TABLA No. 6

EXP	CONCENTRACION DE SR (% P/P) PCNB	HCB	OBSERVACIONES
26	87.7	12.3	SE AUMENTO A 250 rpm LA VELOCIDAD DE AGITACION.
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 AGREGO Cl_2
30	82.3	17.7	SE USO 1 g DE PCNB

Tabla No. 6.- Datos sobre los experimentos efectuados con algunas variaciones en las condiciones de reacción. Sistema PCNB - Cl_2 - $ClSO_3H$ - I_2

TABLA No. 7

EXP	TR (°C)	t (hr)	CONCENTRACION EN MOL/L PCNB	HCB
31	50	0	0.3362	0.0023
		1	0.33166	0.00684
		2	0.32636	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 No. 7.- Datos para el estudio cinético de la reacción de clorodesnitración de PCNB. Sistema PCNB - Cl_2 - $ClSO_3H$ - I_2.

TABLA No. 8

EXP	CATALIZADOR (g)	t (hr)	T.R (°c)	COMPOSICION EN % P/P TCNB1	TCNB2	HCB	PCNB
1	0.0	6	60	0.0	0.0	0.0	0.0
2	.05I_2	4	60	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	0.20I_2	2	60	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				10.05	89.94
		7				13.05	86.95
		8				15.32	84.68
4	0.20I_2	1.5	60	21.93	15.7	0.33	62.04
		2.0	60	2.11	2.12	2.03	93.74
		2.5	60	0.31	0.44	3.82	95.43
		3.0	60	0.29	0.15	5.44	93.11
		3-5	110	0.02	0.05	45.52	54.41

Tabla 8.- Datos selectos de cuatro corridas cinéticas: Sistema nitrobenceno-cloro-acido clorosulfónico-yodo.

NOTA: TCNB1 = 2,3,5,6-tetracloronitrobenceno;
TCNB2 = 2,3,4,5-tetracloronitrobenceno

6.4.). CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN OLEUM.

En cada experimento se utilizó un volumen de 300 mL de óleum conteniendo 20 % de trióxido de azufre libre, con excepción de los experimentos 15 y 16 que se efectuaron en una mezcla de óleum y ácido sulfúrico concentrado 1:1 y 2:1 en volumen, respectivamente. La temperatura de reacción. TR, el tiempo de cloración t, y la naturaleza y cantidad de catalizador están indicados en la tabla No. 9, así como el resultado del análisis del sólido seco recuperado, SR, en % en peso; además se presentan el porcentaje de recuperación de PCNB (RP), el rendimiento de cloranilo, RC y el rendimiento de HCB (RH).

Con óleum no se forman natas de pentacloronitrobenceno en la superficie de la mezcla de reacción, como cuando se trabajó en ácido sulfúrico o ácido fosfórico (sección 6.2), pero el sólido tampoco se disuelve en óleum como lo hace en tetracloruro de carbono; más bien se forma una suspensión de sólido en oleum, que precipita en cuanto deja de aplicársele 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 obscuro. Despues se desarrolla un color café obscuro que conforme transcurre el tiempo continúa obscureciéndose 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 formacion casi inmediata de una nata amarillenta cuando el color de la mezcla de reacción se torno café; la nata se fue deshaciendo lentamente hasta desaparecer por completo en el transcurso de la primer hora de cloración.

A temperaturas mayores de 90°C se obtiene un condensado color violeta en la superficie libre del reactor, es decir, en las paredes del mismo por encima de la mezcla de reacción.

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

TABLA No. 9

EXP	TR (°C)	t (hr)	SR (g)	CATALIZADOR (g)	COMPOSICION DE SR EN % P/P PCNB	HCB	CLORANILO	RP (%)	RH (%)	RC (%)
1	90	3	---	0.2 I_2	----	---	----	---	---	---
2	60	3	19.7	0.2 I_2	98.95	0.81	0.22	98.5	~0	0.26
3	60	3	20.5	0.2 $SbCl_3$	99.25	0.71	0.04	~100	~0	~0
4	110	4	19.1	----	90.4	0.4	9.2	97	~0	10.6
5	90	3	19.6	0.2 I_2	74.2	0.42	25.38	~100	~0	30
6	100	3	18.5	0.2 I_2	38.9	0.23	60.84	~100	~0	68
7	110	3	11.1	0.2 I_2	0.05	---	99.95	66.4	~0	67
8	80	5	18.1	0.6 $SbCl_3$	99.05	0.57	0.2	90.3	~0	0.2
9	100	3	16.1	0.18 $SbCl_3$	99.5	0.5	----	80.4	~0	---
10	110	3	12.9	0.2 I_2	1.9	---	98.1	77	~0	76
11	120	4	11.7	0.2 I_2	.74	0.16	99.0	70	~0	70
12	140	2	2.8	0.2 I_2	0.5	1.3	98.2	15	~0	16.5
13	40-138	11min	18.6	0.2 I_2	24.9	56.7	18.4	98.4	54.4	20.6
14	110	8min	19.0	0.2 I_2	12.2	70.0	17.8	~100	69	20
15*	110	3	18.4	0.2 I_2	99.5	0.50	----	~92	~0	---
16**	110	3	14.1	0.2 I_2	37.0	1.2	61.8	79	~0	62
17	110	3	12.6	0.2 I_2	2.9	---	97.1	76	~0	73
18	110	3	10.6	0.2 I_2	---	---	100.0	63	~0	64

