

Tesis de Posgrado

Acción de los metales sobre los cloruros de carbono

Zappi, Enrique V.

1914

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química 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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Zappi, Enrique V.. (1914). Acción de los metales sobre los cloruros de carbono. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0101_Zappi.pdf

Cita tipo Chicago:

Zappi, Enrique V.. "Acción de los metales sobre los cloruros de carbono". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1914.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0101_Zappi.pdf

ACCION DE LOS METALES SOBRE LOS CLORUROS DE CARBONO

ANALISIS

Presentado para optar al grado de Doctor en Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

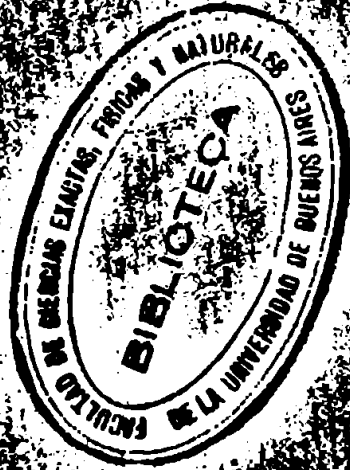
por

ROBERTO ALONSO

QUE SE LE APRUEBA

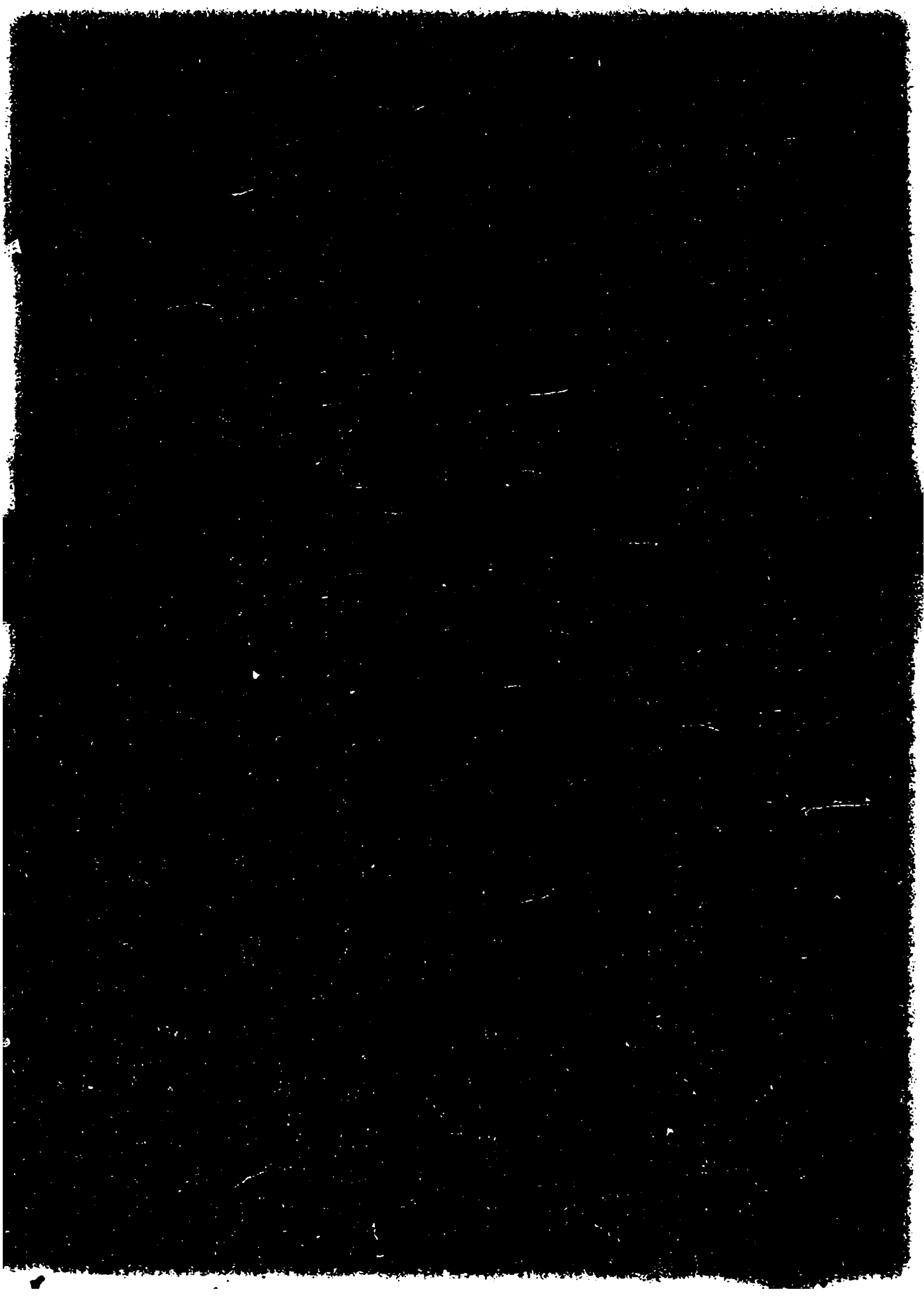


1912



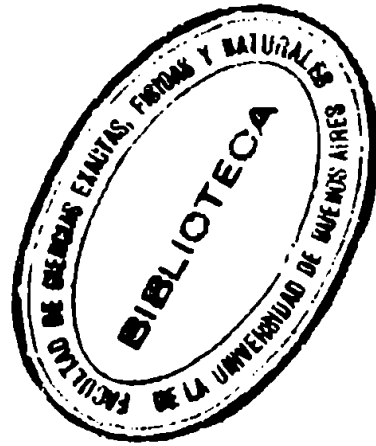
Padrino de Tesis:

