

Tesis de Posgrado

Cinética de la descomposición monomolecular de los dicloroioduros aromáticos : aplicación de las conclusiones de este estudio a la medida de las "capacidades afinitarias"

Hermitte, Enrique

1933

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. 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:

Hermitte, Enrique. (1933). Cinética de la descomposición monomolecular de los dicloroioduros aromáticos : aplicación de las conclusiones de este estudio a la medida de las "capacidades afinitarias". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0198_Hermitte.pdf

Cita tipo Chicago:

Hermitte, Enrique. "Cinética de la descomposición monomolecular de los dicloroioduros aromáticos : aplicación de las conclusiones de este estudio a la medida de las "capacidades afinitarias"". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1933. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0198_Hermitte.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES.

ESCUELA DEL DOCTORADO EN QUIMICA.

"Cinética de la descomposición monomolecular
de los diclorioduros aromáticos."

Aplicación de las conclusiones
de este estudio a la medida de
las "Capacidades Afinitarias"

Trabajo presentado como Tesis de Doctorado por



Enrique Hermitte

Tesis 198

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

1933

- I N T R O D U C C I O N -

En repetidas ocasiones se encuentran se encuentran en la bibliografía química referencias acerca de la diferente estabilidad de los diclorioduros aromáticos.

Modernamente, y entre nosotros, puede verse que Chanussot (1) se refiere concretamente a la cuestión y anticipa la realización de un estudio a fondo del asunto.

Con motivo de los Concursos Universitarios de la Institución Mitre presenté en Marzo de 1930 un "Estudio comparativo de la función diclorioduro sobre diversos radicales cíclicos y aplicación a la medida de las "capacidades afinitarias" de dichos radicales", cuyas conclusiones alentaban a proseguir el trabajo para perfeccionar los métodos empleados. Esto último es lo que me propuse hacer, y el resultado de mis experiencias, que tiene como base remota lo realizado en 1930, es lo que expongo ahora ante los Señores Profesores que integran la mesa examinadora a fin de que si merece su aprobación, pueda servir como Tesis del Doctorado en Química.

Este trabajo fué llevado a cabo en el Laboratorio de Química Orgánica bajo la dirección del Profesor Dr. Luis Guglielmelli, a quien agradezco todo el cúmulo de facilidades y ayuda gracias a la cual ha sido posible llevarlo a buen término. A todo esto, cúmpleme dejar constancia de la satisfacción que representa para mí el hecho que el Doctor Guglielmelli me acompañe en este acto como Padrino de Tesis.

A continuación me es grato agradecer la colaboración valiosa de todo el personal del Laboratorio, y en particular, del Dr. Celestino Ruiz, cuyas sugerencias me fueron de una gran utilidad.

Y finalmente, es mi deseo destacar de un modo especial la colaboración del Laboratorio de Físico-Química, cuyo Profesor Dr. E. Gaviola, y Jefe de Trabajos, Dr. Orozco Díaz se prestaron con particular gentileza a examinar mi plan de trabajo. En particular debo al Dr. J. Orozco Díaz una serie de nociones de carácter básico, que sumadas a la discusión de los métodos experimentales han contribuido en forma notable al resultado obtenido.

En realidad, y lógicamente tratándose de la aplicación de conceptos y métodos propios de la Fisico-Química al estudio de una reacción de importancia para la Orgánica, la colaboración de los dos Laboratorios se imponía; pero la amplitud con que ha sido lograda es lo que deseo recalcar. En todas las ocasiones que he necesitado consultar una duda o resolver una dificultad, fui atendido con una deferencia que sobrepasaba mis esperanzas. Escribir esto representa para mí una gran satisfacción, y creo que contribuyo a hacer conocer una actitud que de imitarse con frecuencia, mejoraría mucho nuestro ambiente en lo que se refiere al estudio de las Ciencias Experimentales.



- R E S U M E N -

En mi trabajo anterior sobre la descomposición de los dicloroduros aromáticos presentado a la Institución Mitre en 1930, traté de establecer la naturaleza de la reacción mediante un estudio cinético que se efectuaba analizando a intervalos convenientes el contenido en cloro desprendido por ioduro de potasio en diferentes dicloroduros dejados a la oscuridad en un ambiente renovado y seco. Con los resultados de dichos análisis repetidos un número suficiente de veces, fueron construidas curvas de descomposición tomando como ordenadas las cantidades $(a-x)$ remanentes de dicloroduro y como abscisas los tiempos transcurridos.

Estas curvas, que representaban los valores medios de las diversas experiencias para cada una de las sustancias estudiadas, se examinaron bajo el punto de vista de la constancia de los valores de k_1 , k_2 , etc., en las ecuaciones de integración en que intervienen una, dos o mas moléculas, obteniendo los mejores resultados en el caso de una reacción monomolecular, aunque se comprobó una disminución en el valor de la constante con el transcurso del tiempo que alcanzaba término medio al 17% de su valor absoluto durante los intervalos considerados.

Algunos detalles viciaban aquellas experiencias, poniendo una cierta inseguridad en las conclusiones, pero como aparecía evidente la conveniencia de continuar la experimentación en ese terreno con miras a mejores resultados, seguí adelante, y es así para la serie actual de experiencias me propuse operar en un medio homogéneo y térmicamente regulado con precisión, manteniendo la idea de arrastrar los gases desprendidos de la sustancia en descomposición mediante una corriente de aire limpio y seco, a la vez que procediendo en la oscuridad.

Una vez conseguidas las condiciones necesarias, y recorrido el indispensable camino de orientación, he comprobado que todos los dicloroduros estudiados, en soluciones de tetracloroetano de dilución normal vigésimo e inferiores se descomponen, cuando se los lava en las condiciones elegidas, mediante aire seco, etc., obedeciendo a las reglas de una ecuación monomolecular. Con respecto a ciertos dicloroduros disueltos en concentraciones superiores a 0.05 N., he comprobado que el valor de k_1 aumenta, pero se mantiene constante a sí mismo durante la descomposición.

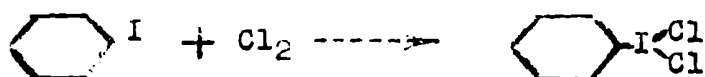
Este hecho, cuya explicación definitiva requerirá mas trabajo experimental, no condiciona el valor absoluto ni el relativo de las diversas constantes halladas con soluciones diluidas.

Por consiguiente, el presente trabajo constituye, según mi modo de ver, un paso más en el conocimiento del modo de descomponerse los diclorodioduros aromáticos, y permite disponer de un método para medir las "capacidades afinitarias" de los radicales nucleares (los únicos que hasta ahora dan diclorodioduros con facilidad), en un todo de acuerdo con los principios sustentados por Tiffeneau y otros que se han ocupado como él de la interpretación sistemática del modo de reaccionar los radicales de la Química Orgánica.

Particularmente desde este punto de vista es interesante el trabajo que resumimos, ya que el nuevo método propuesto reúne las ventajas de una exactitud muy aceptable, y al parecer una considerable universalidad, pues sabemos lo extensa que es la serie de los diclorodioduros aromáticos, y seguramente la mayoría es susceptible de ser estudiada como se ha hecho con los nueve que presentamos en este trabajo. De ellos, seis ya habían sido estudiados por otros métodos y figuran en las tablas de Tiffeneau. La concordancia de valores entre lo existente y lo nuestro confirma los conceptos enunciados y da autoridad al nuevo método, además de apoyar nuestra hipótesis de que los diclorodioduros se descomponen de acuerdo a la distinta "fuerza de unión" de los radicales ligados al iodo del grupo $I:Cl_2$. Uno solo de los ejemplos elegidos entre nueve, dió un resultado contrario a lo esperado, por lo cual este deberá permanecer a la expectativa de nuevas experiencias. Finalmente, dos ejemplos nuevos, cuyos valores están de acuerdo con las propiedades conocidas, forman la contribución del método a las tablas antes mencionadas, cuya utilidad se acrecienta a medida que van resultando más completas.

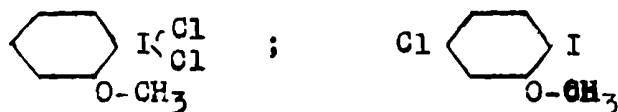
- ANTECEDENTES -

Willgerodt descubrió en 1882 que el iodobenceno da con el cloro un compuesto de adición denominado por él diclorioduro de fenilo, en el cual el iodo retiene dos átomos de cloro de acuerdo al siguiente esquema:



Este compuesto, que aparentemente posee un átomo de iodo trivalente, precipita en forma de cristales amarillo pálido de la solución cloroformica enfriada de iodobenceno a través de la cual se hace burbujear cloro seco, y constituyó el punto de partida para la preparación de un número considerable de compuestos semejantes sobre toda clase de núcleos, por diversos autores deseados de estudiar las propiedades y compuestos que se derivan de esta categoría tan interesante de sustancias.

Willgerodt en su primera memoria estableció que el cuerpo por él descubierto no era estable, sino que se descomponía liberando cloro y restituyendo el iodobenceno original. Pero luego en 1893 rectificó en parte sus conclusiones (3) debido a que pudo comprobar durante la descomposición el desprendimiento simultáneo de cloro y ácido clorhídrico, debiéndose este último a una sustitución nuclear. Keppler en 1898 (4) comprueba este segundo trabajo de Willgerodt y lo completa al reconocer la presencia de p-cloriodobenceno entre los productos de la descomposición. En el mismo año, otros investigadores (Jannasch y Hinterskirsch) (5), prepararon el diclorioduro de o-anisol, indicando como producto principal de su descomposición posterior al 5-cloro,2-iodo-anisol, lo que representa una sustitución en posición para con respecto al halógeno primitivo, o sea el iodo:



Este resultado, sin embargo, ha sido rectificado en trabajos recientes, como tendremos ocasión de ver mas adelante.

En 1905 se registra uno de los pocos trabajos conocidos sobre diclorioduros alifáticos, en forma de una memoria muy interesante de Thiele y Peter (6). Relata entre otros, la preparación

del dicloroioduro de metilo, que se descompone totalmente a -28° C., y el correspondiente del butilo, que se descompone a temperatura mucho mas baja, unos 100° C. bajo cero. En estos casos de dicloroioduros grasos, los vinculos que mantienen relacionados los átomos de cloro al iodo y respectivamente del iodo al resto de la molécula son tan débiles que no resisten las temperaturas corrientes del laboratorio, de modo que resulta engorroso trabajar con ellos. Cuando se descomponen, lo hacen dando cloruro de iodo y cloruro del radical graso de que se trate, lo que indica que la unión del iodo con el cloro es mas sólida que con el resto hidrocarbonado, al contrario de lo que ocurre con los radicales aromáticos.



Las memorias de los investigadores Ingleses Werner y Caldwell y Werner, publicadas en 1906 y 1907 (7,8y9) tituladas "Compuestos derivados del iodo polivalente", son uno de los estudios mas completos sobre dicloroioduros aromáticos, y en particular en lo referente a su descomposición. El trabajo de los profesores de Trinity College (Dublin) abarca una serie muy extensa de dicloroioduros, entre otros los de fenilo, o-, m- y p-tolilo, a-naftilo, o-, m-, y p-nitro.fenilo; 4-bifenilo; p-acetofenona; p-acetanilida, etc. Resumiendo brevemente la parte que mas puede interesarnos, vemos que estos investigadores estudian la descomposición de los dicloroioduros colocandolos en un tubo horizontal abierto susceptible de ser calentado, a través del cual hacen pasar una corriente de aire encargada de arrastrar los gases de la descomposición. Estos se recogian en dos frascos lavadores: el primero, conteniendo agua, se encargaba de retener el ácido clorhídrico; el segundo, tenia una solución de ioduro potásico, encargada de retener el cloro libre. Así establecieron de un modo sistemático para todos los dicloroioduros que hemos mencionado, las cantidades relativas de ambos gases que se desprendian durante la descomposición. Reproduciremos enseguida una tabla con algunos de los datos obtenidos por dichos autores:

Dicloroioduro de...	Cloro libre desprendido (en % de lo teóricamente posible)
fenilo	23 a 27 %
p-cloro.fenilo	72 a 73 "
m-nitro.fenilo	72 a 73 "
p-nitrofenilo	99.8 "
o-nitro.fenilo	99.7 "

En el cuadro puede verse que algunos dicloroioduros se descomponen por la acción térmica, liberando todo succloro labil como tal, y restituyendo integralmente el iodo arilo del cual derivan. (Esto, como se recordará, es lo supuso Willgerodt en un principio para el dicloroioduro de fenilo; vemos que no se aplica a

este, ni tampoco a los de p-cloro y m-nitro.fenilo, pero si al de o-nitro y p-nitro.fenilo). Cuando el desprendimiento de cloro no es total, a pesar de haberse descompuesto toda la sustancia, (es decir que la recuperación del cloro es menor que el 100%) se puede encontrar una cantidad correspondiente de ácido clorhídrico, que certifica la sustitución que ha tenido lugar sobre el hidrocarburo. Esta se verifica sobre el núcleo mismo, cuando las posiciones favorables (orto y para con respecto al iodo) están libres, y si ellas están ocupadas por una cadena lateral, como en el caso de los derivados del orto y para iodotoluenos, la sustitución se realiza preferentemente sobre dicha cadena lateral (En el caso mencionado, el metilo). Estas son las conclusiones mas importantes del trabajo que hemos terminado de considerar, las cuales nos serán de utilidad mas tarde la discutir el mecanismo de la descomposición.

En 1912, Brazier y McCombie⁽¹⁰⁾ establecieron que el dicloroioduro de p-fenol se descompone dando 2-cloro.4-iodo.fenol:



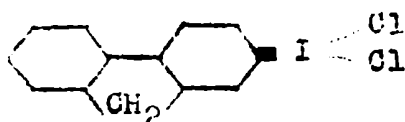
lo que se halla en perfecto acuerdo con lo que llevamos visto, pues se ha producido una cloruración en el núcleo en posición orto con respecto al oxhidrilo fenólico, o sea el orientador mas enérgico.

En 1922, Henrich (11), resumiendo parte de la literatura existente sobre este tema, da la descomposición de los dicloroioduros como un caso curioso de reacondo molecular, suponiendo que ocurre una transposición intramolecular del cloro hacia la para posición del núcleo al cual se hallaba fijado por intermedio del iodo. Para apoyar esta opinión, Henrich cita las experiencias de Keppler y Jannasch y Hinterkirch (op. cit.) que se refieren a los dicloroioduros de fenilo y de o-anisilo, pero no las de Werner y Caldwell y Werner sobre los de nitro.fenilo y toliilo, ni las de Brazier y McCombie (op. cit) a las cuales no es posible evidentemente generalizar la interpretación de Henrich, la cual queda limitada al caso particular del fenilo, ya que el del o-anisilo, basada en la formación de 2-iodo-5-cloro.anisol fué rectificada con fundamento por Ch.K. Ingold y sus colaboradores (12), quienes demostraron que al descomponerse el dicloroioduro de o-anisol se obtiene un derivado clorado de sustitución identificable con el 4-cloro.2-iodo.anisol, y no con el 5-cloro.2-iodo como pretendían los autores alemanes en 1898. Estas experiencias, por otra parte, eran las únicas halladas en la literatura que estuvieran en contradicción con la hipótesis de que las "reacomodaciones" de los dicloroioduros aromáticos no son migraciones internas, sino sustituciones de una molecula en otra. Asi, ya no es necesario que se cumpla la ley de la para-migración, sino que valen las reglas de orientación

comunes, que se cumplen tambien para el orto.iodo.anisol una vez rectificado el resultado experimental de Jannasch y Hinterkirch.

