

## Tesis de Posgrado

# Estudio de la acción del etileno y acetileno sobre el yoduro y cloruro de cianógeno

Pardo, Luis L.

1944

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Pardo, Luis L.. (1944). Estudio de la acción del etileno y acetileno sobre el yoduro y cloruro de cianógeno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0374\\_Pardo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0374_Pardo.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Pardo, Luis L.. "Estudio de la acción del etileno y acetileno sobre el yoduro y cloruro de cianógeno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0374\\_Pardo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0374_Pardo.pdf)

# ESTUDIO DE LA ACCION

DEL

FOEN-BA

# ETILENO Y ACETILENO

sobre el

*Tesis: 374*

# TODURO Y CLORURO DE CIANOGENO

*Luis R. Pardo*

# FOFNA

En este trabajo nos propusimos estudiar la acción del  $\text{ClCN}$  y  $\text{ICN}$  sobre el etileno y el acetileno y determinar los posibles productos de adición o condensación formados:

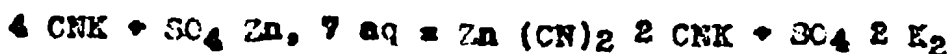
Se realizaron los siguientes ensayos:

Etileno	$\text{ICN}$	A presión en un balón con válvula Hg.
		Alcanfor
		$\text{Cl}_3\text{Sb}$
	$\text{ClCN}$	Tubo de Carius
		$\text{Cl}_4\text{Sn}$
		Luz solar
Acetileno	$\text{ICN}$	Arco voltaico
		Tubo a $330^\circ$
		Tubo a $330^\circ$ con vidrio molido
	$\text{ClCN}$	" " $330^\circ$ Con alúmina
		$\text{Cl}_3\text{Sb}$
		Alcanfor
$\text{ICN}$	Carius	
	$\text{Cl}_3\text{Sb}$	
	Alcanfor	
$\text{ClCN}$	$\text{Cl}_3\text{Al}$	
	Alcanfor	
	Tubo a $150^\circ$ con $\text{Cl}_3\text{Al}$	
		$\text{Cl}_3\text{Sb}$

# FOFNA

## PREPARACION DEL CLCN

Se prepara por el método de Held (1) modificado por Zappi (2) porque éste ha comprobado que los resultados son buenos solamente cuando se emplean las substancias en las proporciones correspondientes a esta ecuación:



En una sol. de 40 g. CNK en 400 cm<sup>3</sup>. de agua se vierte otra de 44 g. SO<sub>4</sub>Zn.7aq en 400 cm<sup>3</sup>. de agua y por el líquido turbio que resulta se hace pasar lentamente cloro gaseoso hasta que todo el ppdo. se haya disuelto manteniendo el líquido alrededor de 0°. El pequeño exceso de Cl que pudiera haber es eliminado añadiendo unos cm<sup>3</sup>. de solución de CNK al 10 %, hasta que la coloración amarilla desaparezca.

Entonces el líquido se calienta en baño maría y el cloruro de cianógeno comienza a desprenderse. El gas es recogido haciéndolo burbujear en otro matraz que contiene una suspensión de 0 Zn g y CO<sub>3</sub>Ca g 5 en 500 m<sup>3</sup>. de agua fría a 0°, donde el cloruro se disuelve nuevamente y se purifica neutralizándose los ácidos clorhídrico y cianhídrico que pudiera contener. Después de 12 horas de contacto, se calienta esta solución y se desprende el cloruro de cianógeno que se condensa en un tubo especial sumergido en una mezcla refrigerante a -10°, después de hacerle atravesar una serie de tubos de Cl<sub>2</sub> Ca a fin de secarlo.-

1) Bull. Soc. Chim. de Francia (3) t. 17; P.290.

2) Anales de la Asociación Química Argentina - T. XVIII n° 95-96  
pág. 5.-

# FEN-BA.

## PROPIEDADES DEL CLCN

Es un gas incoloro de olor agudo que excita la mucosa. Enfriado se condensa y se puede solidificar; funde a  $-5^{\circ}$  y hierve a  $12^{\circ}$ .