Dr. JULIO J. GATTE



A MI QUERIDA ABUELA

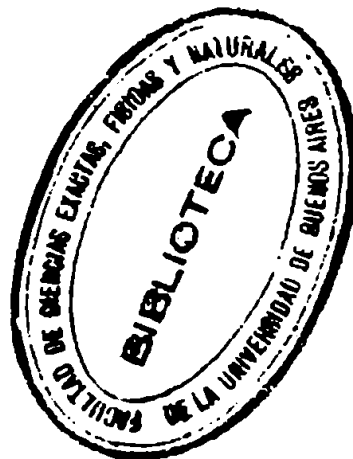
THE BERMAN



A mi Amigo

ESTEBAN MASSINI POSSE

A MIS COMPANEROS Y AMIGOS

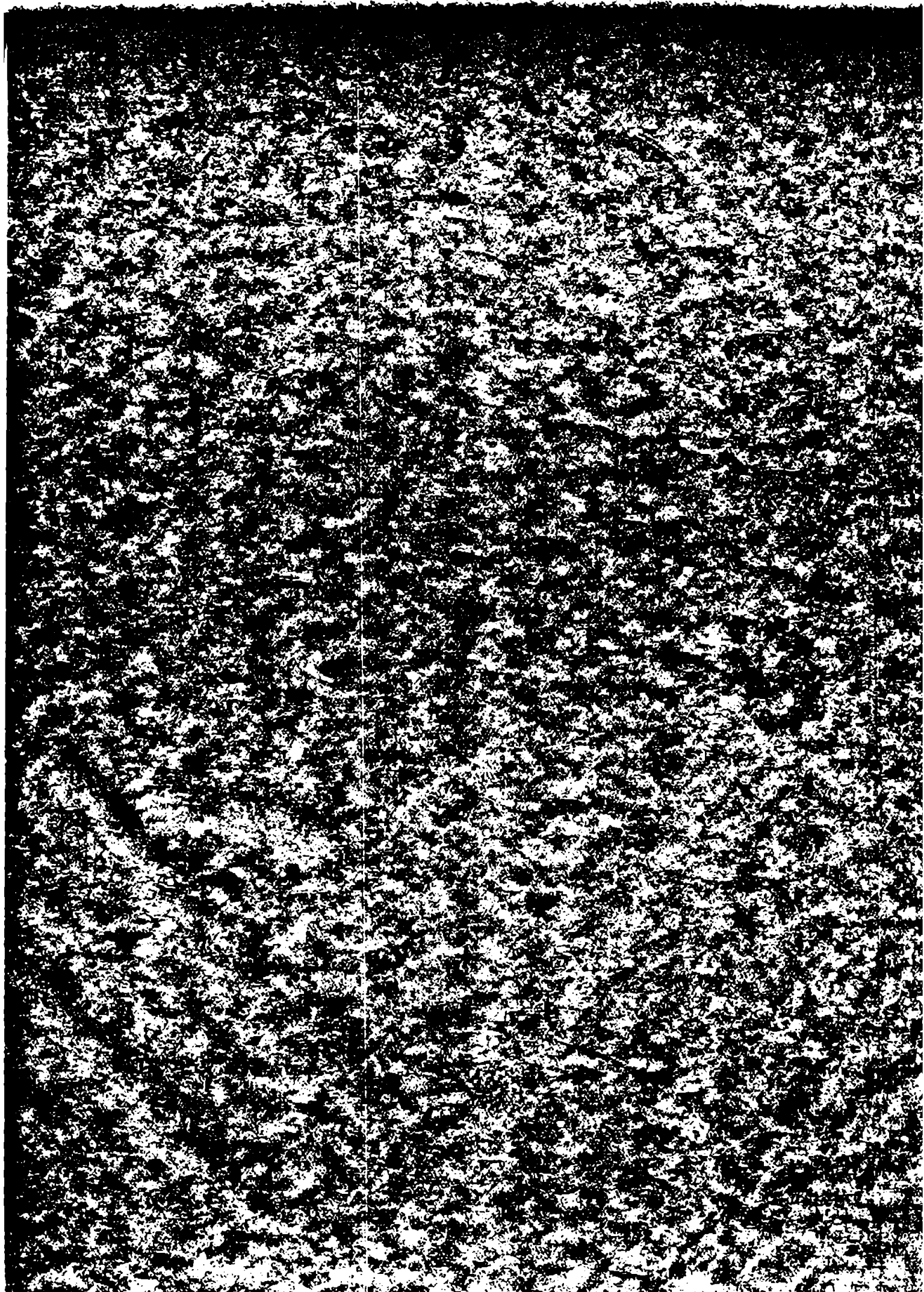


A los Doctores

FEDERICO BADE

HORACIO DAMIANOVICH

JORGE MAGNIN



Abreviaturas empleadas para indicar la Bibliografía

Ann.	Liebigs Annalen der Chemie
An.Ch.Ph.	Annales de Chimie et de Physique
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gess.
Bull.	Bulletin de la Societé Chimique de France
C.	Chemisches Zentralblatt
Gazz.	Gazzetta Chimica Italiana

Las cifras romanas indican los tomos,; las cifras entre paréntesis, los años y las demás las páginas.



ACCION DE LOS METALES SOBRE LOS CLORUROS DE CARBONO

INTRODUCCION

El estudio de las relaciones que pueden existir entre la cantidad de átomos de carbono contenidos en la molécula de un compuesto y la complejidad molecular del carbon producido por la descomposicion de ese compuesto, no há sido hecho.

Si al tetrócloruro de carbono, lo descomponemos por un metal (M) de acuerdo con la ecuacion:



podemos suponer que ese C resultante contiene un solo átomo en su molécula.

Si hacemos reaccionar de idéntico modo al tricloruro de carbono, al hexacloro benceno y al octocloro naftaleno:



podemos suponer que los carbones producidos por la reaccion tienen 2, 6, ó 10 átomos en su molécula ó que esta es 2, 6 ó 10 veces más complicada que la del carbon producido por accion de un metal sobre el tetracloruro de carbono.

Para dilucidar esta cuestion, interesante con respecto al conocimiento de la constitucion de la molécula del carbono, emprendí el presente estudio.

Muchas son las reacciones que en Química Organica conducen á una descomposicion con depósito de carbon, pero pocas son las que pueden prestarse a un estudio sistemático, puesto que las series de los compuestos que las originan, son ó muy limitadas ó muy variadas y no presentan relaciones netas y sencillas entre sí

Creo que ninguna serie de compuestos del carbono se presta mejor para mi estudio que la de los cloruros, cuya lista complavá á continuacion, acompañada para cada uno de su punto de fusó de ebullicion y por una indicacion bibliográfica general, referida al "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie" y á sus Suplementos. Los números romanos indican los tomos de dicobra y si estan acompañados por un asterisco se refieren a lo Suplementos.