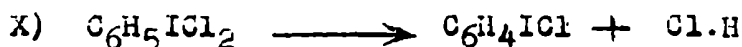
En nuestro pais, varios autores se han ocupado de los diclorioduros en distintas épocas. Asi por ejemplo, Arreguine y Garcia (13); Ruiz (14); Guglielmelli y Ruiz (15); Chanussot (16); Zappi y Deleufeu (17); Chanussot, Guglielmelli, Ruiz y Hermitte (18); Zappi y Degiorgi (19) y Zappi y Egea (20), estudiaron diversos compuestos aromaticos con esa función y otros compuestos con iodo polivalente derivados de aquellos.

Particularmente Chanussot (op.cit.) , que por primera vez preparó los diclorioduros de 2-iodo.fluorene y fluorenona, al dar las características de dichos cuerpos hace notar que su inestabilidad es mucho mayor que la de otros diclorioduros, y atribuye esto a la mayor "capacidad afinitaria" del 2-fluorenilo que al absorber una considerable energia de valencia para su unión con el iodo permite una mayor labilidad de los átomos de cloro:

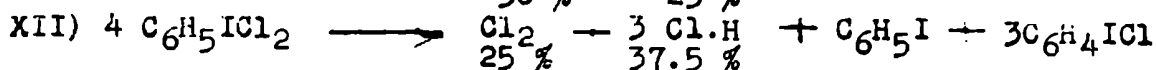
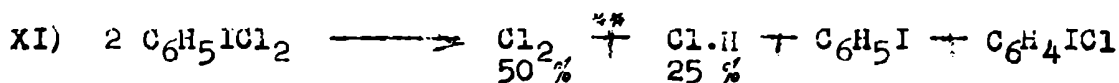


menciona luego que una vez descompuesta tal sustancia, queda un derivado clorado de sustitución cuyo estudio se realizará en el futuro, y anticipa la ejecución de este trabajo donde se estudiarán de un modo sistemático diversos diclorioduros para relacionar los valores de velocidad de reacción con las "capacidades afinitarias".

Luego, en la primera parte de la serie de trabajos de Zappi y sus colaboradores, (op. cit.) se estudia la descomposición del diclorioduro de fenilo, después de algunas consideraciones sobre la probable constitución de la sustancia explicada mediante la teoría electrónica de la valencia, las que llevaron a pensar en la posibilidad de encontrar diferencias de orden químico entre ambos cloros. Se estudió la descomposición del producto en el seno del alcohol alílico, llegándose a la conclusión de que en las condiciones que se detallan en la parte experimental, se producen simultaneamente las dos reacciones siguientes:



en las proporciones que se detallan a continuación:



Al registrar estos resultados, los autores anuncian que seguirán el estudio de la reacción, como efectivamente lo han hecho. (Partes 2 a 6 ya citadas).

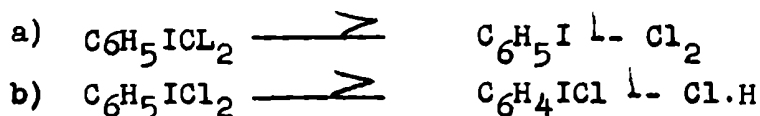
Guglielmelli y sus colaboradores (op. cit.) dejaron sentados los fundamentos teóricos y los resultados experimentales favorables al estudio de un método que basado en la cinética de la descomposición de los dicloroioduros permitiera llegar a la comparación de los radicales aromáticos, tal como lo habí anunciado Chanussot en su trabajo ya citado. Formularon además algunas observaciones al trabajo de Zappi y Deulofeu (op. cit.), creyendo, por una parte, que las ecuaciones XI y XII detalladas mas arriba significaban que la ecuación era de orden bi o tetramolecular, es decir que para producirse era necesario que intervinieran de dicloroioduro, y puntualizando, por otra parte, algunos reparos al método experimental elegido en esa experimentación. Estos últimos se referían principalmente a la posibilidad de obtener dosis de ácido clorhídrico demasiado altos, ya que, además del hidrácido desarrollado por la sustitución nuclear, había que tener en cuenta el que corresponde a la oxidación de la función alcohol:



Con este último modo de ver concordaron Zappi y Deulofeu en la parte II de su serie ya citada, y en cuanto a la primera observación, referente al orden de la reacción, quedó aclarado al publicarse la parte III (op. cit.), desde que solo se había querido establecer las proporciones en que se realizaria las ecuaciones IX y X, cuyas velocidades de reacción (no medidas), podrian coincidir de tal modo de que los productos finales fueran los indicados en XI y XII, pero sin suponer que toda la masa en reacción procediera en esta forma.

De todos modos, lo interesante es que se realizaron una serie de experiencias útiles para conocer el mecanismo de la descomposición de los dicloroioduros, todo lo cual, reunido al acopio de literatura sobre el tema, fué utilizado por mí en el trabajo presentado a la Institución Mitre (op.cit.).

Así por ejemplo, quedó demostrado que la proporción entre ambas reacciones:



varia de cero a cien según sean las condiciones experimentales, y que en el caso b), la sustitución no se realiza solamente en la posición para, como lo indicaban Keppler y otros, sino que aparecían simultáneamente el derivado en orto, y talvez pequeñas cantidades de derivado en meta, de acuerdo con las reglas de la sustitución en el núcleo bencénico.

Posteriormente, Zappi y sus colaboradores han publicado un número considerable de trabajos, siguiendo el estudio iniciado; y según manifiestan, tienen otros en vías de publicación. Particularmente interesantes me han parecido los ensayos llevados a cabo con soluciones diluidas de dicloroioduros en ampolla cerrada (21). En estas experiencias se utilizaron soluciones 0.01 N. de dicloroioduro de fenilo en tetraclorometano, encontrando que, dicha solución mantenida en la oscuridad a 37° C. no modifica su título al cabo de ocho días de preparada. El dosaje se efectuaba titulando cloro desprendible por ioduro potásico, rompiendo una ampolla por vez, de modo que en cada caso, se trató de una solución cuyo ambiente inmediatamente superpuesto no se renovó, y menos aun fué lavada por algún burbujeo de aire u otro gas.

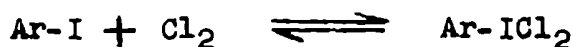
Resumiendo entonces la literatura de mi conocimiento en lo referente a la formación y descomposición de los dicloroioduros, podemos decir lo siguiente:

"Que el iodo de los iodo-arilos se presta con notable facilidad a retener unidos dos átomos de cloro cuando se los coloca en presencia de una concentración suficientemente grande de cloro, dando por resultado cuerpos cristalizables por su menor solubilidad que los iodo-arilos que les dan origen, en los disolventes orgánicos apropiados con los que se opera. Como disolventes relativamente buenos, deben señalarse los derivados policlorados de los hidrocarburos más sencillos de la serie grasa.

"El iodo unido a las cadenas alifáticas muestra, en ciertas condiciones especiales, la capacidad para formar dicloroioduros, pero la gran inestabilidad de los compuestos resultantes dificulta mucho su estudio.

"De estabilidad mucho mayor, los correspondientes derivados de la serie aromática, son sin embargo susceptibles de descomponerse espontáneamente con mayor o menor facilidad según sea el radical cíclico de que se trate y las condiciones experimentales bajo las cuales se los estudia.

"Creemos que es acertado pensar, de acuerdo a lo ya experimentado, que la formación y descomposición de los dicloroioduros aromáticos debe representarse en su forma más sencilla, con una ecuación reversible de este tipo:



"mientras que si se trata de un radical graso, como en las experiencias de Thiele ya citadas, el esquema podría ser el mismo a temperaturas muy bajas, pero en cuanto se lo deja a la temperatura ambiente, se descomponen según la ecuación:



- P A R T E T E O R I C A -

Empecemos por considerar lo que ocurre al obtenerse un dicloroioduro de arilo por el procedimiento de Willgerodt, para plantear enseguida la interpretación de tales hechos.

Para ello supongamos que nos hallamos en presencia de una solución de iodoarilo dispuesta de modo que sea posible hacerle llegar a su seno una corriente de cloro seco. Incidentalmente haremos notar que el disolvente elegido deberá ser inatacable por el cloro a la temperatura de trabajo, que es comunmente de 0 a 5°C., y que se procede en la oscuridad, con el objeto de eliminar la complicación que trae la acción fotoquímica en estos casos. Trabajando en estas condiciones, el examen del proceso en sus distintas fases nos permite detallarlo según el siguiente esquema: el halógeno comienza por disolverse y actúa enseguida sobre el iodoarilo una solución amarilla del dicloroioduro correspondiente. Este último precipita al concentrarse la solución, y en general, como resultan mucho menos solubles que los iodoarilos de los cuales partimos, resulta sencillo obtenerlos cristalinos eligiendo convenientemente la concentración inicial. De todos modos, evaporando la solución una vez que ya no se absorbe cloro, se obtiene un rendimiento prácticamente total de dicloroioduro de un alto grado de pureza, como se puede establecer mediante el balance de la reacción y análisis correspondientes.

Quiere decir que de las diversas reacciones previsibles:

- 1.) Sustitución de hidrógeno nuclear en posición favorable por Cl.
- 2.) Adición del cloro sobre las dobles ligaduras.
- 3.) Adición del cloro sobre el iodo.

la última de las mencionadas, que da origen a los cuerpos en estudio, es la que se manifiesta con una velocidad relativa superior.

No obstante, he encontrado un caso en que las cosas no parecen ocurrir así: el meta-iodotolueno en las condiciones preestablecidas se clora antetodo en el núcleo por sustitución, y luego rinde un dicloroioduro, que viene a ser el de -cloro-meta-tolueno.

Por consiguiente, en todos los casos que conocemos menos uno la velocidad de reacción según 3.) es la única importante para el balance de lo ocurrido, mientras que en el caso de excepción, el del meta-iodotolueno, la velocidad de reacción según 1.) es superior a la correspondiente según 3.), desde que los resultados del análisis demuestran que se obtiene una mezcla de dicloroioduros de 2?-cloro-5-metilbenceno y de meta tolueno, con preponderancia del primero de los cuerpos mencionados.

Para simplificar nos referiremos al caso general, y supondremos por el momento que la reacción según 3.) es la única que se verifica.

En esas condiciones, vamos a tratar de explicar los hechos, empezando por suponer, como lo mas lógico, que al disolverse el cloro y comenzar a actuar sobre el iododerivado, se llega a la siguiente ecuación de equilibrio:



cuya constante de equilibrio a una dada temperatura y presión, será el cociente de las constantes de velocidad de reacción en ambos sentidos, es decir:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2)}{(\text{C}_6\text{H}_5\text{I}) \cdot (\text{Cl}_2)}$$

desde que cuando el equilibrio es alcanzado, la cantidad de dicloroioduro que se forma es igual a la que se descompone:

$$k_1(\text{C}_6\text{H}_5\text{I}) \cdot (\text{Cl}_2) = k_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2)$$

Ahora bien. Durante la acción de la corriente de cloro, la solución una vez saturada deposita cristales, lo que permite la formación de mas dicloroioduro, a fin de mantener el cociente k_1/k_2 en tanto haya iododerivado para clorurarse, desde que la concentración de cloro se mantiene constante por el burbujeo que producimos dentro de la solución. Pero en cuanto dejamos de saturar en esta forma, o si suponemos una solución recién hecha de dicloroioduro en un disolvente inerte, el equilibrio a que hemos hecho referencia se establece; en el segundo caso, naturalmente, merced a la descomposición de la cantidad necesaria de dicloroioduro en sus cuerpos formadores.

Este modo de interpretar los hechos es lógico y probable, y no se ve contradecido por ninguno de los hechos experimentales conocidos. Tomemos por ejemplo las experiencias de Zappi, que como recordaré consistían en cerrar en ampollas de vidrio colocadas en un termostato a 37° soluciones 0.01 N. de dicloroioduro de fenile en tetraclorometano, preparadas con todo cuidado. Rempiendo sucesivamente ampollas iguales a lapsos crecientes, siempre se halló un contenido de cloro activo (dosable por tiosulfate una vez tratado el contenido de la ampolla con ioduro potásico) equivalente, aun habiende llegado a descientas horas. Creemos que ello se debe a que durante ese tiempo y consideradas esas concentraciones, la única reacción producida en cantidades ponderables es la 3.), y al dosar cloro se toman en conjunto el correspondiente a dicloroioduro mas el existente en solución.

En cambio, si se usan soluciones mas concentradas o se prolonga el tiempo suficientemente en el caso de las diluidas, se hacen presente las reacciones 1.) y 2.), de sustitución y adición nuclear. La primera sobretodo tiene importancia, por el hecho que el ácido clorhídrico originado actua como auto catalizador positivo, que hace progresar rapidamente la sustitución, lo cual a su vez provoca la descomposición de nuevas cantidades de dicloroioduro. Esto explica que Guglielmelli, etc., y Keppler comprobaren la sustitución total por haber empleade concentraciones grandes y condiciones experimentales adecuadas.

Es el caso de tener presente que un efecto facilitador semejante al que produce el ácido clorhídrico, es posible observar por la acción de la luz, y asimismo la presencia de cualquier sustancia ávida de cloro. La primera es una acción fotoquímica cuyo estudio ha de ser de interés sin duda alguna, y en cuanto a la segunda, no es sino una generalización de lo ya dicho para el caso en que el cloro se sustituye sobre el mismo núcleo donde antes se hallaba la función dicloroioduro, que es el que juega entonces el papel de aceptor de cloro. Tal aceptor puede ser, por ejemplo, la para-acetanilida de las experiencias de Ingold (op. cit), o cualquier otro compuesto, como en las experiencias con reactivo de Grignard de Guglielmelli y sus colaboradores. Mas adelante tendremos ocasión de volver sobre el punto, citando mas experiencias.

En presencia de todos estos antecedentes, nuestro propósito fué estudiar la reacción de descomposición en sí, limitandome a considerar diluciones suficientemente grandes con el objeto que no fuera importante la acción secundaria. Así por ejemplo, las soluciones que obtuve dejadas quietas en la oscuridad mantenían su título durante doce y mas horas, aunque no se colocaron en ampollas cerradas como en los experimentos de Zappi y sus colaboradores.