Con el amoníaco forma cloruro de amonio y cianamida. Es soluble en el agua, éter y menos en alcohol.

Con el tiempo tiende a transformarse en tridoruro de cianógeno.

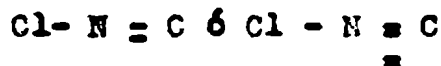
En presencia de soluciones alcalinas de cloruro alcalino y cianato potásico.



El hidrato de hidrazina en solución alcohólica con el cloruro de cianógeno da la trihidrazida.

$(\text{CN})_3 (\text{NH} \cdot \text{NH}_2)_3$  que puede transformarse en triazida  $\text{C}_3\text{N}_{12}$  (1)

Las medidas de refracción y de dispersión molecular de soluciones de halogenuros de cianógeno, indican como más probable una constitución isonitrílica del cloruro de cianógeno (2)



1) Fenger - Y. pr., 1907, t. LXXV, pág. 103.

2-3) Sappi - Anales de la Asociación Química Argentina T. XVIII n° 95,96, pág. 5.

(3) El ClCN en soluciones acuosas, alcohólicas, en éter o cloroformo actúa rápidamente y precipita en forma cuantitativa todo su cloro como ClAg.

PREPARACION DEL ICN

El yoduro de cianógeno se preparó según la reacción de Liebig



añadiendo a una solución de g 23 CNK en 80 cc. de agua, colocada en una bola decantación, g 100 de Iodo pulverizado, en porciones de g 5, agitando y esperando para agregar otra porción, hasta que todo el iodo añadido con anterioridad se haya disuelto.

Al llegar a los 80 g. de iodo se forma un ppdo. blanco que aumenta al llegar a los 100 g hasta formar una papilla blanca, se deja enfriar y se extrae sucesivamente con 100, 80 y 60 de éter sulfúrico.

El yoduro de cianógeno pasa al éter y la solución etérea se evapora en el vacío, sin calentar, hasta que el residuo aparezca como un magma cristalino, se añade lentamente la cantidad de alcohol de 96 ° exactamente necesaria para obtener una solución casi saturada, la cual es filtrada y adicionada de agua hasta que se produzca un principio de enturbiamiento. Veinte y cuatro horas más tarde se obtienen hermosos cristales, blanco -sedosos de yoduro de cianógeno. Estos cristales son recogidos sobre un Buchner, lavados con agua y dejados secar sobre Cl<sub>2</sub> Ca.; para obtener un producto completamente blanco es necesario eliminar todo contacto, así sea de los vapores, del yoduro de cianógeno con partes de hierro.

Finalmente el producto seco es esublimado, obteniéndose así en agujas blancas finísimas, muy volátiles.

PROPIEDADES DEL ICN

El ICN cristaliza en agujas blancas cuyo P.F. es de 149° (en tubo cerrado).

El ICN se descompone en frío con el  $30\% \text{H}_2$  concentrado poniendo en libertad el iodo.

Por acción del I, sobre el CNK en solución acuosa se obtiene el compuesto IK,  $4 \text{CHI} + 4 \text{H}_2\text{O}$  en largas agujas incoloras, prismáticas, fusibles a 90° (1).

Respecto a los reductores se comporta como el I; con el ácido sulfúrico, el cloruro estannoso, el estaño y el ácido clorhídrico, el ácido arsenioso, el ácido sulfocianico, la hidroxilamina, la fenilhidrazina da inmediatamente un depósito de I.

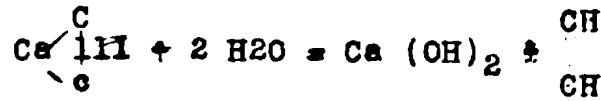
Los estudios realizados por Hapfi indican una constitución nitrílica para el ioduro de cianógeno.



En la reacción de cianuros con la mezcla ferroso-ferrica se observa formación abundante de azul de Prusia.