C_1Cl_4	Tetracloruro de carbono	E 78o	I 145	I' 33
C_2Cl_4	Etano tetraclorado	E 121o	I 158	I' 38
C_2Cl_6	Etano hexaclorado	F 160o E 185o E 145o	I 148	I' 34
C_3Cl_6	Propano hexaclorado	E 210o		I' 39
C_3Cl_8	Propano octoclorado	F 160o E 269o	I 151	
C_3Cl_8	" " "	E 280o	I 151	
C_4Cl_6	Hexaclorobutadieno	F 32o E 269o	I 153	
C_4Cl_6	Hexaclorobutino (Percloromesol)	F 39o E 284o	I 15	
C_4Cl_6	" " " (Deriv del Cloroformo)	E 210o	F XXVI	8

C_8Cl_8	?	E 270	C.R. CL 1119
C_8Cl_8	Octocloro-2-3-dihidro-R-penteno	E 283	I 146
C_8Cl_8	Octocloropentino (Percloromekileno)	F 390 E 270	I 16
C_8Cl_{10}	Decaclorociclopentano?	F 320 E 1320	Centr.(1910)I 150
C_6Cl_6	Hexaclorobenzol	F 227 E 326	II 45 II' 26
C_6Cl_8	Octocloro-1-4-dihidrobencol	F 160	III 112 III' 84
C_9Cl_8	Octocloroindeno	F 85	II 175
C_9Cl_{10}	Decacloroindeno	F 135	Ann.CCCLXVII 12
$C_{10}Cl_8$	Octocloronaftalina	F 2030 E 4030	II 189 II' 97
$C_{12}Cl_{10}$	Perclorodifenilo	E 270	II 223
$C_{12}Cl_{14}$	Deriv. del anhidrido del acido Naftalin-1-8-dicarbon	F 135	Gazz. XXXII 50
$C_{14}Cl_{10}$	Deriv. del pireno	F sobre 300	II 285
$C_{15}Cl_{10}$	Deriv. del pireno	F sobre 300	II 285
$C_{18}Cl_{14}$	Percloro-1-4-difenilbencol	Sublimable	II 286
$C_{20}Cl_{26}$	Deriv. del triclorometilbencol	F 1530	II 49
$C_{24}Cl_{18}$	Percloro-1-3-5-trifenilbencol		II 300

De todos estos cloruros, solamente he ensayado $C Cl_4$, $C_2 Cl_6$, $C_3 Cl_8$, $C_4 Cl_{10}$, $C_5 Cl_{12}$, $C_6 Cl_{14}$, porqué los más elevados se descomponen por acción de la temperatura, produciendo $C_6 Cl_{14}$ y otros de peso molecular menos elevado.

Antes de entrar á la parte experimental, haré una ligera reseña de los cloruros estudiados y de sus reacciones de reducción conocidas é interesantes para nuestro objeto.

Para el $C_2 Cl_6$ y el $C_3 Cl_8$ que no encontré en el laboratorio describiré el método de preparación seguido.

$C Cl_4$

Tetraclorometano; tetracloruro de carbono

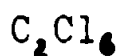
Líquido etéreo de olor agradable. E 77o

Sainte Claire-Deville observó que por acción de la fundición al rojo, da un depósito de grafito.

Son conocidas las condensaciones y descomposiciones que sufre el $C Cl_4$ sometido, aislado ó en presencia de metales,

a la acción de fuertes temperaturas a en C_2Cl_6 , C_2Cl_4 , carbon y Cl_2 , por los trabajos de Regnault (1), Stäedeler, (2), Berthelot (3) Geuther (4), Hoffman y Seiler (5) y otros.

El hidruro de Silicio líquido, Si_3H_8 , reacciona violentamente en frío sobre el C_2Cl_4 , dando HCl , C y Si amorfos (6).



Hexacloroetano; tricloruro de carbono

Lo preparamos utilizando los residuos de la acción del Al sobre el C_2Cl_4 .