Una de estas soluciones, colocadas en una cámara parecida a un frasco lavador, de tal modo que pueda en efecto ser lavada por una corriente de aire puro y seco, se descompone a partir del instante en que se empieza a trabajar, perdiendo su título con una rapidez que depende del radical aromático elegido como soporte del dicloroioduro. En estas experiencias, pues, eliminamos el segundo término del primer miembro en la ecuación de equilibrio escrita mas arriba, es decir el cloro disuelto, y por eso la reacción progresa en el sentido de la descomposición.

Los números que representan las distintas velocidades de descomposición son las constantes de integración que resultan de aplicar la fórmula:

$$k_1 = \frac{1}{T} L \frac{a}{a-x} \quad \text{donde}$$

T = Tiempo
 L = Log. natural
 a = conc. inicial
 x = cantidad descompuesta

La posibilidad de aplicar con buenos resultados esta fórmula, como también el hecho que la constante no varíe al cambiar la concentración inicial, por lo menos dentro de un cierto margen de concentraciones, mas bien diluida, por supuesto, significa que la reacción es una del tipo denominado monomolecular, es decir que ella es independiente del choque de las moléculas entre sí, produciéndose espontáneamente, como en los casos de la descomposición del bromoetil, estudiado por Vernon y Daniels (23), o de la descomposición térmica del triclorometilcloroformato, de Ramsperger y Waddington (24), y tantos otros.

Relacionando cuantitativamente los valores hallados para cada radical, se obtiene un cuadro comparativo en el que puede atribuirse la unidad al fenilo, tal como lo hacen Taffeneau y Orekoff en su sistema para comparar la reactividad de las moléculas (25).

Esto es lo que puede verse en el Cuadro No 9, donde están resumidas las curvas de descomposición de ocho dicloroioduros y el cuadro de valores obtenidos. De los ocho ejemplos que presentamos, seis forman parte de las tablas de Tiffeneau, estudiados por otros métodos, y todos ellos coinciden con los valores previamente establecidos, en forma bastante satisfactoria. Dos radicales nuevos han sido estudiados en el curso de este trabajo: el p-nitro.fenilo y el 2-fluorenilo, contribuyendo así a la formación de las tablas mencionadas. El método de los dicloroioduros puede considerarse suficientemente probado con la coincidencia de valores detallada, y que puede examinarse en detalle en el cuadro que va en la siguiente página; ello nos da derecho para ubicar y darle un número al p-nitro.fenilo, que resulta con una "capacidad afinitaria" de 0.46, lo mismo que para el 2-fluorenilo, que aparece con 6.43. Ambos valores están de acuerdo con lo que sabemos del modo de reaccionar de ante diferentes reactivos en los compuestos químicos estudiados. (Vease, en lo que respecta al fluoreno el trabajo ya citado de Guglielmelli, Chanussot, Ruiz y Hermitte).

Además de los ocho cuerpos mencionados en el cuadro No 9. hemos estudiado la descomposición de un dicloroioduro más, con el resultado que puede verse en el cuadro No. 11, y que evidentemente está fuera de lo que podía esperarse; por eso se lo verá figurar en el resumen de la pag. 17 con un interrogante. Se trata del o-nitro.fenilo, cuyo dicloroioduro, perfectamente cristallizable y de características físicas semejantes al de p-nitro.fenilo, una vez puesto en solución y lavado con aire seco a 50° como los demás, se descompone con una velocidad que llama la atención por lo grande. Con respecto al fenilo viene a ser unas 888 veces más rápido, y comparado con su isómero el O-Nitro.fenilo (al cual debía parecerse) es nada menos que 1960 veces más rápido, lo que sale fuera de toda previsión. Esto es acreedor a una investigación cuidadosa, que por el momento no he tenido tiempo de realizar; a causa de ello daré el resultado de un modo provisoria y solo a título informativo, de acuerdo a las tres experiencias registradas en el Cuadro No. 11. Como se verá examinando este último cuadro, el es el único en el cual se ha tomado como unidad de tiempo el minuto, de modo que para compararlo con el 2-fluorenilo hubo que hacer en el cuadro No. 8 una escala especial con el tiempo en minutos, y calcular la constante k_1 que resulta en esa forma.

Esta velocidad de descomposición del dicloroioduro de o-nitro.fenilo recuerda a las que resultan con los demás dicloroioduros cuando en vez de operar en la oscuridad, se trabaja a la luz difusa del laboratorio. Algunas de nuestras primeras experiencias fueron encaradas así, y el cuadro No. 12 da una idea de ello: pero a fin de alejar cualquier duda en lo referente al o-nitro.fenilo, una de las experiencias con dicha sustancia fue realizada durante la noche y sin luz artificial; los resultados no variaron. Y cosa curiosa, el dicloroioduro de o-nitro.fenilo cristalizado es tan estable como su isómero el de p-nitro. Conservado en un embudo de

porcelana oscura, de los llamados Buchner, a través del cual pasaba aire a la temperatura de 5 a 10°C. permaneció en perfectas condiciones durante 24 horas, al cabo solo había perdido un 7 % de su cloro activo.

Haremos un paréntesis para presentar el

CUADRO COMPARATIVO DE LAS CAPACIDADES AFINITARIAS OBTENIDAS POR DISTINTOS METODOS , EN COMPARACION CON EL BASADO EN LA LA DECOMPOSICION DE LOS DICLOROIODUROS.

RADICAL ESTUDIADO	METODOS BASADOS EN LA . . .				RESUMEN DE LOS METODOS ANTERIORES	METODO DE LA DESCOMPOSICION DE DICLOROIODUROS
	HALOCROM. DE CARBINOS	HIDROLISIS DE OXAZOLES	REDUCCION DE HIDRAZINAS	HIDROL. DE CLORUR. DE BENCILO		
C_6H_5-	1.	1.	1.	1.	1.	1.
$o-CH_3CH_4-$	2	-	2.89	2.26	2.57	2.63
m- " -	2	-	1.10	1.03	1.07	-
p- " -	2	-	2.25	1.55	2.10	1.98
$o-Cl \cdot C_6H_4-$	-	-	1.21	-	1.21	-
m- " -	-	-	0.66	-	0.66	-
p- " -	-	-	1.05	-	1.05	0.96
$o-NO_2C_6H_4-$	17.64	23.40	-	-	20.57	886.00 ?
m- " -	0.57	0.36	-	-	0.46	0.50
p- " -	-	-	-	-	-	0.46
$4-C_6H_5C_6H_4-$	3.19	-	-	3-26	3.24	3.07
2-FLUORENIL	-	-	-	-	-	6.43

Otro radical que no pudimos estudiar a pesar de nuestros deseos fué el m-tolilo. Los motivos de ello no tienen nada que ver con la dificultad presentada con el o-nitro-fenilo, sino que en este caso nos fué imposible preparar el dicloroiodure.

(26)

Sin embargo, Willgerodt y Umbach dicen haberlo obtenido disolviendo el m-iodotoluene en kerosene, enfriando con hielo y precipitandolo con cloro en la forma común, y Caldwell y Werner (op. cit.) expresan que no han encontrado dificultades en prepararlo disolviendo en cloroformo simplemente. Yo no conseguí obtener dicho compuesto a pesar de haber operado con diversos disolventes y distintas temperaturas, como podrá verse detalladamente al leer la parte experimental de este trabajo. Lo que se obtenia con facilidad en diferentes tentativas, era el dicloroioduro de cloro-tolueno, es decir que antes de producirse la adición sobre el iodo, tenia lugar una sustitución nuclear, como quedó comprobado por los analisis. Un ensayo de velocidad de descomposición efectuado a titulo de prueba, dió un valor semejante al obtenido previamente para el p-cloro-fenilo, lo cual se explica, pues el metilo en posición meta no tiene mayor influencia, y toda la actividad es debida al Cloro. No sería imposible que los autores que dicen haber preparado el cuerpo en cuestión hayan sufrido el mismo percance, y lo hayan pasado por alto. En realidad, la primera impresión de que algo no andaba correctamente la tuve al ensayar el compuesto y notar su anormal velocidad de descomposición; después de eso, procedí a los analisis y encontré en donde residia la dificultad. Todo ello irá detallado en la parte experimental.

Intentamos asimismo obtener un dicloroioduro no aromático, eligiendo el iodociclohexane, por lo interesante que resultaría compararlo con el benceno. Se efectuaron distintos ensayos, llegando a temperaturas de 60 y 70 grados bajo cero, sin conseguir otra cosa que la separación de iodo y cloración consiguiente. Son los mismos resultados obtenidos por Werner (op. cit.) con los iodobutilo secundario y terciario, iodo-isoamilo y iodo-hexilo Normal.

Pero volvamos un poco sobre las experiencias fundamentales que como se ha dicho, estan resumidas en los cuadros 1 al 8, comprendiendo en total 41 ensayos. Vemos que cada cuadro tiene por lo menos cuatro experiencias cuyos puntos se han reproducido en forma aceptable, manteniendose dentro de lo que consideramos un buen margen de variabilidad; queremos decir con esto que las diferencias observables por arriba y por debajo de la curva media son atribuibles a errores en los dosajes.

Las concentraciones ensayadas han sido 0.100, 0.050 y 0.025 Normal, tomando como peso normal, el de media molécula, pues cada una tiene dos cloros activos. Revisando los distintos cuadros, vemos que en muchos casos en que se ensayaron las tres concentraciones mencionadas no dejó nada que desear la constancia

de los valores de k_1 . El único caso en que pudo observarse diferencia importante al emplear la concentración mayor (0.100 N) fué el del dicloroioduro de fenilo. Las cinco experiencias registradas en el Cuadro No. 10 fueron hechas con todo cuidado en cuanto a precauciones de prolijidad, limpieza, oscuridad, ect., y de ellas se desprende que cuando dicho cuerpo está en solución N/10, se descompone con velocidad 78.5% mayor que cuando se lo disuelve en concentraciones N/20 o N/40. Esta mayor velocidad de reacción para soluciones relativamente concentradas, no significa que la reacción cambie de tipo, ya que la nueva constante se mantiene idéntica a sí misma con respecto al tiempo; indica en cambio que la descomposición ha sido catalizada por algún agente cuya influencia no se hizo sentir en forma tan decisiva en soluciones diluidas. Si recordamos lo dicho algunas páginas atrás sobre la influencia del ácido clorhídrico, tendremos la explicación de todo ello.

De todos modos, esperemos que nuevos trabajos de investigación resuelvan definitivamente el punto, y por ahora nos limitaremos a considerar lo que ocurre en las soluciones diluidas (N/20 e inferiores) para las cuales los resultados se hallan en perfecto acuerdo con los principios de la dinámica química. Una observación que debemos hacer presente es que el tiempo de duración de una determinada experiencia nunca pasó de las cien horas, y cuando los dicloroioduros son de descomposición lenta como el de p-nitrofenilo y m-nitrofenilo, en este lapso no alcanzamos a constatar más que la desaparición de la mitad de la sustancia. Pero desgraciadamente, inconvenientes insalvables de orden material no nos han permitido seguir una sola experiencia por más tiempo, de modo que en dichos casos nos referiremos a la primera parte de la reacción, (que es sin duda la más interesante).

Para otros dicloroioduros más rápidos en su descomposición como el de p-clorofenilo y fenilo, en las cien horas llegamos al 65% del total, y en los restantes, más rápidos aún, se comprobó hasta un 85 % de la total desaparición del dicloroioduro colocado en un principio. En estos últimos casos no es el tiempo lo que nos ha impedido llegar a constatar la total desaparición, pero no he colocado los puntos obtenidos en los diagramas porque en las partes finales ellos generalmente se apartan de la curva seguida hasta entonces, dando por resultado que la constante comienza a disminuir de valor. Naturalmente, un estudio más completo del asunto deberá investigar que es lo que pasa en ese caso; por ahora me limito a considerar dicha primera parte de la reacción, que como dejo dicho abarca por lo menos, el 50% del total, y en algunos casos, hasta el 85%.

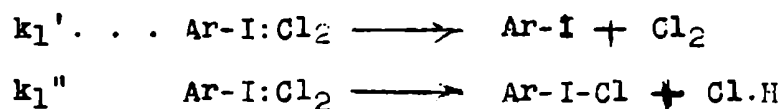
En la parte experimental serán descritas todas las condiciones de los ensayos, y así podrá hacerse la crítica minuciosa de los resultados, pero ahora deseo hacer resaltar la forma como

fueron encaradas y contestadas dos o tres observaciones de carácter fundamental, que se refieren no ya a la última parte de la experiencia sino a todo el trabajo.

La primera es que los valores hallados pudieran depender de la mayor o menor eficacia con que se verifique el lavado con aire. Para resolver este punto se hicieron experiencias con arrastres a diversas velocidades (duplicando o reduciendo a la mitad el burbujeo) y en algún caso se aumentó la eficiencia del lavado multiplicando mucho la superficie de contacto y división de la burbuja, sin que variaran los resultados. En esa forma quedó resuelta favorablemente la cuestión, pero de todos modos, una vez terminado el periodo de ensayo, se trató de mantener una cierta velocidad de lavado constante, no tanto por lo que pudiera influir en la velocidad de descomposición sino para que pudiéramos conocer exactamente la velocidad de evaporación del disolvente, y entonces restablecer con exactitud el volumen primitivo. Esto tiene importancia sobretodo del punto de vista de la seguridad en los dosajes.

La segunda observación que podría perturbar la seguridad de las conclusiones es la referente a la inalterabilidad del disolvente (tetracloroetano) durante la descomposición, y la parte activa que podría jugar en el resultado; dicho con otras palabras, interesaba mucho conocer hasta que punto el disolvente elegido se mantenía inerte frente a las reacciones que se producían en su seno. Los ensayos que en diversos sentidos se realizaron para aclarar este punto fueron completamente favorables a la hipótesis de la pasividad del disolvente, es decir que su intervención en la magnitud de los números resultantes no pudo ser puesta en evidencia. Se consideró, entre otras cosas, la posibilidad de cambiar un disolvente por otro, sin que se modificaran los resultados, y la identidad del disolvente usado con uno nuevo, el que volver a usarse en otras experiencias; en la parte experimental se explicarán minuciosamente todos esos controles.

Por último, queremos referirnos a la posibilidad, (de un punto de vista estrictamente teórico), de que la constante medida k_1 fuera el resultado de dos constantes monomoleculares:



es decir: una por descomposición y otra perteneciente a transposición intramolecular.

Veamos en síntesis lo que se ha hecho para aclarar el punto. Ante todo tratamos de comprobar lo que sabíamos por la literatura sobre el proceso de sustitución que se opera con ciertos núcleos. Para eso elegimos, por una parte, el diclorioduro de p-nitrofenilo, que según las experiencias citadas devuelve todo su cloro como tal, y por otra parte, el diclorioduro de fenilo, el cual da derivados de sustitución nuclear.