PREPARACION DEL ACETILENO

Se preparó haciendo reaccionar  $C_2Ca$  y agua produciéndose acetileno y hidróxido de cal. La reacción es:



La reacción del agua sobre el carburo de calcio es violenta y tan fuertemente exotérmica que si se emplea una cantidad limitada de agua al carburo puede llegar hasta calentarse al rojo, con gran peligro de explosión del acetileno.

Por eso en los aparatos industriales se prepara el gas vertiendo lentamente el carburo en un gran exceso de agua (10 litros por cada K de carburo a emplearse) para que su masa absorba el calor producido y el acetileno se desprenda frío.

1 K de carburo de calcio puro da 348 lt. de acetileno a 0° y 760 mm. de presión.

El gas industrial tiene olor desagradable y es muy tóxico debido a que contiene hidrógeno fosforado, siliciado y ácido sulfhídrico, provenientes de la descomposición de los fosfuros, siliciuros y sulfuros de calcio formados a partir de fosfatos, silicatos, y sulfato presentes como impurezas en la piedra de cal.

Se purifica haciéndolo pasar sobre mezclas de  $Cl_2Ca$  y de cromato de sodio.

Por su sencillez y facilidad de manejo se usó para la obtención del acetileno el siguiente aparato:





### PROPIEDADES DEL ACETILENO

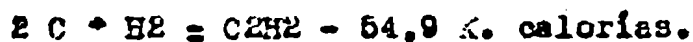
Es un gas incoloro con olor ligeramente etéreo.

Es soluble en un volumen de agua, algo más en alcohol y benceno y bien soluble en acetona sobre todo bajo presión: 1 lt. de acetona disuelve 25 lt. de acetileno a la presión ordinaria y 300 lt. a 12 atmósferas.

Se liquida a 0° y 26 atmósferas; funde, sublimando, a -82°. En estado líquido es muy peligroso de manejar, porque basta un choque de la botella que lo contiene para que se descomponga, con explosión. En cambio disuelto en acetona y bajo presión puede manejarse casi sin peligro.

Es un compuesto inestable y se descompone explosivamente en sus elementos bajo la acción de la chispa eléctrica.

El acetileno es un compuesto fuertemente endotérmico. La formación de una molécula a partir de sus elementos absorbe 54,9 K. calorías.



Este alto valor negativo del calor de formación explica la explosividad del acetileno, pues la reacción anterior tiende a invertirse para pasar a un estado de menor energía y más estable. La inestabilidad del acetileno es atribuida a la tensión interna provocada por la triple ligadura que contiene. Sin embargo esa explicación presenta algunas contradicciones con la experiencia, pues en tanto ciertos acetiluros metálicos como ser los de plata o cobre son extraordinariamente inestables y estallan al menor choque, los acetiluros de los metales alcalinos o alcalinos-terreos (sodio, calcio, etc.) son insensibles al choque.

PREPARACION DEL ETILENO

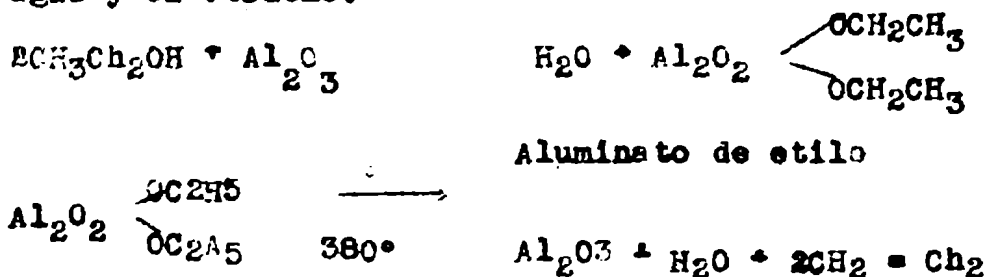
El método generalmente utilizado es la deshidratación del alcohol etílico -el procedimiento ordinario es usar como deshidrante  $SO_4H_2$  - en vez de éste se puede emplear el ácido ortofosfórico ( $d = 1,75$ ) con la ventaja de que el  $C_2H_4$  sale libre de anhídrido carbónico y sulfuroso.