1-Regnault An.Ch.Ph. (1839) 377

2-Stäedeler Jahresbericht. (1870) 433

3-Berthelot An. Ch.Ph. (1857) 48

4-Geuther Ann. CVII (1858) 212

5-Hoffmann y Seiler B XXXVIII (1905) ~~3058~~

6-Moissan y Smiles An.Ch.Ph. (1902) 12

Este residuo esta constituido, como veremos, por una mezcla de $C Cl_4$, C_2Cl_6 , $AlCl_3$, carbon y substancias resinosas.

Por destilacion fraccionada puede retirarse, de esa mezcla, una porcion que hierve entre 120o y 130o , que contiene disuelto en $C Cl_4$ al C_2Cl_6 , el cual cristaliza por evaporacion del disolvente.

Es el mismo procedimiento indicado por Hoffmann y Seiler (E) para su preparacion.

El hexacloroetano constituye un sólido blanco, cristalino, de olor aromático alcanforado. F 160o E 185o

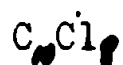


Hexacloro benceno; protocloruro de carbono; cloruro de Julin

Substancia incolora, cristalizada en agujas sedosas.

F 220o E 326o

Su vapor es descompuesto al rojo en carbon y Cl_2 en presencia de K, con formacion del cloruro metálico.



Percloronaftalina

Preparada por el método de Berthelot y Jungfleisch (?), haciendo reaccionar el cloro sobre la naftalina, sola al principio y luego para terminar, en presencia del percloruro de Antimonio.

La masa obtenida se sublima y el sublimado se hace cristalizar en sulfuro de Carbono.

Prismas ligeramente coloreados en amarillo.

F 2030 E 4030

Por la acción del calor, pierde Cl y da nuevos cloruros de Carbono, resinosos, de color rojo anaranjado.

El K(OH) lo ataca vivamente, cuando con él es calentado, dando vapores violetas.(?)

Los cuerpos que se hicieron actuar como reductores sobre los cloruros de Carbono arriba indicados, fueron los siguientes metales:

Sodio

Magnesio

Hierro

Aluminio

Aluminio activado

Sabemos que este último no es sino Aluminio ordinario, recubierto por, una pequeña capa de Mercurio, según el procedimiento de Le Bon (8), con lo cual cambia totalmente sus propiedades.

La circunstancia de estar trabajando con Silicio en otra investigación, me indujo a ensayar también la acción de este metaloide como reductor.

El procedimiento seguido para la experimentación, consistió

en hacer reaccionar ,en tubos cerrados los cloruros de Carbono sobre los distintos metales.

La temperatura elegida fué de 100 a 120o.

Se hicieron experimentos á mayor temperatura, para ver hasta que punto resistían a la descomposicion los cloruros de Carbono pero los productos formados, cuando los hubo, no se tomaron en cuenta, porqué nuestro objeto fué estudiar el carbon producido por reducciones que podríamos llamar, operadas á baja temperatura para evitar en absoluto (?) polimerizaciones que con toda seguridad se producirían si la temperatura fuera más elevada.

REDUCCION POR EL ALUMINIO

El estado físico del Aluminio determina su modo de reaccionar:

Así mientras que el Aluminio en láminas, en hilo ó en polvo grueso, reacciona fácilmente con el $C Cl_4$, el mismo metal reducido á polvo impalpable, puede ser calentado hasta 280o con $C Cl_4$ en tubo cerrado sin que reaccion alguna se manifieste.

La explicacion de este hecho puede hallarse considerando que la capa de Oxido, que como sabemos recubre siempre al Al, es de una masa muy pequeña con respecto a la del metal no oxidado que forma una lámina, un alambre ó un grano grueso, mientras en una partícula impalpable sucede todo lo contrario y el cloruro de carbono en vez de encontrarse en presencia de Aluminio, se halla en realidad frente á su óxido que es perfectamente estable.

En cambio el Al activado reacciona con mucha facilidad y ya en frío pueden seguirse á simple vista los progresos de la reaccion.