Tabla No. 9.- Cloración de pentacloronitrobenceno en óleum. Condiciones de reacción y resultados

* Se empleó óleum-ácido sulfúrico 1:1 (v/v)

** Se empleó óleum-ácido sulfúrico 2:1 (v/v)

NOTA: SR = Sólido recuperado (seco); RP = Porcentaje de recuperación de PCNB; RH = Rendimiento de HCB (%); RC = Rendimiento de cloranilo (%).

6.4.1.). Identificación del cloranilo.

El sólido de color amarillo obtenido en el experimento 1 se aisló y purificó por doble recristalización en acetona, obteniéndose laminillas de color amarillo-dorado, pf 286-287 °C en tubo sellado. (la bibliografía [66,67] señala un punto de fusión de 290 °C para el cloranilo). A las laminillas amarillo-doradas se les determinó su espectro de absorción en el infrarrojo despues de haber obtenido una placa transparente por prensado con bromuro de potasio; dicho espectro y el que aparece en el Catálogo Sadtler [68] son idénticos.

6.5.). CLORACION DE HEXACLOROBENCENO EN OLEUM

En cada experimento se cargó el reactor con 300 mL de óleum y 0.2 g. de yodo; en los dos primeros experimentos se usaron 10 g. (0.035 mol) de HCB como substrato y en el tercero sólo 3.5 g. (0.0123 mol), La temperatura de reacción fue de 110 °C, la velocidad de agitación de 150 rpm y la velocidad de flujo de cloro fué la correspondiente a 120 burbujas por minuto en la unidad colectora.

En la tabla 10 se registran el tiempo de cloración, gramos de sólido recuperado y composición del mismo en porcentaje en peso, asi como el porciento de rendimiento de cloranilo RC y porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno, RH para cada experimento.

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 pentacloronitrobenceno (seccion 6.4). 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 pentacloronitrobenceno 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 transcurre el tiempo la mezcla va obscureciéndose hasta alcanzar un color casi negro (azul verdoso obscuro), pero sin pasar por el color morado; además en este experimento tampoco se formó el condensado color

TABLA No. 10

EXP	t (hr)	SR (g)	COMPOSICION DE SR % P/P HCB	CLORANILO	RH (%)	RC (%)
1	1	7.8	1.9	98.1	90.1	88.62
2	2	6.2	0.07	99.93	71.78	71.73
3*	0	3.6	100.0	0.0	100.0	0.0

Tabla No. 10 Datos sobre la oxidación de hexaclorobenceno en oleum
* Se calentó a 110°C durante 3 horas sin suministrar cloro.

NOTA: t (hr) = Tiempo de cloración
SR = Sólido recuperado (seco)
RH (%) = Porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno
RC (%) = Porcentaje de rendimiento de cloranilo.

violeta en la superficie libre del reactor y/o condensador.

6.6.). ESTEQUIOMETRIA DE LA DESCLORACION OXIDATIVA DE HEXACLOROBENCENO EN OLEUM

La determinación[59] de "cloro total" y "cloro activo" por triplicado en el contenido del primer matraz-trampa (sección 5.6) arrojó los siguientes resultados:

Concentración de NaCl = 0.26 mol/L

Concentración de NaOCl = 0.28 mol/L

En el caso del tercer matraz-trampa se obtuvo:

Concentración de NaCl = 0.147 mol/L

Concentración de NaOCl = 0.151 mol/L

En ese experimento se obtuvieron 0.122 moles de cloranilo y se encontró que estaban presentes un total de 0.24 moles de ion cloruro en la solución acuosa obtenida después de hidrolizar (seccion 5.7) la mezcla de reacción.

6.7.). CLORACIÓN DE PENTACLOROFENOL EN OLEUM

Se obtuvo cloranilo con un rendimiento de 94.65 % y una pureza de 97 %.

La mezcla de reacción es negra inicialmente; al empezar la adición de cloro se torna café oscuro y así permanece durante 2-2 1/2 horas para cambiar, finalmente, a negro.

TABLA No. 10

EXP	t (hr)	SR (g)	COMPOSICION DE SR % P/P HCB	CLORANILO	RH (%)	RC (%)
1	1	7.8	1.9	98.1	90.1	88.62
2	2	6.2	0.07	99.93	71.78	71.73
3*	0	3.5	100.0	0.0	100.0	0.0

Tabla No. 10 Datos sobre la oxidación de hexaclorobenceno en oleum
* Se calentó a 110 °C durante 3 horas sin suministrar cloro.

NOTA: t (hr) = Tiempo de cloración
SR = Sólido recuperado (seco)
RH (%) = Porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno
RC (%) = Porcentaje de rendimiento de cloranilo.