El otro procedimiento es el catalítico - varios son los cuerpos que se han empleado con éxito en esta operación ej: fósforo rojo de  $180^\circ$  a  $240^\circ$ ; yeso  $420^\circ$ ; caolin  $600^\circ$  silicato de aluminio o sulfato a  $340^\circ$ ; alúmina  $380^\circ$ , etc.

La reacción consiste en hacer pasar vapores de alcohol sobre los catalizadores antes nombrados.

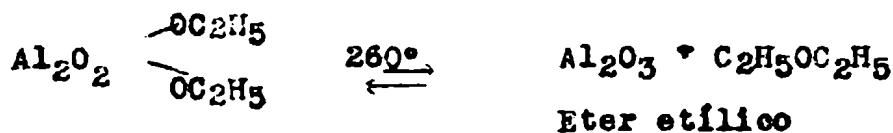
La alúmina es el catalizador más conveniente, sobre todo preparada por descomposición del nitrato de aluminio con amoniaco, lavando y secando el precipitado a  $300^\circ$ .

Según Sabatier y Mailhe se produce un aluminato de alcohol que a temperatura de  $380^\circ$  volvería a dar el óxido de aluminio ganando agua y el etileno.

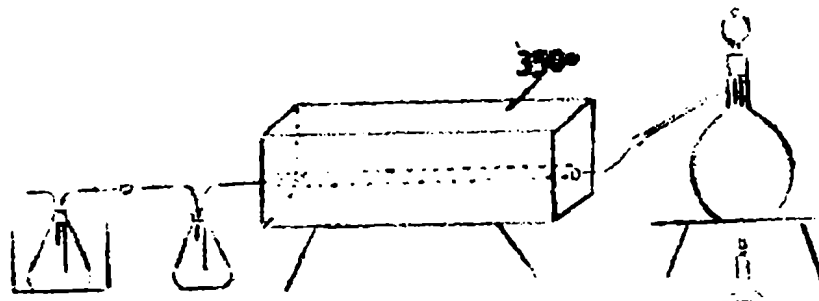


Si la temperatura es más baja, mas o menos a  $260^\circ$ , se produce en gran cantidad el éter etílico.

Esta reacción es reversible pues el éter actúa sobre la alúmina originando de nuevo el aluminato de etilo.



Nosotros hemos usado como catalizador Alúmina obtenida por



deshidratación del  $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . La deshidratación es total a  $340^\circ\text{C}$ . El  $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2$  se descompone a  $605^\circ\text{C}$ . La temperatura que indica la deshidratación total de  $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  es también la temperatura a la cual hemos de trabajar para deshidratar el alcohol, es decir a  $340^\circ\text{C}$ .

Puesto en marcha el aparato y una vez alcanzada la temperatura deseada  $340^\circ\text{C}$  en el horno se calienta el balón de destilación que contiene el alcohol, comenzando a producirse etileno, que se hace pasar por el aparato hasta que esté purgado de aire, luego de lo cual se recoge.

Se puede ensayar el etileno haciendo burbujear el gas desprendido en una solución de  $\text{Vn O}_4\text{K}$  y  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ : oxidante: que en presencia de dobles ligaduras como por ejemplo en nuestro caso  $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$  se decolora. Por otra parte el oxígeno rompe la cadena  $\text{C}=\text{C}$  dando como producto final: ácido oxálico.

### PROPIEDADES DEL ETILENO

Es un gas incoloro, de olor ligeramente etéreo y sabor dulce. Arde con llama numinosa. Tiene propiedades anestésicas.

En el agua es poco soluble. En alcohol y éter se disuelve algo mejor. Con el aire y el oxígeno forma mezclas explosivas.

Ha llegado a ser una sustancia fácilmente asequible en la industria.