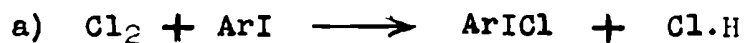
Con el propósito de recuperar en forma eficiente el cloro desprendido de la cámara de reacción utilizamos dos frascos lavadores colocados entre ella y el regulador de vacío, los cuales contenían una solución receptora de yoduro potásico acidulado con clorhídrico. El primer frasco era el receptor propiamente dicho, el segundo operaba como testigo. Ambos protegidos de la acción de la luz, que los ensayos en blanco indicaron responsable de una leve auto coloración, es decir, liberación de yodo no atribuible a un pasaje de cloro correspondiente. Operando entonces sobre una descomposición por arrastre como la anteriormente descrita, pero sin abrir para nada los tubos, de modo de no perder gases ni sustancia hasta dar por terminada la experiencia, se pudieron constatar los siguientes resultados:

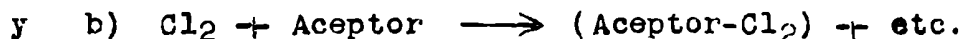
SUSTANCIA (Dicloroyoduro de)	CONCENTR.	% Cl recuper.	% Cl corresp. a sustitución
p-nitrofenilo	0.05 N	100 %	0 %
fenilo	0.05 N	83 "	8.5 "
fenilo	0.10 N	66 "	17.0 "

Relacionando estos datos con lo que se deduce de las curvas de descomposición, resulta claro que el ácido clorhídrico correspondiente a una sustitución importante (arriba de 10 %) provoca una evidente aceleración en la disociación del dicloroyoduro de fenilo, aunque manteniéndose el tipo de reacción, en tanto que cuando el mismo ácido clorhídrico solo existe en pequeña proporción, sus efectos son poco importantes.

Estas experiencias son la confirmación de lo que habíamos deducido por trabajos anteriores. En cuanto a la posibilidad de que, en vez de sustitución consecutiva a la descomposición, se trate de una mezcla de dos reacciones simultáneas: a) disociación, con constante de velocidad k_1 , y b) transposición intramolecular, con constante k_2 , es suficiente a mi juicio recordar, de entre la argumentación en contra de Ingold, Guglielmelli, y sus respectivos colaboradores, el hecho de que nunca se ha observado migración intramolecular hacia una cadena lateral existiendo posiciones favorables en el núcleo, cosa que puede ocurrir con la sustitución (caso de los toluenos dicloroyodados); y la amplia variabilidad obtenida experimentalmente (de 0 a 100%) en cuanto a la sustitución se refiere, con solo modificar el aceptor de cloro puesto en presencia del dicloroyoduro en descomposición.

Respecto a este último punto, se comprende sin esfuerzo como la distinta "avidez" del aceptor de cloro pueda alterar la velocidad de reacción relativa de ambas ecuaciones químicas:





pero la presencia de un tal aceptor no puede modificar la velocidad de reacción de una transposición que se verifica en lo interno de la molécula, prescindiendo de las condiciones externas, salvo la que comprenda suministro de energía, como ser: iluminación y temperatura.

Además de los aceptores de cloro mencionados en los trabajos a que ya pasamos revista, agregaremos aquí una serie de experiencias de cloración mediante dicloroioduros aromáticos, principalmente de fenilo, cuyo rendimiento variable en todas proporciones corrobora lo que llevamos dicho. Tales son:

La acción del dicloroioduro de fenilo sobre el tiofenol, por (Robert y Otto, (27); la acción del mismo dicloroioduro sobre el malonato sódico y el cianacetato sódico, a los que transforma en los ésteres correspondientes del ácido etano-tetracarbónico y dicianosuccínico respectivamente, experiencias de Hodgson en 1908 (28); el trabajo de Zlaratow, en 1913, (29), sobre el tratamiento de los ácidos grasos no saturados mediante una solución de dicloroioduro de fenilo para determinar el índice de cloro de las sustancias grasas; las experiencias de Sachs y Monatsch en el mismo año (30), estudian la acción del cloro desprendido del dicloroioduro de fenilo sobre el acetilacetato de etilo, con saturación de la doble ligadura en posición alfa; y la acción sobre el fenol y la anilina, estudiadas por Willgerodt en el curso de sus numerosos trabajos sobre dicloroioduros, y publicadas en conjunto en un libro suyo sobre la cuestión (31).

Después de la auto-crítica que acaba de leerse hecha al trabajo que presento, solo me resta referirme a su relación con las teorías de la valencia, para luego justificar las conclusiones que, de acuerdo a mi modo de ver, pueden sacarse en limpio.

Durante la enumeración de los antecedentes no hice mención de trabajos que, basados en estudios de compuestos del iodo trivalente, y en particular, de los iodocloruros de arilo, pretendieran explicar determinada estructura, o favorecer cierta hipótesis acerca de la vinculación real de los distintos elementos que constituyen las sustancias estudiadas durante nuestro trabajo experimental.

Tal omisión se debe al propósito de no mezclar dos asuntos cuyas características justifican su estudio por separado; y si se desea abarcar ambos, entonces deberán ir uno a continuación del otro.

El primero es el registro de fenómenos por la experimentación de laboratorio, sobre la base de lo que podríamos llamar

las nociones clásicas de valencia, que involucran conocimientos familiares a los químicos en general.

El segundo se refiere a los esfuerzos realizados por los fisico-químicos para armonizar las teorías fisico-matemáticas sobre la naturaleza del átomo, con la enorme diversidad de conocimientos empíricos acumulados por la experimentación en el laboratorio de química.

Creemos que las teorías sobre la constitución del átomo, elaboradas en los últimos treinta o cuarenta años por mentes de la talla de Planck, Poincaré, Einstein, Lord Kelvin, Moseley, Rutherford, Sommerfeld, Bohr, Langevin, para no citar sino los que recordamos por haber leído de ellos, o por haber visto resumidas sus especulaciones en interesantes obras de conjunto, como son las de los profesores ingleses J.J. Jeans y N.V. Sidgwick, aparecidas en los últimos años, son verdaderamente cautivantes por la profundidad de sus concepciones de orden universal y la firmeza del basamento sobre el cual se edifican.

Por otra parte, los ponderables esfuerzos de los Fry, Langmuir, Lewis, Weiland, y el mismo Sidgwick, comienzan por explicar maravillosamente la casi totalidad del sistema periódico, y los fenómenos químicos más sencillos, pero van admitiendo cada vez más excepciones en llegando a los que ofrecen mayor complejidad. Sin embargo es gracias a estos esfuerzos que cada vez ampliamos el círculo de nuestros conocimientos, y así resulta que tienen explicación satisfactoria mayor número de hechos experimentales a medida que pasa el tiempo, PERO SIEMPRE A FAVOR DE MODIFICACIONES DE MAYOR O MENOR IMPORTANCIA en las hipótesis originales.

Ahora bien. Tal como lo dice Sidgwick en el prefacio de su libro "La teoría electrónica de la valencia", en 1927, "-el Químico que desee expresar los símbolos y sus ligazones mediante las realidades que representan, (electrones, núcleos y órbitas) debe aceptar las conclusiones físicas en su totalidad, debe abstenerse de asignar a los conceptos de la Física atómica propiedades que los físicos han demostrado no tener, y por consiguiente, evitar de emplear la terminología de la Física sin estar preparado para reconocer sus Leyes."

El Otro camino que le queda es tomar el concepto de valencia de Kekulé, asimilar bien las modificaciones introducidas por Claus y Werner, y explicar los fenómenos observables en el Laboratorio "-sin adjudicar a los símbolos determinada significación física para explicar la reactividad de los átomos en la molécula". (Sidgwick, op. cit.). Procediendo así, el relato de su trabajo queda incluido en el primer grupo, con referencia a la clasificación que hicimos más arriba, y deliberadamente se excusa de penetrar en un terreno que no le es completamente familiar, confesando lo cual no hace sino dar una prueba de su honradez científica.

De todos modos, sus observaciones no podran ser dejadas de lado por quienes se dediquen a la critica de trabajos experimentales con el fin de llevar adelante los propositos de la segunda categoria de investigadores.

Con referencia a nuestro trabajo, existen entre otros, los ensayos de explicaciones estructurales (electrónicas), para los diclorodioduros, formulados por Ingold e Ingold en 1926 (320); los de Zappi y Deulofeu, en 1929 (op. cit.), y los de Sidgwick que pueden verse en las pag. 292 y 293 de su obra ya citada. No se halla entre estas memorias un acuerdo satisfactorio, existiendo en cambio hechos que llaman la atención a sus mismos autores por lo difícil que resulta encuadrarlos en el orden general de la cuestión.

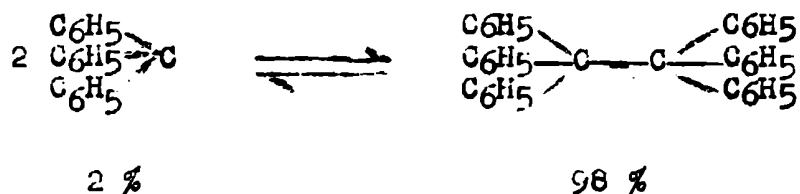
En consecuencia, nos limitaremos a formar parte del grupo que explica las reacciones químicas con símbolos desprovistos de sentido físico. Y para terminar, una breve alusión al concepto de "capacidad afinitaria" y su utilidad en el campo experimental de la Química Orgánica.

A Kekulé se debe la idea de la equivalencia de intensidad en las uniones que vinculan un elemento con dos o mas diferentes en una molécula. Claus, y sobre todo Werner, modificaron este concepto de la equipartición de la valencia, en el sentido de que la calidad del elemento vinculado hace variar la intensidad de la unión. Lo veremos claramente con algunos ejemplos.

1.- El átomo de carbono en presencia de átomos de cloro se une a cuatro unidades de este último. En este caso, admitimos que la intensidad de unión es igual en las cuatro direcciones del tetraedro regular según las cuales se orientan los halógenos en el CCl_4 .

2.- No ocurre lo mismo en el caso del triclorometano: CHCl_3 ; variando la calidad de los sustituyentes, no tiene por que ser igual el valor de la unión; es lícito pensar que los tres átomos de cloro tengan entre sí una cantidad de energía de unión igual, pero el hidrógeno tendrá otra mayor o menor, esto no sabemos por ahora, pero diferente.

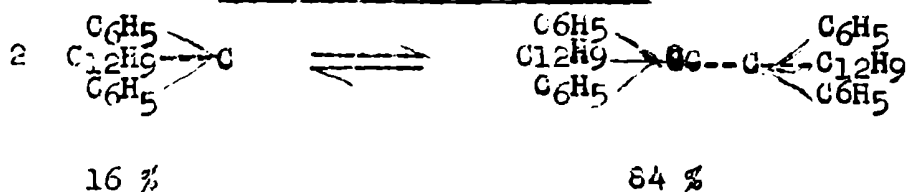
3.- Recorriendo una amplia escala de cuerpos en que la repartición de la que llamamos energía de unión (para darle algún nombre) de los átomos se modifica siempre de acuerdo a la naturaleza del sustituyente, llegamos al interesantísimo descubrimiento de Gomberg efectuado a principios de siglo: la existencia de lo que se llamó "radical libre", en equilibrio con la forma saturada, en el producto de reacción del trifenil-clorometano con ciertos metales finamente divididos y operando al abrigo del aire:



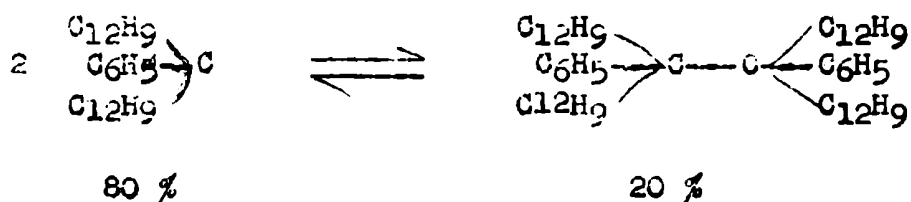
No es que se trate de un carbono trivalente, sino que, la gran capacidad del fenilo, triplicada, ha sido suficiente para saturar, aunque en solo un 2 % de las moléculas presentes, la afinidad del carbono, o la capacidad de combinación de un átomo de carbono, para decirlo con otras palabras.

3.- Cuando se reemplazan los radicales fenilo del trifenilmetano por bifenilo, cuya capacidad afinitaria es considerable →, aumenta paralelamente el porcentaje de radical libre que se mantiene en equilibrio con la forma saturada, (dando a esta palabra el sentido que le daría Kekulé). Así resulta que el di-fenil, bifenil. metilo se encuentra en equilibrio cuando su masa es del 16% sobre el total, y el fenil, di-bifenil. metilo llega hasta el 80%. En esas condiciones, podía esperarse un elevado porcentaje para el tri-bifenil. metilo, y efectivamente, sabemos que se lo ha preparado como cuerpo cristalizado y perfectamente estable, puesto que prácticamente la totalidad de las moléculas se hallan en el estado de radical libre.

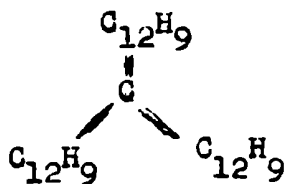
DI-FENIL, BIFENIL. METILO.



FENIL, DI-BIFENIL. METILO.



TRI-BIFENIL. METILO.



El examen de estos ejemplos deja bien claramente establecida cual es la categoría de fenómenos de que deseamos ocuparnos cuando hablamos de "capacidad afinitaria". Es seguramente difícil dar una definición precisa y exacta, sobre todo si se desea luego quedar en buenas relaciones con la noción física de valencia. Probablemente, esto es imposible. Tiffeneau dice, refiriéndose al punto, que: "debe entenderse por capacidad afinitaria de un radical la suma global de todas las afinidades de que pueda disponer"; "sea bajo la forma de afinidad intercambiada con el átomo sobre el cual es ha fijado, sea como afinidad intercambiada a distancia con otros átomos de la molécula de la cual forma parte, sea en fin como afinidad libre".

Todo radical tiende a unirse mediante el máximo de energía posible; de ahí que la fuerza de unión sea una parte proporcional de la capacidad afinitaria en la mayoría de las reacciones químicas donde es posible su estudio. Es nada más que coleccionando los datos de diversas reacciones donde tome parte un cierto grupo o radical, que llegamos a establecer su capacidad afinitaria, o sea su modalidad cuantitativa de reaccionar, la medida de sus propiedades químicas, pues todo esto queremos significar con el número comparativo que llamamos capacidad afinitaria. El nos da la idea del comportamiento e intensidad en ese comportamiento, de toda función química unida al radical a que nos referimos. Es posible de este modo encauzar investigaciones, prever hechos, llegar directamente al fin perseguido; en una palabra: disponemos de un arma práctica a los efectos de la investigación de Laboratorio, que puede eventualmente, además, servir alguna vez de ayuda en las especulaciones de la ciencia pura, vale decir, la fisico-química.