Accion sobre el C Cl_4

El Aluminio ordinario no tiene accion sobre el C Cl_4 en frío, aun despues de 4 meses de contacto.

En cambio el Al activado reacciona lenta pero visiblemente, recubriéndose con una substancia resinosa, que a la larga precipita en forma de copos de color pardo.

En caliente no hay diferencia entre el modo de reaccionar del Aluminio activado y del ordinario, solo que este, en polvo impalpable, no reacciona, como ya se ha dicho, ni aún a 280°C.

Podría creerse que ese fenómeno es debido a las grasas que recubren al Aluminio molido, pero esta objeción no tiene base porque las grasas son solubles en CCl_4 y además porque el Aluminio ensayado se extrajo con éter en un aparato de Soxhlet hasta que todas las grasas desaparecieron.

En nuestro estudio hemos empleado el Aluminio en alambres de 1 mm. de diámetro.

Las proporciones empleadas responden a la ecuación:



Para 10 gr. de Aluminio se tomaron 50 gr. de CCl_4

La mezcla encerrada en tubos, se calentó a 100-120°C durante 6 horas. Una vez enfriados los tubos, se constató que en su interior no había presión alguna y se abrieron.

El contenido de los tubos, una vez hecha la reaccion, se presenta como un líquido negro y en las paredes de los tubos se vé adherida una substancia negra en la cual se notan cristales brillantes , probablemente de C_2Cl_6 .

A mas, existe una gran cantidad del Aluminio que no há reaccionado completamente.

Para identificar los productos formados, se tomaron separadamente el líquido y el residuo sólido.

EXAMEN DEL LIQUIDO.- El líquido existente en los tubos, filtrado, tiene color negro parduzco, olor aromático y desprende vapores de ácido clorhídrico.

Sometido á la destilacion se obtiene:

- 1o- Una fraccion que destila entre 76-80o
- 2o-Una fraccion que destila á mayor temperatura, hasta 180o
- 3o- Un residuo

La fraccion que pasa entre 76-80o, esta constituida por el C_2Cl_6 que no há reaccionado.

La que destila hasta 180o, está constituida por C_2Cl_6 que lleva disuelto, por arrastre, C_6Cl_6 que cristaliza por la evaporacion del disolvente.

Esta reaccion es conocida (E)

Para confirmar que el compuesto cristalizado es C_6Cl_6 , como de su punto de fusion, 160o, pudo inducirse, se le dosó el Cl por el método de Liebig (9) con los siguientes resultados:

Cantidad analizada: gr. 0,1534

La fórmula C_6Cl_6 exige gr. 0,1378 de Cloro

Encontrado: gr. 0,1547 de Ag Cl que corresponden á 0,1372

gr 0,1372 de Cloro.

El residuo constituido por una masa resinosa de color pardo, contiene substancias cloradas, sin duda cloruros superiores de carbono, que no se determinaron y además cloruro de Aluminio que se determinó por sus reacciones

EXAMEN DEL RESIDUO.- Para extraer el residuo adherido a las paredes de los tubos, se agregó suficiente alcohol, lo que produjo un vivo desprendimiento de HCl y gran elevacion de temperatura, ~~por~~ debido á la accion del alcohol sobre el cloruro de Aluminio anhidro.

Cuando todo el residuo estuvo suspendido en el alcohol, se lo recogió sobre un filtro, separandolo de los pedazos visibles de Aluminio. Se lavó bien con alcohol para eliminar todos los cloruros de carbono y luego se hizo hervir con una solucion de K(OH) para disolver todo el Aluminio que pudiera haber quedado adherido á las partículas de carbon.

Se volvió á filtrar, se lavó bien con agua y se terminó secando en estufa á 110o.

La substancia así obtenida posee un color negro parduzco.

Quema sobre una lámina de Platino sin dejar residuo.

No contiene halógenos.

Su combustion efectuada en un aparato de Carrasco y Planche

dió el siguiente resultado:

Cantidad de substancia quemada: gr. 0,1724

Obtenido: gr. 0,6299 de CO_2 correspondientes a 99,55% de C.