Sirve para la fabricación de alcohol etílico, así como tiene interés industrial la posibilidad de transformarlo en metanal, por combustión incompleta con una cantidad de aire a 585 %:

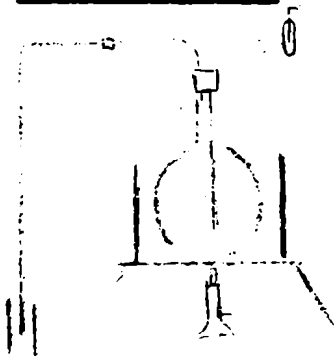


Se utiliza para la maduración de las frutas verdes.

P.F. - 169%; P.E. - 102.7%. Temperatura crítica - 13%.

EXPERIENCIA Nº 1

ICN y ETILENO



En el balón se colocaron 6 g de ICN.

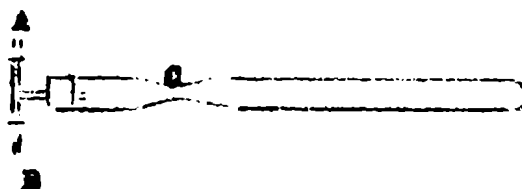
Previamente sin colocar la válvula se hizo pasar etileno del gasógeno hasta estar purgado el aparato.

Una vez hecho esto se colocó la válvula de Hg haciendo entrar etileno hasta que el cuenta gotas no indicase más paso de gas. esto provocaba un pequeño desnivel en la válvula. Se cerró la llave D.

Se dejó a la temperatura ambiente durante 6 horas y luego se calentó otras tantas a 80°, no observándose ninguna variación.

EXPERIENCIA Nº 2

ICN y  $C_2H_4$



En el interior del tubo se colocaron 2 g. de ICN. Se tapó con un tapón atravesado por un tubo en T con doble llave; uno de los extremos (A) se conectó al gasógeno y el otro (B) a la trompeta.

Se hizo el vacío en el tubo y luego se pasó etileno hasta que el cuenta gotas no acusó paso de gas. Se repitió esta operación durante 6 veces y luego se cerró la estrangulación C con soplete.

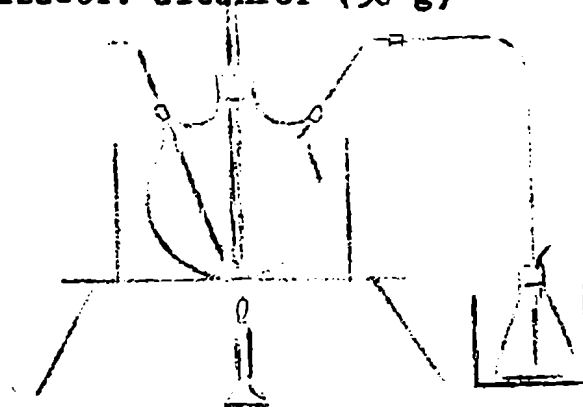
El tubo así preparado se colocó en la vaina y luego en el horno y se calentó a  $140^\circ C$  durante 10 horas.

Se hizo un ensayo en blanco colocando en un tubo 2 g ICN. En ambos casos se observó separación de iodo.

EXPERIENCIA Nº 3

Sust. empleadas ICN (3g) y etileno.

Catalizador: alcanfor (30 g)



Al elevar la temperatura la mezcla funde y a través de ella se hace pasar etileno estableciéndose un íntimo contacto.

Después de 10 horas de pasaje a 80° -90° se interrumpe el mismo.

La mezcla coloreada en rojo obscuro debido al iodo separado, se transvasó a un balón de destilación, destilándose con resultado negativo ya que solo pasó alcanfor el que se condensó en el refrigerante.

EXPERIENCIA N° 4

Sust. empleadas: ICN (3g) y etileno.

Catalizador:  $\text{Cl}_3\text{Sb}$  (15 g)

Temperatura de calentamiento: 80° -90° en el b.m.

El aparato utilizado es similar al de la experiencia anterior.

Se hizo pasar etileno a través de la mezcla fundida durante 12 horas, al cabo de las cuales se interrumpe el pasaje.