Para probar con hechos lo que acabamos de referir acerca de la importancia práctica de estas nociones, deberíamos repetir aquí las explicaciones de Tiffeneau sobre la trasposición al deshidratar pinaconas diaimétricas; la isomerización de los óxidos de etileno disimétricos; y tantos otros casos. Nos limitaremos a mencionar uno muy sencillo, de orden experimental, anotado durante el curso del trabajo de preparación de materias primas: es un hecho conocido que al efectuar la diazotación de la anilina debe mantenerse la temperatura por debajo de 5°C. para evitar pérdidas por eliminación de nitrógeno; en cambio cuando se trabaja con 4-bifenilo, cuya capacidad afinitaria es considerablemente superior, basta con operar a temperatura ambiente, desde que el azo grupo se halla más energicamente ligado al radical aromático, y así llegamos al caso del 2-fluorenilo, descrito por Chanussot (op. Cit.) para diazotar la amina del cual conviene calentar a unos 40°C.

Ahora bien. Si consideramos bajo el mismo punto de vista el p-tolilo, cuya capacidad afinitaria es intermedia entre el fenilo y el bifenilo, vemos que al diazotar la amina correspondiente solo es menester colocar agua fresca alrededor del vaso donde se efectúa la reacción, pero si se trata de la m-toluidina, es decir, un radical del mismo peso molecular, y configura-

ción igual, nos encontramos con que el metilo influye poco o nada hacia la meta posición, y por lo tanto, la capacidad afinitaria del m-tolilo es muy semejante a la del fenilo; esto trae como consecuencia que al diazotar la m-toluidina se observen burbujas gaseosas si la temperatura llega a 8-10°C. lo que indica la necesidad de mantenerse por debajo de esa zona peligrosa, es decir, en el límite de los 5°C que hemos dado para el caso de la anilina. Gracias a estos hechos, y el modo general de encararlos, es que podemos prever que cuando deseemos preparar el diazoico del 3-amino.difenilo, habrá que mantener la temperatura baja como si no se tratara de un radical tan grande, guiandonos solo por su capacidad afinitaria.

Como dijimos hace un momento, las tablas de capacidades afinitarias de los radicales orgánicos se forman coleccionando sistemáticamente los datos sobre el modo de comportarse en diferentes reacciones. Para ayudar a su conocimiento, Tiffeneau los procedimientos en directos e indirectos, siendo los primeros aquellos que operan sobre un cuerpo que posee los dos radicales a compararse, y los segundos, los que manteniendo en todos los casos una misma función, hacen variar el radical; los métodos del primer grupo, pues, comparan directamente los radicales que se desea estudiar, mientras que los pertenecientes al segundo grupo, experimentan una misma reacción en diferentes radicales, pero tomando uno por vez, para hacer su comparación final una vez reunidos todos los datos.

Además, los métodos utilizados en una u otra forma, se dividen en tres categorías, de acuerdo a las características del proceso experimental en que se basan. Así tenemos:

- 1.- Determinación de velocidad de reacción.
- 2.- Estudio de un determinado equilibrio.
- 3.- Estudio de los productos finales.-

Para ejemplificar todo lo que llevamos dicho, transcribiré a continuación un cuadro tomado de la memoria ya citada de Tiffeneau y Orekoff, donde se han reunido algunos de los métodos mas utilizados.

	<u>M E T O D O S</u>	<u>E J E M P L O S</u>
DIRECTOS	Velocidad de reacción	Ninguno
	Equilibrios	Id. id.
	Productos finales	Desdoblamiento de cetonas por el $\text{Cl.NH}_2\text{Na}$. Acción del BrCN sobre las aminas. Desdoblamiento de éteres oxidados por el sodio.

<u>M E T O D O S</u>	<u>E J E M P L O S</u>	
INDIRECTOS	{ Velocidad de reacción	{ Hidrólisis de los benzoxazoles Reducción de las hidrazinas. Hidrólisis de los cloruros de bencilo.
	{ Equilibrios	{ Disociación de los exaariletanos. Halocromia de los carbinoles.
	{ Productos finales	{ Deshidratación de las pinaconas. Isomerización de los oxidos de etileno.

Leyendo la crítica que hace Tiffeneau a los trabajos sobre el tema, es fácil advertir que aun queda mucho por hacer, dado que los métodos tienen sus defectos mas o menos grandes, y los resultados desde el punto de vista cuantitativo dejan bastante que desear. Concretandonos al caso de los métodos cronométricos (medida de la velocidad de reacción), vemos que Franzen (33) al medir la velocidad de descomposición de las fenilhidrazinas sustituidas por reducción con cloruro estannoso, se encuentra con constantes que disminuyen apreciablemente con el transcurso del tiempo en la reacción monomolecular estudiada, sin que se sepa a que atribuirlo. Debemos hacer notar que es este uno de los métodos mas completos y de los que ha dado mejores resultados entre todos los propuestos.

Teniendo en cuenta estas observaciones, creemos que no será inocua la propuesta de nuestro sistema para medir la capacidad afinitaria mediante la descomposición de los dicloroioduros, después de haber estudiado en detalle como lo hicimos antes todas las características del modo de proceder, y la crítica teórica y práctica que siguió a tal descripción.

Aparte de este interés, por cierto considerable, el estudio de que damos cuenta en esta tesis tiene el de tratar un asunto en el cual se halla empeñado el Laboratorio de Química Organica de nuestra Facultad, de modo que en esta forma contribuimos con nuestro esfuerzo a su definitiva resolución.

- P A R T E E X P E R I M E N T A L -

1.- Preparación de los diclorioduros de arilo.

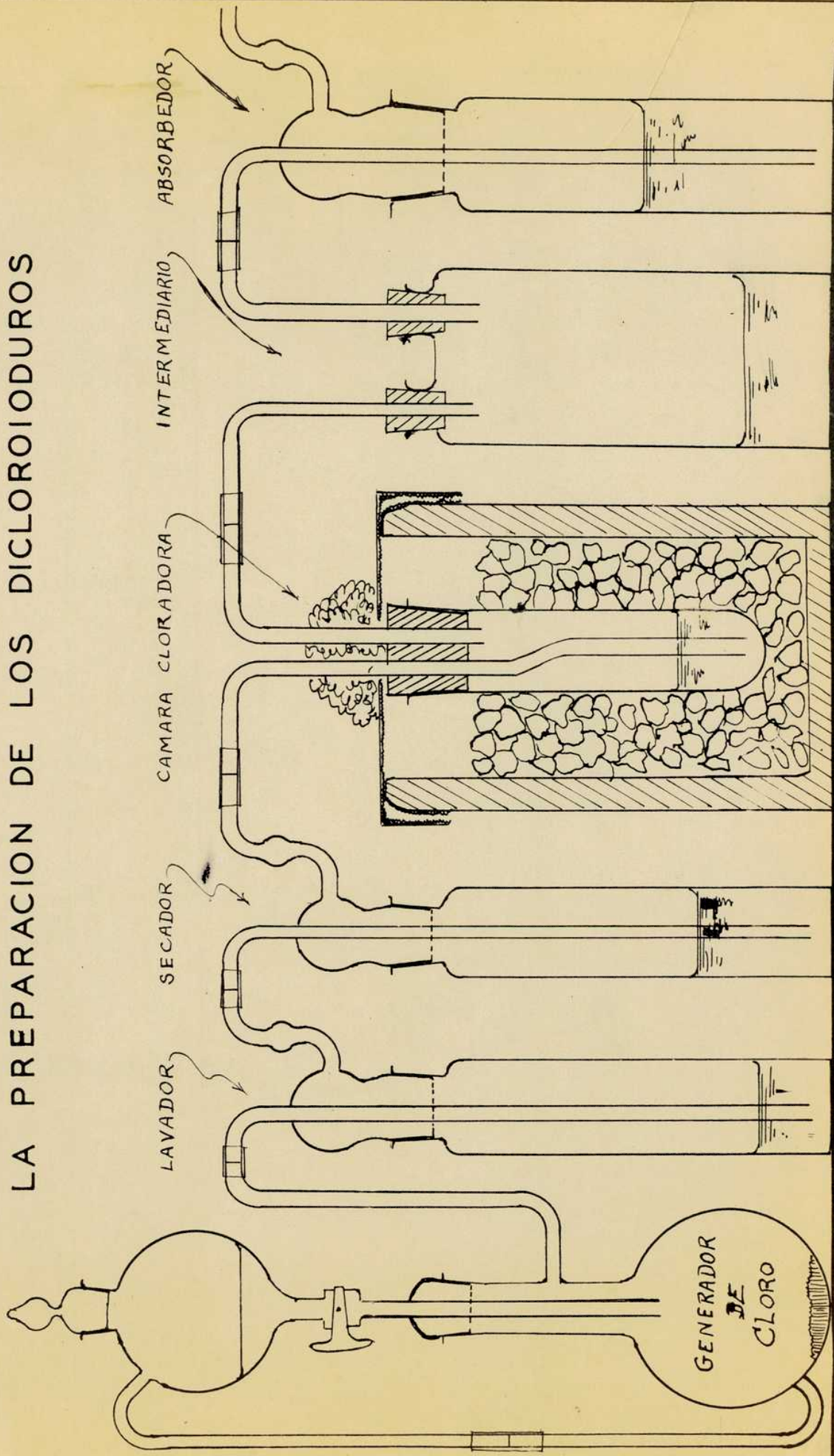
Una vez obtenidos los derivados iodados suficientemente puros, tal como será descrito en el anexo a esta parte experimental, se procedía a la preparación de los diclorioduros utilizando la técnica de Willgerodt con ciertas modificaciones que puntualizaremos a continuación.

Como la preparación de la sustancia tenía por objeto su estudio inmediato, solo procedíamos cuando todo se hallaba listo para la reacción subsiguiente, de modo que el diclorioduro fuera utilizado completamente fresco. Haré notar, sin embargo, que a pesar de haber adoptado estas condiciones como "standard", algunas veces a título de ensayo se utilizó diclorioduro con 24 horas de preparado, sin que fuera dable observar diferencias con los resultados obtenidos con sustancia recién preparada. En aquellos casos se mantenía el diclorioduro en un Buchner de porcelana para poder renovar el ambiente mediante la trompa de agua, y se lo privaba de la acción de la luz mediante una cubierta opaca a propósito que no impidiese la ventilación.

Utilizando cloroformo seco se procedía a la disolver el iodo derivado. Cuando se trataba de cuerpos sólidos a la temperatura ordinaria, el título de la solución se elegía de modo que se mantuviera a cero grados, y en el caso de ser muy soluble, así como cuando se trataba de iododerivados líquidos, se utilizaba una concentración teniendo en cuenta el volumen ocupado por la masa cristalina de diclorioduro al precipitar, pues si se la hace en soluciones en exceso cocentradas, se tapa el tubo adyuctor del cloro, y existe el peligro de impurificar el producto en caso que la precipitación no sea cuantitativa. A continuación daremos la solubilidad en cloroformo y la concentración por nosotros usada en cada caso. Cuando se trate de obtener nuevos diclorioduros, estos datos serán fáciles de conseguir mediante unos pocos ensayos preliminares.

SUSTANCIA	Solubilidad aproximada en cloroformo a 0° C.	Concentración utilizada
p-iodo,nitrobenceno	4 % (gr/ cc)	4 % (gr/cc)
m-iodo,nitrobenceno	75 "	10 "
p-iodo,clorobenceno	15 "	10 "
benceno mono iodado	100 "	15 "
p-iodotolueno	75 "	20 "
o-iodotolueno	100 "	15 "
4-iodobifenilo	25 "	20 "
2-iodofluoreno	25 "	20 "
o-iodo,nitrobenceno	75 "	20 "

ESQUEMA DE LA INSTALACION UTILIZADA EN
LA PREPARACION DE LOS DICLOROIODUROS



La solución así preparada se llevaba a la cámara cloradora, consistente en un tubo de vidrio cerrado con dos tubos de desprendimiento; uno de ellos se utiliza para la conducción del cloro seco y otro para la salida del exceso del mismo gas. Esta cámara se coloca dentro de un termo con hielo, cerrado convenientemente para evitar la acción de la luz. Producíamos el cloro con permanganato y ácido clorhídrico, en un sistema cerrado a esmeril y comunicado en tal forma que permitía la llegada gradual del ácido sobre el permanganato potásico sin el uso de tubos de seguridad; el cloro se lavaba con agua y secaba con ácido sulfúrico, y el exceso no utilizado era conducido a través de un frasco intermediario a un absorbedor con álcali cáustico. Todo esto puede verse en la figura correspondiente.

Trabajando en las condiciones antedichas, no se sufren las consecuencias de los desprendimientos de cloro, y al cabo de 15 a 20 minutos de burbujeo lento la precipitación es completa. Entonces se aspiran los sobrantes de cloro desconectando el aparato productor y uniendo el sistema a la trompa de vacío. El aire seco que pasa después de arrastrar el cloro, concentra la solución y agrega así nuevos cristales a los ya precipitados. Al cabo de diez minutos se lleva la cámara en su termo al cuarto oscuro, y se desparraman los cristales sobre el papel de filtro colocado en un embudo de porcelana tipo Buchner, el cual se cubría convenientemente antes de salir a la luz diurna. Se conecta de nuevo la trompa de vacío, mediante el frasco de Kitasato correspondiente y en 30 a 40 minutos la sustancia está seca y lista para ser pesada y preparar con ella la solución titulada, lo cual se efectuaba en el cuarto oscuro, para poder transvasar con comodidad el dicloroioduro a un peso filtro opaco, obtener el peso y disolverlo luego en la cantidad medida de tetracloroetano.

Con este procedimiento preparamos por cantidades de 0.3 a 0.6 gr. por vez los diferentes dicloroioduros que estudiamos, y que son los correspondientes a los iododerivados enumerados más arriba. Su pureza fué comprobada plenamente al hacer los análisis correspondientes en los que dosamos mediante el ioduro potásico (solución alcohólica) y tiosulfato sódico 0.1 N, también en solución alcohólica, de 80 %. El análisis se llevaba a cabo sobre una cantidad pesada de sustancia que se disolvía en cloroformo, dentro de un frasco Erlenmeyer de 200 cc; se agregaba el ioduro potásico alcohólico al 2½ %, lo que instantáneamente libera todo el cloro lábil de la sustancia, colorando de iodo la solución. El tiosulfato se encarga entonces de hacer el dosaje, y el final de la reacción se ve mediante la desaparición del color

Operando en la forma que acabamos de explicar, todos los dicloroioduros dosados rinden la cantidad teórica de cloro, cosa que no sucedía antes en trabajos nuestros y de otros autores, cuando se dosaba el cloro lábil desprendible por ioduro potásico suspendiendo los cristales de la sustancia en solución acuosa. Así,

los diclorioduros de radicales con poca capacidad afinitaria se descomponen rápidamente y dan un dosaje exacto. Tal ocurre, por ejemplo con el fenilo, el nitrofenilo, etc. Pero en cambio los correspondientes a radicales como el bifenilo a posición "4", o el 2-fluorenilo, que poseen elevadas capacidades afinitarias, tardan mucho en desprenderse del cloro lábil, y nunca se llega a lo requerido por la fórmula química (siempre, por supuesto, procediendo en solución acuosa). Esta dificultad fué experimentada por Chanussot, que fué el primero en preparar el diclorioduro de 2-fluorenilo, pero de su trabajo ya citado se desprende que lo atribuye a impurezas, y repitiendo las cristalizaciones obtiene un aumento en el dosaje, aunque siempre con importante déficit. En nuestro trabajo anterior sobre descomposición de diclorioduros, no conseguimos dosar más de 14% de cloro, que debe hallarse en proporción del 19.55%, y continuando la experimentación pude establecer que la sustancia era pura, porque dosando halógeno total sobre el diclorioduro de 2-fluorenilo fresco, el dato analítico se hallaba perfectamente de acuerdo con la fórmula química.