Como se vé, es un carbon amorfo casi puro que por su aspecto presenta analogía con el obtenido por Moissan (10) como resultado de la reduccion del tetraioduro de Carbono por el Magnesio en frío, despues de 4 años de contacto.

PROPIEDADES.- Polvo negro parduzco, amorfo, sin dureza ninguna. Su densidad, determinada por el método del frasco, es de 1,28.

Es lentamente atacado por el ácido nítrico frío, En caliente la accion es más rápida.

Es perfectamente soluble en la mezcla de ácido nítrico y clorato de Potasic ligeramente calentada, mientras que en frío la accion es poco pronunciada.

Pero la propiedad que más me interesaba conocer, era si esé carbon derivado de un compuesto que no tiene más que un átomo de Carbono en su molécula, estaba ó no polimerizado.

Sabemos que el carbono amorfo, oxidado en frío por el permanganato de Potasio en solución alcalina, produce ácido Mellítico, $C_{12}O_6H_6$, que por el hecho de tener 12 átomos de C en su molécula, dá base para suponer que la molécula del carbon amorfo ~~entire~~ está formada, por lo menos, de 12 átomos de C. (1

Suspendí 1 gr. de mi carbon en 200 cc. de una solución al 2 % de K(OH) y le agregué MnO_4K en cantidad suficiente para en cristales, ~~hacia~~ que después de varias horas de contacto la solución permaneciese coloreada (Unos 3 gr. de MnO_4K añadidos en 3 días).

Se filtró; al líquido así filtrado se adicionó un exceso de HCl y se evaporó á sequedad en baño maría. El residuo obtenido fué tomado con alcohol absoluto, el cual evaporado depositó un

cuerpo blanco, mal cristalizado y soluble fácilmente en agua. No contiene halógenos. Calentado con óxido de Gobre produce CO_2 . Arde sobre una lámina de Platino sin dejar residuo.

Calentado con cal sodada, produce Benceno.

Dadas las pequeñas cantidades con que trabajaba, no pude obtenerlo lo suficientemente puro como para dosarle el C, y el H, pero del hecho de producir C_6H_6 por calcinación con cal sodada, puede afirmarse que si el cuerpo obtenido por oxidación del carbono por el MnO_2 alcalino, en frío, no es ácido mellítico puro, es á lo menos uno de sus principales constituyentes (12).

Acción sobre el C_2Cl_6

Tanto el Aluminio activado como el ordinario, no reacciona sobre el hexacloroetano, encerrado en un tubo y calentado

hasta 180° durante 6 horas.

Accion sobre el C_6Cl_6

El Al ordinario y el activado no reaccionan sobre este cuerpo ni aun á 180°, pero á 300° un principio de ataque se manifiesta.

Accion sobre el $C_{10}Cl_8$

La percloronaftalina no es descompuesta á 180° por el Al, ya sea este activado ó nó.

REDUCCION POR EL MAGNESIO

Se empleó el Magnesio en polvo y en raspaduras, tal como se utiliza para la preparacion de los compuestos de Grignard.

Accion sobre el CCl_4

Ni en frío ni en caliente (180°) actúa el Magnesio sobre el tetracloruro de Carbono.

Accion sobre el C_6Cl_6

No se constata reaccion alguna ni aun á 180°

Accion sobre el C_6Cl_6

El hexacloruro de Benceno es perfectamente inactivo frente

al Mg calentado á 300o

Accion sobre el C_6Cl_4

La percloronaftalina no reacciona con el Magnesio calentado a 180o.

REDUCCION POR EL HIERRO

Se empleó el Hierro en polvo reducido por el Hidrógeno.

Accion sobre el C_6Cl_6

El Fe en polvo no reacciona en frío sobre el C_6Cl_6 , despue de 4 meses de contacto.

En caliente (100-120o) se manifiesta una ligera reaccion.

Accion sobre el C_6Cl_6

Calentado á 180o con Fe en polvo el Hexacloroetano no reacciona.

Accion sobre el C_6Cl_6

No se constata que á 300o el Fe haya reaccionado sobre el hexaclorobenceno.

Accion sobre el C_2Cl_2

No reacciona despues de 6 horas de contacto á 180o.

REDUCCION POR EL SODIO

Se empleó el Sodio reducido á alambre de 0,5 mm de diámetro.