Se dejó enfriar y se observó que la masa presentaba una coloración rojo oscura.

Se efectuó sobre la misma una extracción con eter.

La solución eterea se trató con agua y ácido clorhídrico hasta separar todo el  $\text{Cl}_3\text{Sb}$  disuelto.

Se evaporó al b.m. obteniéndose un residuo de iodo.



EXPERIENCIA Nº 5

Sust. empl. ICH (3g) y etileno (pasaje durante 10 hs.)

Catalizador:  $\text{Cl}_4\text{Sn}$  (15 cc.)

El aparato utilizado es el mismo de la experiencia nº 3. .

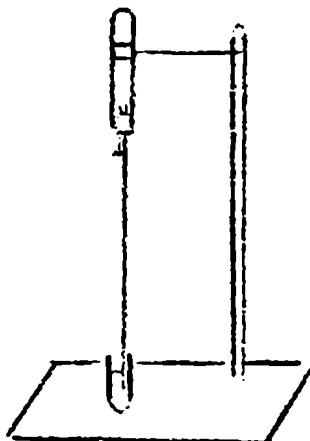
En este caso se efectuó una extracción eterea la que evaporándola dió un residuo de iodo.

EXPERIENCIA Nº 6

Sust. empleadas: ClCH y etileno.

Catalizadores: Luz solar

• del arco voltaico.



Se llenó el tubo (A) de una mezcla de ClCH y etileno.

Se expuso durante varios días a la luz solar y durante 2 días a la influencia de la luz del arco voltaico.

En ambos casos el resultado era idéntico: no había variación de colúmen.

EXPERIENCIA N° 7

Sust. empleadas: ClCN y etileno:

Después de haber purgado el tubo de Carius como hicimos en la experiencia N° 2, se pasó al mismo una mezcla de ClCN y etileno. Se colocó en la vaina y calentóse en el horno a 150°.

No se notó ninguna variación.

Hicimos un ensayo en blanco con el mismo resultado.

EXPERIENCIA N° 8

ClCN y etileno

Catalizador: alcanfor (30 g).

El aparato utilizado es idéntico al de la experiencia n° 3.

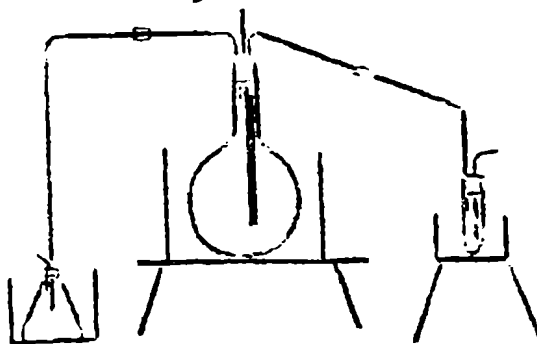
Pasamos etileno a través de la masa fundida durante 10 horas, a 80-90°.

Luego la masa se destiló pasando solamente alcanfor.

EXPERIENCIA N<sup>o</sup> 9

Sust. empleadas. CeCN y etileno

Catalizador:  $\text{Cl}_3\text{Sb}$  (20 g.)

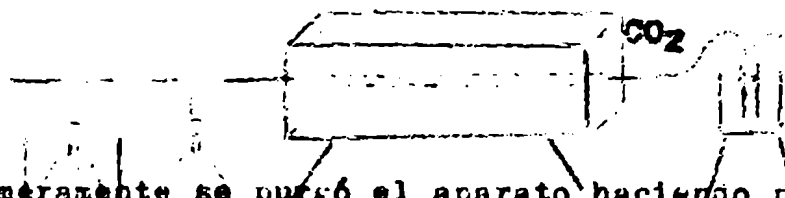


En el balón conteniendo el  $\text{Cl}_3\text{Sb}$  se pasó etileno durante 10 horas 90 $\%$ .