Por otra parte, dosando halógeno por el mismo método sobre el producto después de tratado con solución acuosa de ioduro potásico y bien lavado (ambas operaciones en caliente, a 80-90° C.) se encontraba más halógeno que lo correspondiente a iodofluoreno, siendo el exceso lo que correspondía a la sustitución de cloro sobre el núcleo aromático. Como ya se dijo, esta dificultad no se presenta teniendo la precaución de disolver la sustancia en cloroformo por ejemplo, y tratandola durante el análisis por reactivos disueltos en disolventes orgánicos, tal como el alcohol de graduación conveniente, de modo que la descomposición se lleva a cabo en medio físicamente homogéneo.

Resueltos en esa forma los problemas previos de preparación y dosaje, fué posible tratar el estudio de la descomposición en sí sobre bases sólidas. Esto será lo que describiremos en el próximo párrafo, pero antes deseo hacer notar entre otras propiedades, la de la coloración de los diclorioduros, pues es muy interesante la relación de intensidad en la coloración con la facilidad de descomposición, y por lo tanto, con la capacidad afinitaria del radical aromático. Vease el cuadro siguiente:

DICLOROIODURO DE	DICLOROIODURO DE
p-nitrofenilo, color amarillo	p-tolilo, amarillo neto.
m-nitrofenilo, pálido de inten-	o-tolilo, " anaranjado.
p-clorofenilo,) sidad crecien-	4-bifenilo, anaranjado.
fenilo, te.	2-fluornilo, " rojizo.

Otro asunto que corresponde mencionar aquí es el intento de preparación del diclorioduro de m-tolilo, que como se dijo en la parte teórica fué imposible de conseguir, pese a lo registrado por la literatura en ese sentido. Durante los ensayos de control se partió para preparar el m-iodotolueno de m-toluidina pura rectificada, procediendo a la diazotación con todas las precauciones

que aconseja la práctica en estos casos. El producto bruto obtenido, de suyo bastante puro, fué rectificado por destilación, obteniendo un iododerivado cuyas características físicas coincidían exactamente con lo registrado por diversos autores, y como por el método de preparación no había lugar a dudas sobre su constitución, concluimos en que realmente nos hallábamos en presencia de la sustancia deseada.

Para la dicloruración se empleó cloro lavado y seco según la técnica ya descrita, a temperaturas de 0 y 15° bajo cero en distintos ensayos, utilizando también como disolvente en vez de cloro nafta destilada del petróleo, sin que variaran los resultados. Una vez obtenido el precipitado se lo lavó cuidadosamente y secó al abrigo de la luz, procediéndose al dosaje de cloro según se ha explicado más arriba; en estas condiciones obtuvimos un dosaje de 22.5 % en vez del 24.57 % que corresponde.

El residuo aromático obtenido después de eliminar el cloro lábil, fué bien lavada en caliente y convenientemente secada para proceder al análisis de halógenos.

Dosaje por el método de Stepannow

Sustancia pesada 0.088 gr.
 NO₃Ag N/10 gastado. 6.10 cc.

Calculo de halógeno.

a) Todo como iodo	Corresp. a la form. C ₇ H ₇ I	58.20 %	
	Hallado	88.00 %	
	Corresp. a la form. C ₇ H ₆ ICl	Cl. .14.63%	}
		I . .52.40%	
b) Como iodo + cloro	Hallado	Cl. .12.30%	}
		I . .44.06%	

Aceptamos la fórmula C₇H₇ICl a pesar de las diferencias que todavía se observan con lo teórico, porque no pudimos realizar a la sustancia mayor purificación debido a lo escaso de ella después de las descomposiciones. Creemos que el resultado es lógico, pues debemos hallarnos en presencia de una pequeña parte de iodotolueno que no se ha clorurado, como se ve también por el dosaje de cloro lábil, que fué de 22.5, mientras que lo correspondiente a C₇H₆Cl-ICl₂ es de 21.95 %.

Otro argumento en favor de la sustitución nuclear previa a la dicloruración lo da el resultado del estudio de velocidad de

reacción del dicloroioduro obtenido. En efecto, algunos ensayos de orientación que no detallaremos porque no se trataba de una sustancia pura el que después resultó ser el cloro-meta-tolilo, una capacidad afinitaria ligeramente superior al 2; este hecho, que resulta explicable tratándose de un núcleo con ambas sustituciones (Cl y CH₃), sería en cambio extraño si hubiera que referirlo al meta-tolilo, pues el CH₃ en posición meta no modifica la capacidad afinitaria del fenilo, que queda entonces en las vecindades de la unidad

De todos modos, el hecho de no dar ahora mas detalles sobre el punto, lleva implícita la intención de continuar mas adelante este trabajo a fin de dilucidarlo con mayor intensidad.

Para terminar el capitulo de la preparación de los dicloroioduros, haremos referencia a las tentativas de obtención del derivado teoricamente posible con el iodociclohexano, lo cual nos interesaba para ligar el comportamiento de los derivados aromáticos con los grasos.

Una vez preparado el iodociclohexano con un conveniente estado de pureza, se lo disolvió en cloroformo algunas veces, y otros ensayos fueron hechos con tetracloroetano; se lo enfrió luego a temperaturas que llegaron hasta -70° C., mediante el empleo de nieve carbónica dentro del termo que contenia a la cámara cloradora.

El cloro convenientemente enfriado, (alguna vez fué licuificado) se hizo llegar a la solución así preparada, pero en todos los casos se observó una liberación de iodo y sustitución correspondiente del cloro que se desaba fijar sobre aquel en el anillo del ciclohexano.

De modo que no conseguimos repetir para este último hidrocarburo las experiencias de Thiele, a pesar de que tratamos de operar en condiciones semejantes y apropiadas al caso.

2.- Estudio de la descomposición mediante el lavaje con aire.

Para facilitar la descripción de nuestro trabajo comenzaremos con lo referente a la elección del disolvente, estudiando ante todo las

a).-Cualidades físicas. Los dicloroioduros aromáticos son en general poco solubles en los hidrocarburos parafínicos y nucleares, destacándose en cambio los derivados policlorados del metano, del etano, etc., como relativamente buenos disolventes. Descartados los primeros terminos de la serie por su gran volatilidad (cloroforno, tetraclorometano, bi y tricloroetanos,) adoptamos el tetracloroetano, cuyo punto de ebullición y escasa tensión de vapor a la temperatura de trabajo (50°C.) lo señalaron como apto para hacer soluciones tituladas.

b).-Cualidades químicas. Elegido el tetracloroetano por sus condiciones físicas, lo sometimos a diversos ensayos para determinar su modo de comportamiento e intervención en la reacción que queríamos estudiar.

Comenzamos por preparar una solución de cloro en tetracloroetano de concentración 0.1 N., y eliminando el cloro mediante el lavaje con aire en forma practicamente total al cabo de hora y media, pudimos comprobar que el disolvente conservaba integramente sus propiedades físicas y químicas. La eliminación del cloro se practicó en la instalación que detallaremos mas adelante, cuando tratemos la descomposición de los dicloroioduros.

Otro de los controles consistió en recoger el disolvente utilizado en una de las experiencias de descomposición, y después de lavarlo con solución de ioduro potásico, con agua, secarlo una vez decantado con un trozito de cloruro cálcico fundido y secado en tal forma fué filtrado y destilado al vacío, manteniendo la depresión a 20 mm. absolutos, y recogiendo todo lo que pasó hasta 60° C. se obtuvo un tetracloroetano que conservaba todas sus propiedades y que pudo ser utilizado en nuevos ensayos.

La destilación al vacío previa al empleo del tetracloroetano no fué practicada de un modo sistemático porque la práctica de la experimentación demostró que puede emplearse el disolvente calificado "puro" de fabrica directamente, con igual resultado que si antes se lo ha redestilado a objeto de una purificación reciente. Esto se debe a que el tetracloroetano no se altera de un modo sensible si se lo conserva en frascos oscuros y cerrados.

Siendo el objeto de nuestro trabajo la comparación de los valores de velocidad de descomposición de distintos dicloroioduros, era importante asegurarse que el disolvente no era capaz de influir sobre la magnitud de dichos valores, ya que de no ser así, se hubiera superpuesto un factor de perturbación con una resultante difícil de prever. Pensamos que este punto se resolvería siguiendo los dos caminos que a continuación detallamos:

1.-Comprobar que las variaciones en la concentración inicial de la sustancia estudiada daban resultados previstos por las leyes de la cinética química.

2.-Constatar que utilizando otro disolvente no se producían modificaciones sobre lo ya obtenido mediante el empleo del tetracloreto.

En el primer caso se comprende con facilidad que de existir alguna influencia del disolvente sobre la constante obtenida, al interferir esta influencia con el valor intrínseco de la velocidad de descomposición, se constatarían desacuerdos con los principios de la cinética. El curso de la experimentación permitió descartar aquella posibilidad, como ya se realizó durante la exposición teórica de este trabajo, por lo menos dentro de cierto margen de concentraciones.

Con referencia al segundo camino mencionado, también se comprende que al variar la naturaleza del disolvente sería de esperar una modificación en el valor de la constante si esta fuera el resultado de la velocidad de descomposición más la influencia del disolvente, desde que a priori no puede esperarse que esta última permanezca igual si se cambia el factor que le da origen.

En los cuadros que se verán más abajo, se hallan reunidos los resultados de las experiencias de descomposición hechas utilizando como disolvente el tricloreto; comparando estas con las que pueden verse para el tetracloreto en el cuadro de resumen No 7, se llega a la conclusión que la influencia buscada no puede constatarse, y por lo tanto queda válido el argumento en favor de la pasividad en el disolvente con respecto a la reacción que se desarrolla en su seno.

DESCOMPOSICION DEL DICLOROIODURO DE 4-BIFENILO EN SOLUCIONES

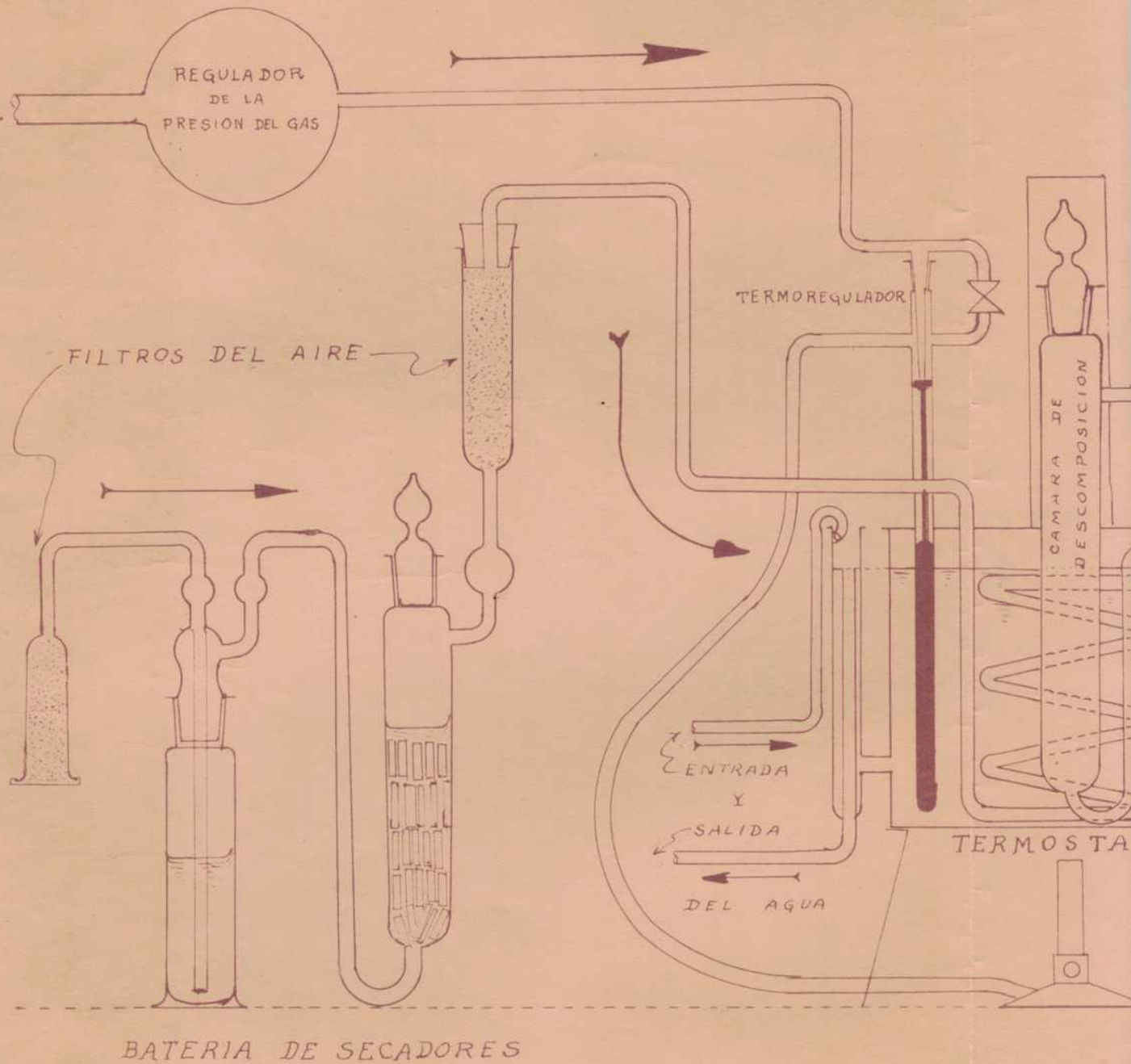
DE TRICLORETANO A 50° C., UTILIZANDO DIVERSAS CONCENTRACIONES

Experim No.	55	56	57
Concentración	0.100 N.	0.050 N.	0.025 N.
(a) en cc	15	15	18
(a) en gr.	0.2633	0.1317	0.0792
Tiempo en Hs.	5½	5½	7
(a-x) en % a	83.20	84.50	79.10
$k_1 = \frac{1}{T} L \frac{a}{a-x}$	0.0334	0.0323	0.0342

