientemente introducida⁷⁹ es la "sustitución oxidativa": comprende las reacciones entre una molécula aromática y un nucleófilo para dar un producto de sustitución, un protón y dos electrones (ó su equivalente). La molécula aromática es oxidada inicialmente formando un radical catiónico, el cual es atrapado y convertido en producto; un ejemplo podría ser la reacción de alquilbencenos con cloruro cúprico e ion peroxidisulfato:

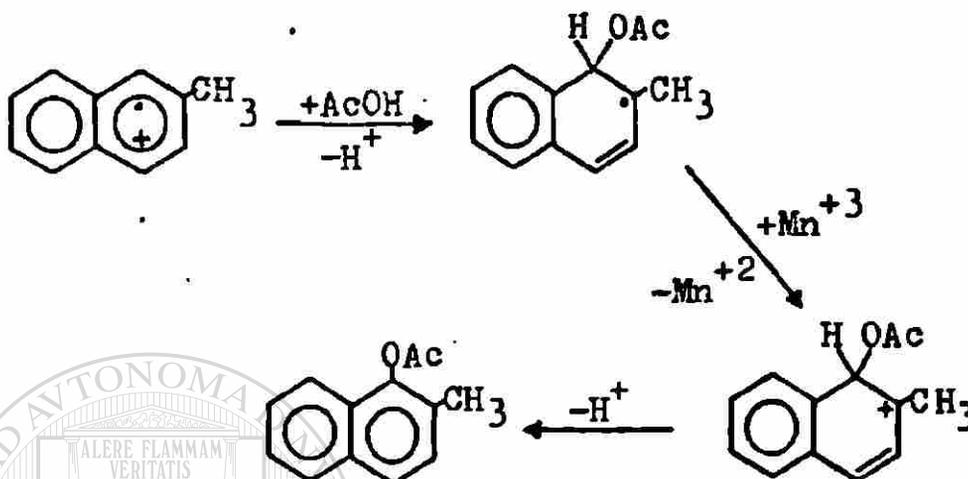


En ausencia de la sal de cobre la reacción sigue un curso totalmente diferente, generándose radicales bencílicos. La formación de cationes bencílicos a partir de radicales catiónicos del tipo ArCH_3^+ parece estar bien establecida⁸⁰; así, el ion Mn^{+3} es capaz de oxidar derivados del tolueno (p-metoxitolueno, por ejemplo) en solución acética según la secuencia:



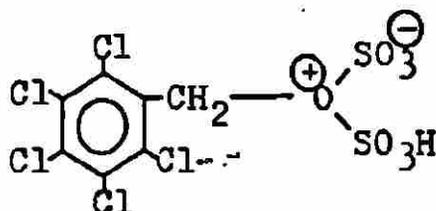
Se encontró que la velocidad de oxidación dependía del potencial de ionización del sustrato, lo cual está de acuerdo con un mecanismo que involucra transferencia de electrones, y este mecanismo opera solamente⁸⁰ cuando el sustrato aromático posee un potencial de ionización inferior a 8 eV. En el caso del 2-metilnaftaleno⁸⁰, el radical catiónico respectivo puede reaccionar expulsando

un protón y formando un radical tiro bencílico o bien puede ser atrapado por una molécula de solvente:



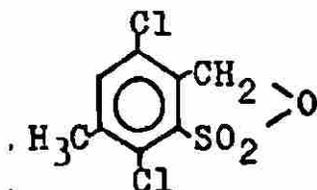
También se sabe que otros iones metálicos tales como Co⁺³ y Ce⁺⁴ pueden oxidar substratos aromáticos por transferencia de un electrón (mecanismo "SET").

Precisamente la formación del radical pentaclorobencilo a partir de un radical catiónico fue postulada por V. Mark y colaboradores⁸¹ como un posible mecanismo de la reacción entre 2,3,4,5,6-pentaclorotolueno y trióxido de azufre para formar:



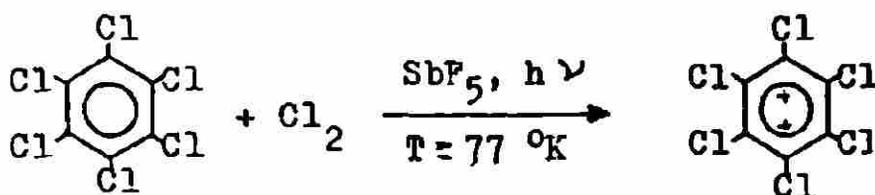
El mismo tipo de intermediarios (es decir, un radical ca-

tiónico y un radical bencílico) podrían explicar la obtención de la sultona



a partir de 2,5-dicloro-p-xileno y ácido sulfúrico fumante (20 % SO_3) después de 14 horas a 65-70 °C en la obscuridad⁸², es decir, en las condiciones generalmente empleadas para llevar a cabo la reacción de Jacobsen. Dichas condiciones son justamente las adecuadas para promover la formación de radicales catiónicos a partir de substratos aromáticos^{83,84,85} y Bohlmann⁸⁶ ha postulado que el mecanismo de la transformación de ácido durensulfónico en ácido prehnitensulfónico en las condiciones de la reacción de Jacobsen involucra una reacción en cadena con participación de radicales catiónicos; dicha reacción presenta un período de inducción y es notablemente acelerada por peroxidisulfato de sodio.