Accion sobre el $C Cl_4$

Accion completamente nula, tanto en frío (despues de 4 meses) como en caliente (100-120o durante 6 horas)

Accion sobre el C_6Cl_6

El Sodio, que bajo lá accion de la temperatura se fundió, no reaccionó sobre el hexacloroetano.

Accion sobre el C_6Cl_6

No se constata reaccion alguna á 180o, A 300o el ataque es débil y sin produccion de carbon.

Accion sobre el C_2Cl_2

No reacciona despues de 6 horas de contacto á 180o.

REDUCCION POR EL SILICIO

Se empleó el Silicio amorfo, preparado segun Vigouroux (13)

Acción sobre el C_2Cl_6

El Silicio amorfo no ha reaccionado sobre el tetracloruro de Carbono, ni aun a ¹⁸⁰ ~~200~~o.

Accion sobre el C_2Cl_6

La reaccion es tambien nula despues de 6 horas de contacto ¹⁸⁰ á ~~200~~o

Accion sobre el C_6Cl_6

No se observa cambio alguno que denote una reaccion, despues de 6 horas de calentamiento del hexaclorobenceno con Si á 300o.

Accion sobre el $C_{10}Cl_8$

Los dos cuerpos pulverizados y mezclados, calentados á ~~200~~ 190o, no reaccionan. .

CONCLUSIONES

En el $C Cl_4$ en frio, durante 4 meses

- 1- El Al ordinario no reacciona
- 2- El Al activado reacciona lentamente
- 3- El Mg no reacciona
- 4- El Fe no reacciona
- 5- El Na no reacciona
- 6- El Si no reacciona

En caliente á 180o durante 6 horas

- 7- El Al ordinario y el activado reaccionan fácilmente produciendo C , C_2Cl_6 , $Al Cl_3$ y compuestos clorurados resinosos.

El carbon producido, es oxidado por el permanganato en solucion alcalina dando ácido mellítico.

- 8- El Al en polvo impalpable, no reacciona ni aun á 280o.
- 9- El Mg no reacciona
- 10- El Na no reacciona

11- El Fe reacciona debilmente

12- El Si no reacciona

En el C_2Cl_6 calentado á 130o durante 3 horas

13- El Al no reacciona

14- El Mg no reacciona

15- El Fe no reacciona

16- El Na no reacciona

17- El Si no reacciona

En el C_2Cl_6 calentado á 300o durante 6 horas.

18- El Al es debilmente atacado

19- El Mg no reacciona

20- El Fe no reacciona

21- El Na reacciona debilmente

22- El Si no reacciona

En el C_2Cl_6 calentado á 180o durante 6 horas

23- El Al es no reacciona

24- El Mg no reacciona

25- El Fe no reacciona

26- El Na no reacciona

27- El Si no reacciona

28- El cloruro de Aluminio es soluble en CCl_4

DEDUCCIONES

De las conclusiones más arriba formuladas se deduce:

10.- Que el carbon que proviene de la reduccion del CCl_4 por el Al, es ya un carbon muy complicado que contiene por lo menos 12 átomos en su molécula.

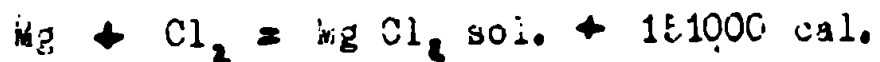
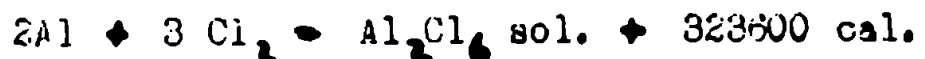
Por lo tanto, la ecuacion:



es acompañada por la polimerizacion del carbono formado.

2o.- Que cuanto mayor es el peso molecular de un cloruro de carbono, tanto más elevada es la temperatura a la cual es descompuesto por los metales.

3o.- Que la facilidad con que los metales atacan a los cloruros de carbono está en relación directa con la cantidad de calor que produce la formación de sus cloruros metálicos



Luigi. v. taffi

Buenos Aires 2 de Agosto de 1914