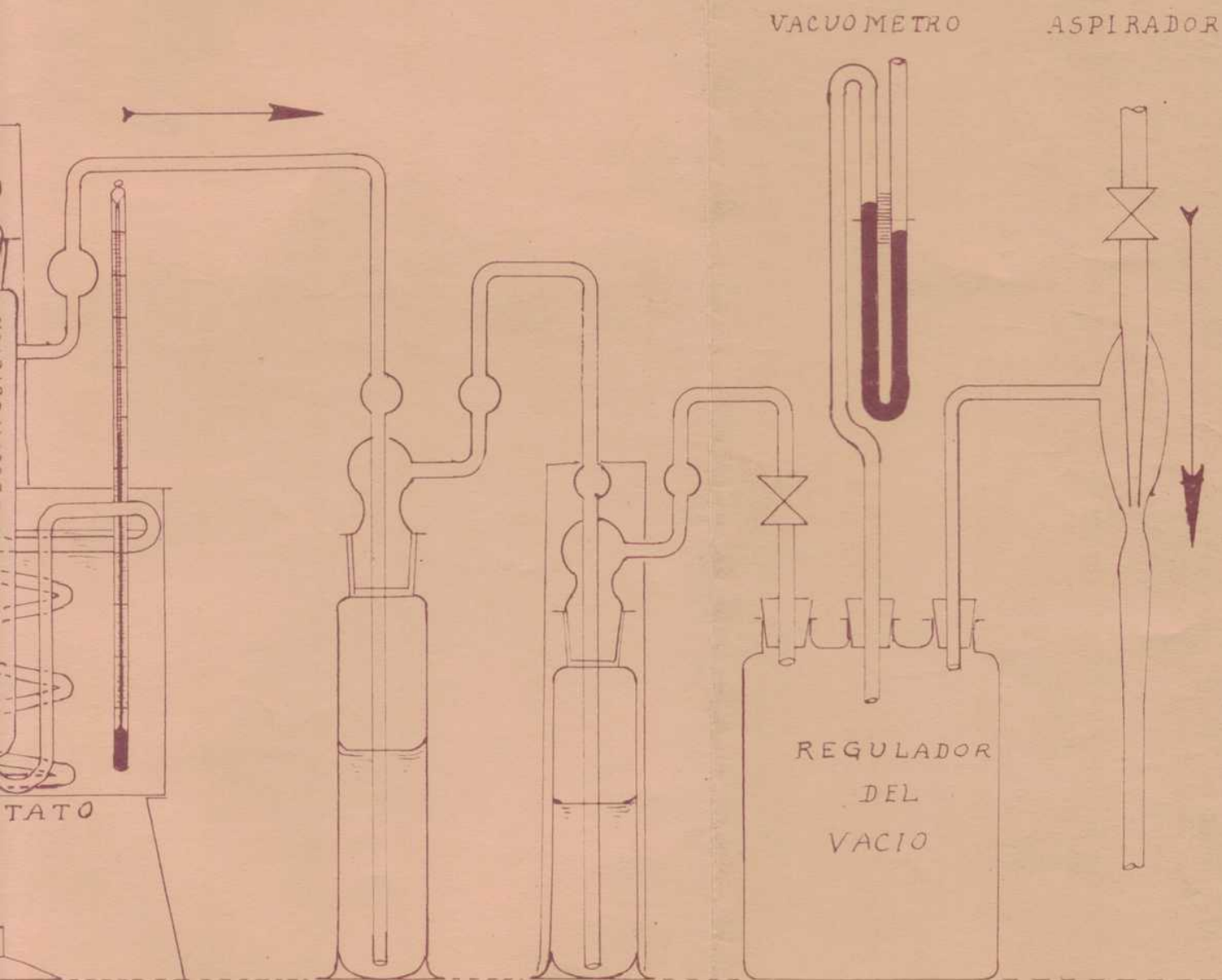
DATOS COMPLEMENTARIOS

Volumen final	11 cc	12 cc	14 cc
Dosaje final tot.	124.50 " $\frac{N}{100}$	63.00 " $\frac{N}{100}$	35.55 " $\frac{N}{100}$

DISPOSITIVO EMPLEADO PARA
DE LA DESCOMPOSICION



PARA EL ESTUDIO DINAMICO
DE DICLOROIODUROS CICLICOS



ESCALA: 1=3

PERTENECE A LA TESIS DE E. HERMITTE

E. Hermitte

Ahora que hemos relatado todo lo referente al disolvente en sí, y seguros de haber obtenido los dicloroduros en un estado conveniente de pureza, describiré el modo de proceder durante los ensayos de descomposición empezando por enumerar los implementos que pueden verse en el esquema ilustrativo adjunto a esta página.

Tenemos en primer término una toma de aire en la parte exterior del edificio del Laboratorio; en esta forma se evitan las intromisiones de quien sabe que clase de gases y vapores existentes por lo general en el interior de un Laboratorio destinado a la enseñanza práctica, como es el que utilicé para instalar mis aparatos. Sigue un filtro para detener el polvo y partículas suspendidas, hecho mediante una columna de lana de vidrio, y enseguida pasa a la batería de secadores con ácido sulfúrico, el último de los cuales es del tipo de Moles, con tubitos cortos de 2 mm. de diámetro dentro del frasco lavador para dividir la burbuja y mezclar toda su masa con el ácido. El aire así lavado y seco pasa a través de un decantador y filtro de lana de vidrio semejante al anterior encargados de retener cualquier resto de ácido que pudiera arrastrar el aire, y entonces se halla en perfectas condiciones para entrar a la cámara de descomposición;

Sin embargo, antes de que ocurra esto último, la corriente de aire recorre un precalentador, de modo que adquiera una temperatura vecina a la que tiene la solución en estudio. Esta parte se ve dentro del baño termostático en el esquema, y fué construida con un tubo de cobre recocido arrollado en forma de espiral (medidas; 6 mm. diam. inter. por un metro de largo).

El baño termostático de agua a nivel constante era calentado a gas y regulado mediante un interruptor a mercurio que conseguí hacer funcionar correctamente después de que fué posible obtener la presión del gas constante y convenientemente reducida. En efecto, si conectamos un manómetro a la canería de gas, comprobamos que las indicaciones varían con el consumo de la casa, oscilando entre 40 y 70 mm. de agua; pero para que funcione bien un interruptor a mercurio es preciso que dicha presión se mantenga sensiblemente a 20 mm. de agua, cosa que es fácilmente obtenible con el auxilio de las válvulas reductoras especiales a resorte y diafragma que se encuentran en el comercio para este fin.

La cámara de descomposición consiste en un tubo o frasco lavador de diseño especial y ejecutado en vidrio Pyrex, con una capacidad de 50 cc en total, de los cuales 20 a 25 cc. son utilizables para colocar la solución, debido a que esta no puede ir más arriba del nivel de la conexión de aire. La parte superior de la cámara a que me estoy refiriendo sirve de refrigerante y decantador pues se halla fuera del baño termostático. El total se hallaba protegido de la luz mediante una envoltura de cinta aisladora y una tapa cilíndrica de cartón con forro de fieltro. Las medidas aproximadas de esta cámara son 16 mm. de diámetro interior por 220 mm. de altura. Los demás detalles de construcción se advierten con solo observar la figura.

El aire que ha lavado la solución en la cámara que terminamos de describir sigue su recorrido a través de dos frascos lavadores donde pueden estudiarse los gases que arrastra, y va por último al intermediario y regulador del vacío, aspirado en todo su trayecto por la trompa de agua que se ve al final.

Veamos ahora como se procede para hacer una medida de velocidad de descomposición. El dicloroioduro recién preparado en la forma anteriormente descrita se pesa y disuelve al abrigo de la luz, utilizando recipientes y pesa cuerpos opacos, y la ayuda del cuarto oscuro para los trasvases y manipuleos de la sustancia. De la solución se toma una parte para hacer el análisis inicial, y en seguida se toma la cantidad conveniente y se coloca en la cámara o tubo de descomposición, se lo cierra y cubre cuidadosamente para salir del cuarto oscuro, y sin pérdida de tiempo se lo coloca en el termostato previamente calentado, haciéndose las conexiones necesarias para que empiece el lavaje de aire inmediatamente. Este momento se anota como tiempo inicial, siendo el estado de la solución el que resulte del análisis a practicarse sobre la porción que hemos reservado, la cual inmediatamente después de medida es descompuesta mediante la solución alcohólica de ioduro potásico.

Cuando conectamos el aparato y se inicia el burbujeo, regulamos el vacío de modo que pasen unas cien burbujas por minuto en los lavadores del aire, los cuales mantenian cada uno una altura de cuatro y ocho cm. de altura de ácido sulfúrico d. 1.84 respectivamente. Ensayos preliminares me permitieron saber que la cantidad de tetracloroetano que se evapora con esta velocidad de lavaje es de un centímetro cúbico por cada 12 horas, de modo que cuando fué necesario, se mantuvo el volumen primitivo durante todo el curso del experimento mediante el agregado periódico de disolvente puro. Esta operación de restablecimiento de volumen por pequeñas porciones, (generalmente $\frac{1}{2}$ cc. cada tres horas) era fácilmente revisada al final mediante la medida del volumen una vez terminada la experiencia. Antes de este momento no era posible desde que se trabajaba en vasos opacos y no convenia tampoco interrumpir el lavaje por mas de los escasos segundos necesarios para sacar una muestra de unas décimas de centímetro cúbico.

Esta muestra, tomada con pipeta graduada al 0.01 cc, se descargaba en un Erlenmeyer de 200 cc., agregandose a continuación 10 cc. de la solución alcohólica de ioduro potásico al 2.5 %, con lo cual se descompone instantaneamente todo el dicloroioduro presente, liberandose la cantidad correspondiente de iodo del ioduro potásico, el cual colorea la solución.

Para proceder al dosaje utilizamos solución alcohólica (alcohol etílico al 80 %) de tiosulfato sódico centésimo Normal. Esta solución de tiosulfato es muy estable; al contrario de lo que ocurre con la solución acuosa de la misma concentración la cual es atacada por bacterios tífilos, la nuestra no sufre modificación alguna en un medio antiséptico como es el alcohol a 80%, el cual tiene además, la ventaja de contener una proporción de gases

disueltos mucho menor que el agua. La solución titulada se conserva muy bien en frascos opacos, no habiendo encontrado variaciones al cabo de dos meses; de todos modos, como la renovábamos con frecuencia, preparándola por pequeñas cantidades a partir de una solución madre décimo Normal de título suficientemente comprobado.

Al hacer el dosaje iodométrico del cloro activo, en la forma que estamos explicando, no es necesario otro indicador que la desaparición del color amarillo que queda al final. Esta indicación de término de reacción cuando se efectúa en disolventes orgánicos del iodo, se ha comprobado ser mas sensible que la conocida desaparición del color azul-verdoso del iouro de almidón, tal como se practica de ordinario con soluciones acuosas.

Las demás anotaciones sistemáticas registradas en cada experiencia son las que pueden verse en el protocolo que adjunto a título informativo. En el se agregó como ultima columna el resultado del cálculo individual de la constante k_1 para cada dosaje, cosa que no se realizó en todos los casos, pero que aquí era conveniente para dar una idea exacta de la correspondencia de resultados. Como se explicara en la parte teórica, el calculo de k_1 se efectuó sobre las curvas-resúmenes que pueden examinarse en los cuadros del 1 al 12 en papel milimetrado.

CUADRO DEL PROTOCOLO No. 92

Sustancia: Diclorioduro de p-clorofenilo. Cantidad: 7cc $\frac{N}{20}$: 2.0717g

Hora	Total	Agreg.	Total	Dosaje		%	T	B	$k_{1\%}$
12.30	0.00	-	-	.4	1.95	100.0	50°	100	-
15.30	3.00	1	1	.2	1.90	97.4	50°	80	0.0088
9.30	21.00	1,1,3	6	.4	1.54	79.0	50°	90	0.0076
19.30	31.00	1,2,1,	10	.4	1.45	73.1	49°	85	0.0101
8.30	54.00	3,5	18	.4	1.18	55.7	50°	100	0.0108
.30	70.00	4,4,3,	23	.4	.95	47.5	50°	105	0.0106
6.30	100.00	3,3,4,	33	.4	.68	35.0	49°	95	0.0105

Volumen final medido: 4.45 cc

" colocado: 7.00 cc

" gastado en dosajes: 2.60 cc

Diferencia entre lo que se suponía que se evaporaría y lo que realmente se perdió: -0.05 cc

Como se puede ver, en la primera columna anotamos la hora, que totalizamos en la segunda; en la tercera se registran las veces que agregamos disolvente por partidas de $\frac{1}{2}$ cc o multiples de dicha cantidad, totalizando en la cuarta columna las cifras de la tercera, de modo de tener el control de lo agregado refiriendose al total de horas transcurridas: la relación entre ambas columnas, segunda y cuarta, debe ser siempre: $IIa. : IVa. :: 3 : 1$

Luego viene el dosaje propiamente dicho. En la columna de la izquierda anotamos la cantidad sobre la cual efectuamos el analisis; en la de la derecha, el resultado del mismo en centímetros cúbicos centésimo Normal de tiosulfato sódico. La columna titulada "%" es para anotar la cantidad "a-x" en % de "a". Sigue por último una pequeña columna para anotar la temperatura del termómetro en el momento de hacer el dosaje: es la que encabezamos "T", y otra igual para registrar la velocidad del burbujeo en burbujas por minuto: es la que llamamos "B". Al final está agregada una columna que como dijimos no figura en los protocolos originales, donde hemos dado el valor individual de la constante k_1 para poder compararla con el resultado del cuadro No. 3, donde se hallan resumidas las cuatro experiencias hechas con esta sustancia, dando por resultado una constante media $k_1 = 0.0107$.

Terminada la experiencia se mide el volumen final, que aumentado de las cantidades utilizadas en dosajes debe completar aproximadamente el volumen primitivo, siempre que la totalización o restablecimiento de volumen haya sido correctamente llevado. Esos son los datos que pueden verse al pie del cuadro que estamos explicando.

Todos los protocolos son mas o menos lo mismo. Copiemos otro al azar para dar un segundo ejemplo:

Experiencia No. 88. Sustancia: Dicloroioduro de 2-fluorenilo

Concentración: 0.050 N.; "a" en gr. 0.0545; "a" en cc. 6.00.

H o r a	Total	Agreg.	Total	Dosaje		%	T	B	k_1
13.00	0	-	0	.2	1.00	100.0	50	770	--
15.30	2.30	1	1	.2	.85	85.0	49	80	0.0640
19.00	6.00	1	2	.2	.64	64.0	50	75	0.0744
33.00	10.00	1	3	.2	.50	50.0	50	86	0.0693
9.00	20.00	3	6	.2	.25	25.0	48	94	0.0693
Volumen final medido			5.10	Error		+0.10			
" usado en dosajes			1.00						

- ANEXO A LA PARTE EXPERIMENTAL -

Preparación de las materias primas, los iodo-derivados arílicos.