A una parte de la masa la destilamos con resultado negativo; a otra le hicimos una extracción eterea y luego eliminamos el  $\text{Cl}_3\text{Sb}$  disuelto con agua y ácido clorhídrico; evaporámos sin obtener residuo.

EXPERIENCIA Nº 10

Sust. empleadas:  $\text{ClCn}$  y etileno



Primeraente se purgó el aparato haciendo pasar una corriente de  $\text{CO}_2$  proveniente de un Keep.

El  $\text{ClCn}$  se colocó en un baño a  $2^\circ$  por cuanto a esta temperatura haciendole burbujear etileno se obtiene una fase gaseosa constituida por una mezcla equimolecular de ambos gases.

Se hizo pasar la mezcla por el tubo calentado a  $330^\circ$  haciendo pasar los gases, a la salida del tubo, por un erlenmeyer, sumergido en una mezcla de hielo y sal para condensar los posibles productos formados.

Se pasó la mezcla de ambos gases durante 10 horas no observándose al cabo de este tiempo, condensación en el erlenmeyer.

2ª Experiencia - Se utilizó el dispositivo anterior con la variante de colocar en el tubo vidrio molido como catalizador y calentando a igual temperatura.

3ª Experiencia- En este caso se utilizó como catalizador alúmina calentando el tubo a  $330-340^\circ$ . No se observó ninguna variación.

EXPERIENCIA N° 11

ICH y acetileno

Catalizador:  $\text{Cl}_3\text{Sb}$  (30 g)

El aparato usado en estas dos experiencias es el de la N° 3.

Se pasó acetileno durante 10 horas (a 2 burbujas por segundo). En este caso, como en todos los que se emplea el ICH hemos obtenido por extracciones y evaporaciones de los disolventes, residuos de iodo.

EXPERIENCIA N° 12

ICH y acetileno

Catalizador: alcanfor (30 g)

La masa de color rojo oscuro se destiló pasando alcanfor que se condensó en el refrigerante.

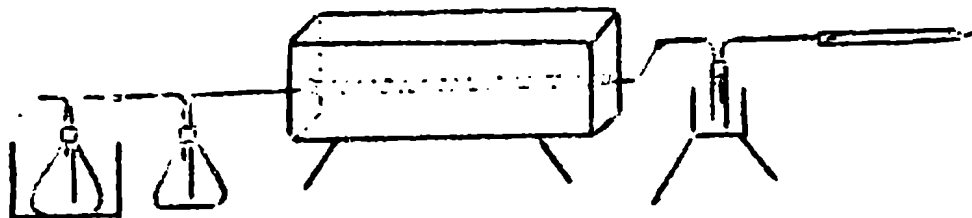
EXPERIENCIA N° 13

Sust. empl. ClCN y acetileno

FOEN-BA.

Catalizador:  $Cl_3Al$  (50 g.)

Aparato utilizado.



Se hizo pasar una mezcla de ClCN y  $C_2H_2$  por un tubo colocado en un horno usando como catalizador  $Cl_3Al$ . Se calentó hasta  $150^\circ$  durante 10 horas.

Dejando enfriar y sacando el tubo se vé que casi toda la masa está ennegrecida.

Con una parte se efectuó un arrastre con vapor de agua. Pasó un líquido incoloro de olor a cianhídrido. A éste se le efectuó una extracción etérea; se evaporó éste no dejando residuo.

A otras dos partes de la masa se las trató con alcohol y éter respectivamente y por evaporación de los extractos no se obtuvo ningún residuo.

En el erlenmeyer enfriado no hubo condensación.

EXPERIENCIA N° 14

ClCN y acetileno

Catalizador: alcanfor (30 g.).

La masa se destiló con resultado negativo.

La experiencia usando  $ll$  y  $Sb$  como catalizado resultó también negativa.

CONCLUSIONES

FORMA

De los ensayos realizados sin catalizadores, con catalizadores y modificando algunas variables surge la evidencia que, en las condiciones en que hemos trabajado, no se ha observado que el ClCN y el ICN reaccionen sobre el etileno y acetileno para formar productos de adición o condensación.