Otro antecedente importante lo constituye la formación del dicatión derivado del hexaclorobenceno (vía un radical catiónico) a partir de hexaclorobenceno y cloro en presencia de pentafluoruro de antimonio⁴⁹:

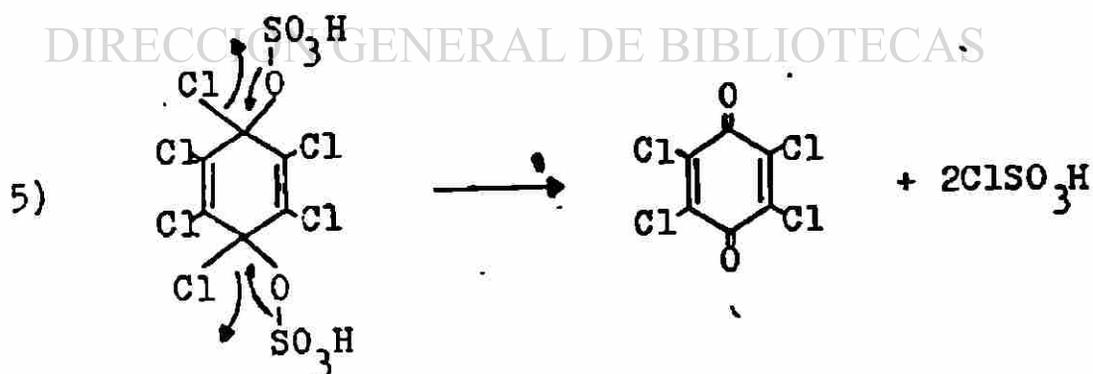


Wasserman y colaboradores⁴⁹ reportan sus observaciones en 1974 y otros investigadores las han confirmado posteriormente.

Finalmente, Ebersson y colaboradores⁸⁷ postularon, al iniciarse la década de los años ochenta, el mecanismo $S_{\text{ON}}2$ para explicar la conversión de derivados fluorados y clorados del benceno en productos que formalmente corresponden a sustituciones nucleófilas pero en condiciones oxidantes. Según este mecanismo, el sustrato es oxidado a un radical catiónico (típicamente por un ánodo ó un ion metálico), el cual es atacado en ipso por un nucleófilo. En seguida, el grupo nucleófilo es expulsado como una especie cuyo nivel de oxidación es idéntico al del nucleófilo, generándose el radical catiónico derivado del producto; en la última etapa de propagación este radical catiónico acepta un electron de una molécula del sustrato.

B. MECANISMO DE LA OXIDACION DE HEXACLOROBENCENO A CLORANILO POR CLORO EN ACIDO SULFURICO FUMANTE.

1) Generación de radicales catiónicos $I^{\cdot+}$ por la reacción global



A P E N D I C E K

REACCION DE CLORACION DEL DIFENILMETANO

El difenilmetano (aditivo No. 7, sección 4.7.2) se seleccionó como aditivo con el cual se obtenía un incremento de la producción de hexaclorobenceno cuando no se tenía un buen control del flujo de cloro y volvió a obtenerse un resultado similar en los experimentos 22 y 23 (sección 4.7.3).

El incremento del contenido de hexaclorobenceno pudo ser debido a: 1).- La formación de hexaclorobenceno²⁷ o algún otro compuesto orgánico con el mismo tiempo de retención, a partir del difenilmetano; ó 2).- La catálisis positiva de la reacción de clorodesnitración por el difenilmetano.

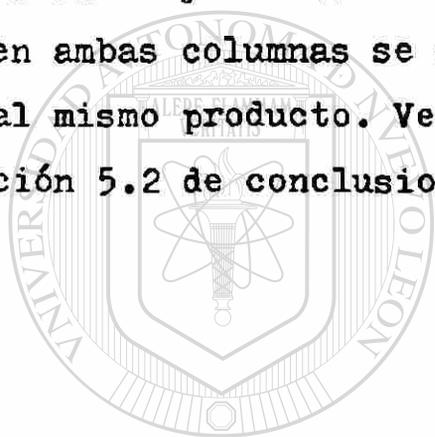
Para investigar el punto 1) se hicieron reaccionar 5 g de difenilmetano con 0.1 g de I₂ en 150 mL de ácido clorosulfónico a una temperatura de 60 °C y con un suministro de cloro a la mezcla de reacción de 0.37 g/min, durante 3 horas. Se recuperaron 18 g de sólido seco color café claro. El análisis cromatográfico de una muestra de sólido recuperado dió un 73.3 % de area (no se da en unidades en % en peso puesto que se desconocen las impurezas e identidad del mismo y por lo tanto no se puede aplicar el método de normalización) del componente que tiene un tiempo de retención similar al del hexaclorobenceno.

A una parte del sólido recuperado se le purificó con benceno-etanol, tal y como se purifica el hexaclorobenceno³³. Con una recristalización se obtuvieron unas agujas color blan

co, mezcladas con otras café claro; funden entre 213 y 219 °C, la bibliografía²⁹ da un valor de 231 °C para el hexaclorobenceno, como su punto de fusión.

A fin de comprobar que el hexaclorobenceno y el sólido purificado eran idénticos se utilizó el método de coincidencia³⁸ en dos columnas: una polar, de carbowax 20 M y otra no polar, de DC-200.

Como los tiempos de retención para el hexaclorobenceno estándar y el otro componente fueron iguales y coincidieron en ambas columnas se deduce que ambos sólidos corresponden al mismo producto. Vease también el último párrafo de la sección 5.2 de conclusiones (página 153).



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