1.- orto, meta y para nitro-iodobenceno. Obtenidos por diazotación de las nitroanilinas correspondientes, y subsiguiente descomposición del diazoico en ioduro de potasio, según la técnica corriente; ver pag. 367 de "Systematic Organic Chemistry", de Gunning y Hopper. Propiedades, en p.352, T.XX, R.T.Ch.P.B. Holeman y de Brujn

2.- Orto y para cloro-iodobenceno. Preparados por descomposición en tubo cerrado del dicloroioduro de fenilo a 120°. La mezcla de los isómeros se separa por cristalización fraccionada.

3.- Iodobenceno. Método de Datta y Chatterjee (34) realizado según las indicaciones de Ruiz, en su trabajo ya citado.

4.- orto, meta y para iodotoluenos. Con el objeto de obtenerlos puros, partimos de las respectivas toluidinas rectificadas, llegando al derivado halogenado por diazotación, como en el caso de los nitroiodobencenos. Indicaciones corrientes de Gattermann-Wieland, en su libro de Prácticas Químicas.

5.- 4-iodobifenilo. El 4-iodobifenilo fué preparado a partir del hidrocarburo (bifenilo de p.f. 69° C.) que se obtiene en el Laboratorio por pirogénesis del benceno y destilación subsiguiente. Las operaciones de nitrar, reducir, diazotar y luego introducir el iodo fueron hechas según las indicaciones de los autores que se han ocupado de la cuestión, tales como Schenck, Bell Kenyon y Robinson, mas las observaciones que se encuentran en numerosos trabajos de Guglielmelli y sus distintos colaboradores, con lo cual han conseguido buenos rendimientos, que superan en general a los registrados por los autores originales. Detallaré algo este proceso por ser algo mas particular que los expuestos hasta ahora correspondientes a los derivados iodados mas sencillos. Así por ejemplo: la nitración del difenilo hecha lentamente y a 80°, con ácido nítrico fumante (D=1.52), rinde de primera intención cerca del 60% de 4-nitrobifenilo puro, de p.f. 114.5°, si se tiene la precaución de filtrar enseguida de enfriarse el producto de la reacción; y terminar la purificación con tres o cuatro lavajes con alcohol. Como se opera sobre fracciones de 50 gr. por vez, lo que cristaliza posteriormente a esta primera separación es poco, y conviene guardarlo para que una vez reunidos los productos de varias operaciones, pueda procederse a la extracción de nuevas cantidades de nitro derivado.

La reducción del 4-nitrobifenilo puro fué hecha con cloruro estannoso, siguiendo las indicaciones de Vanino en la pag. 478 de su libro sobre la preparación de sustancias orgánicas. Obtuvimos un 4-aminobifenilo que fundía a 53° con un rendimiento de 50 %.

La diazotación hecha con un 10 % en exceso de la cantidad teórica de nitrito sódico (35) se dejó en la heladera durante 24 horas y luego se neutralizó el pequeño exceso de nitrito con urea, antes de verter el diazoico sobre la solución concentrada de ioduro potásico. La destilación del producto de esta reacción, bajo un vacío de 24 mm. dió un 4-iodobifenilo de p. fusión $110-111^{\circ}$, y que destiló a 202° (sin corregir) al vacío mencionado de 24 mm. El rendimiento final (producto puro) fué de 35 %. El rendimiento de toda esta preparación fué el siguiente: con 50 gr. de bifenilo puro de p.f. 69° , se obtuvieron 6 gr de 4-iodobifenilo de p.f. $110-111^{\circ}$.

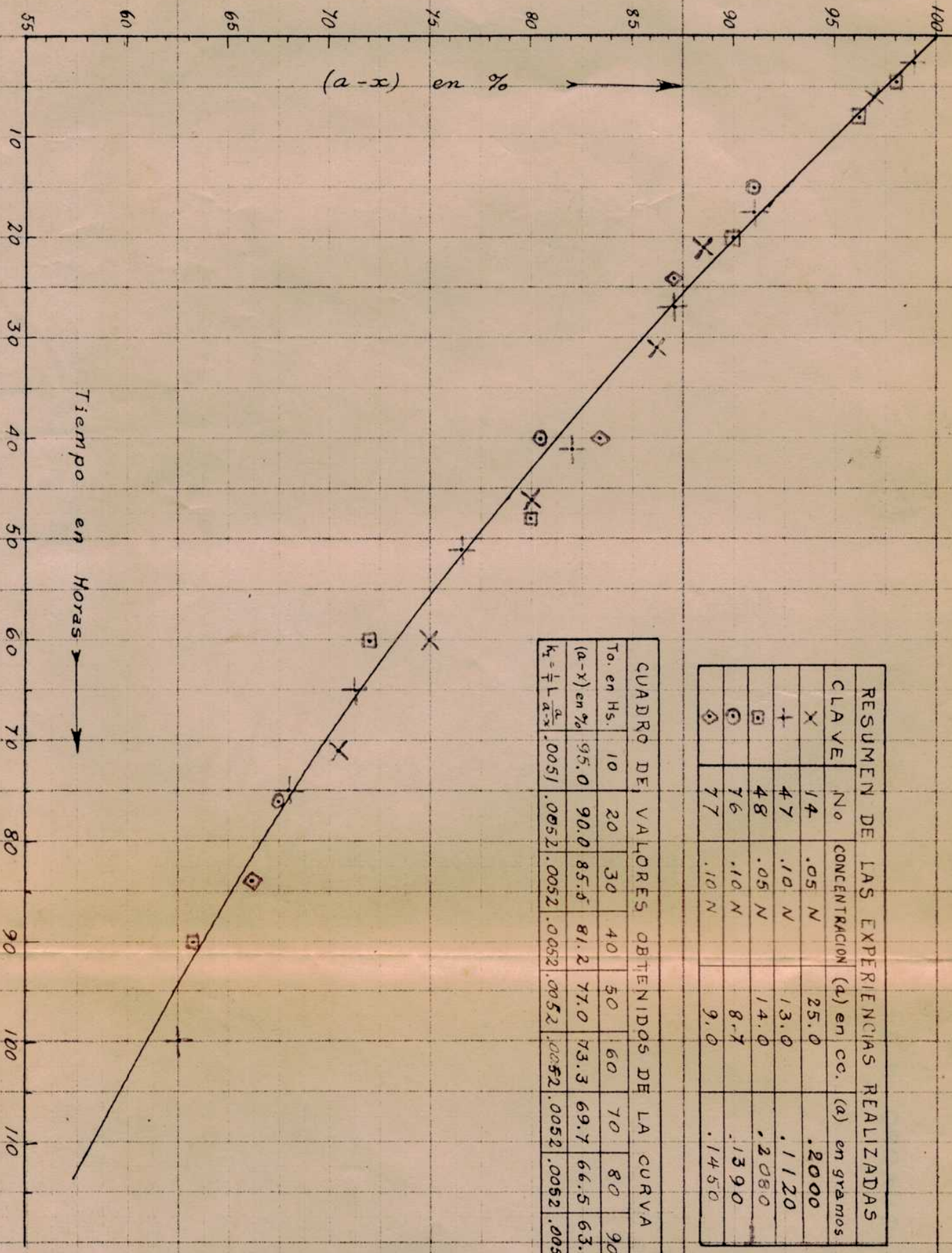
5.- Preparación del 2-iodofluoreno. Partimos del fluoreno puro, que sometimos a un proceso semejante al que sufriera el hidrocarburo anterior. En efecto, las técnicas de Diels (36), o la ya citada de Schlenk y Weickel, así como la de Plimmer y Benopfl (37), o la de Van Kove (38) pueden utilizarse, teniendo en cuenta que para la nitración es suficiente emplear ácido nítrico de $D=1.40$, sobre el hidrocarburo disuelto en ácido acético glacial, manteniendo la temperatura durante la nitración alrededor de 78°C ., cuando se usa la técnica de Diels, que es una de las mejores. Las cantidades convenientes son 30 gr. de hidrocarburo para disolver en 250 cc de ácido acético glacial. Una vez agregado todo el nítrico, por partes y agitando, se deja enfriar y se filtra la papilla obtenida, que es 2-nitrofluorene prácticamente puro, p.f. 153° . Lavándolo 2-3 veces con alcohol, y una vez seco, funde a 154° . El producto puro funde a 156° . La reducción de este producto, siguiendo a Schlenk o Pummisor y Binopfl, consiste en pulverizar finamente 15 gr. de nitrofluorene y hacer una papilla con 50-60ccc de alcohol en un mortero. Se pasa a un balón de 1 litro, se agregan 100 cc de ácido clorhídrico $D=1.19$ y 30 gr de estaño, en rosetas, calentando sobre baño maria para iniciar la reacción. Si esta es muy energética se retira del calor, y mas tarde se prosigue hasta que prácticamente desaparezca el nitroderivado. Se filtra hirviendo, y una vez frío, se filtra de nuevo para recoger sobre el filtro la sal doble estannica. Se escurre bien, lava con muy poca agua fría, y se descompone en un recipiente de boca ancha con un exceso de solución concentrada de soda cáustica, colocando un agitador mecánico para facilitar el contacto. Al cabo de unas horas, toda la amina está libre. Entonces se filtra, se lava con agua, y se extrae con alcohol hirviendo. Los líquidos alcohólicos se precipitan vertiéndolos en agua, y la amina una vez seca se convierte en su clorhidrato para mayor purificación y facilidad en la diazotación.

Esta última operación fué ejecutada siguiendo al pié de la letra las indicaciones de Chanussot (op.cit.) que fué el primero en preparar el 2-iodofluoreno. El clorhidrato de 2-fluorenil diazonio obtenido según Diels, evitando todo exceso de nitrito sódico, se vierte en un exceso de solución concentrada de ioduro potásico. (Usé cuatro veces la cantidad teórica). Se abandona por una noche

DESCOMPOSICION DEL DICLOROIODURO DE P-NITROFENILO C.1
 A 50°C, en soluciones de tetracloreetano a diversa: concentraci6n

RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS			
CLAVE	Nº	CONCENTRACION (a) en cc.	(a) en gramos
X	14	.05 N	25.0
+	47	.10 N	13.0
□	48	.05 N	14.0
○	76	.10 N	8.7
◇	77	.10 N	9.0

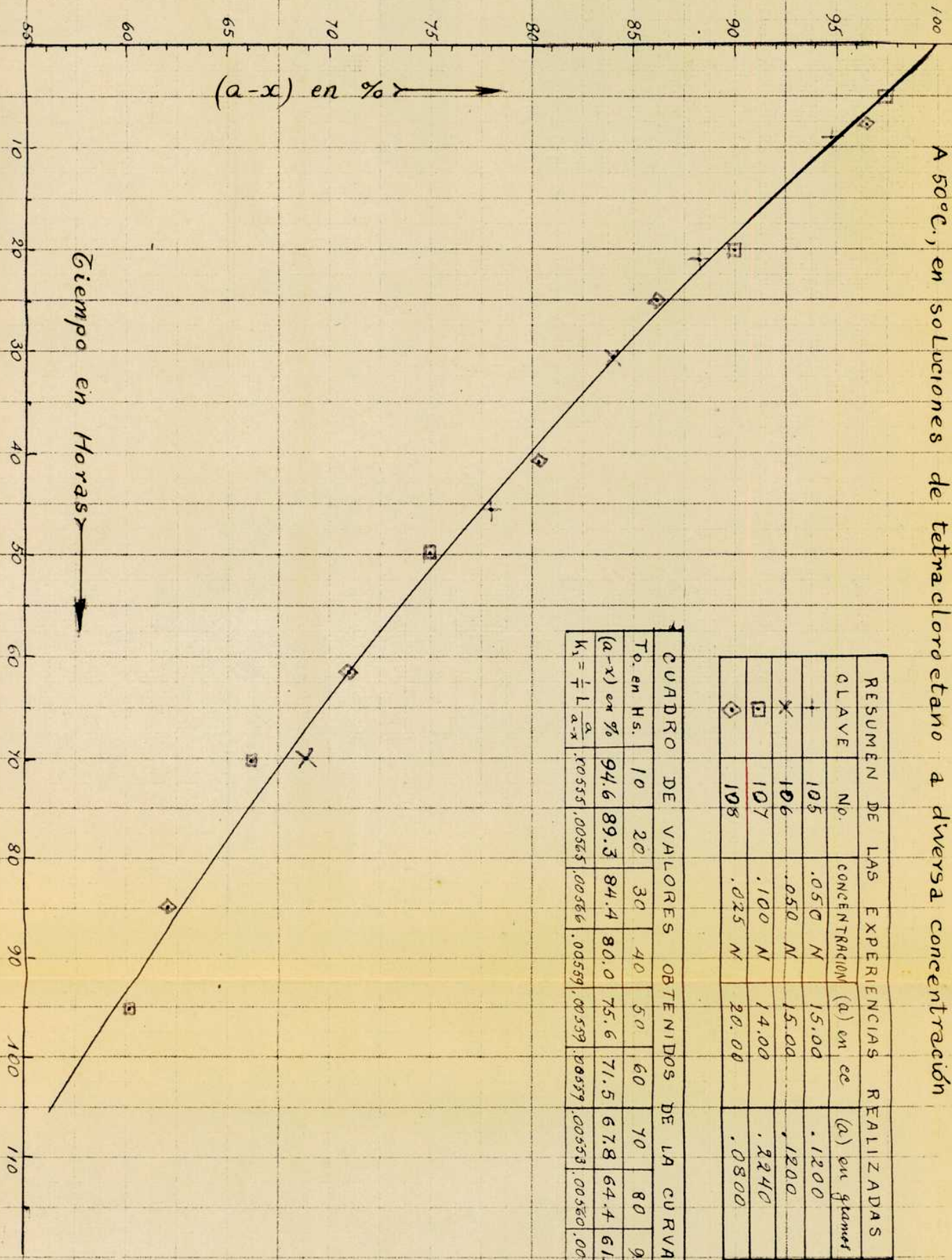
CUADRO DE VALORES OBTENIDOS DE LA CURVA										
To. en Hs.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
(a-x) en %	95.0	90.0	85.5	81.2	77.0	73.3	69.7	66.5	63.7	
$k_p = \frac{1}{t} L \frac{a}{a-x}$.0051	.0052	.0052	.0052	.0052	.0052	.0052	.0052	.0051	



DESCOMPOSICION DEL DICLOROIODURO DE M-NITROFENILO C. 2
 A 50°C., en soluciones de tetracloreto a diversa concentracion

RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS			
CLAVE	N.O.	CONCENTRACION	(a) en cc (a) en gramos
+	105	.050 N	15.00 .1200
x	106	.050 N	15.00 .1200
□	107	.100 N	14.00 .2240
◇	108	.025 N	20.00 .0800

CUADRO DE VALORES OBTENIDOS DE LA CURVA									
T ₀ en Hs.	10	20	30	40	50	60	70	80	90
(a-x) en %	94.6	89.3	84.4	80.0	75.6	71.5	67.8	64.4	61.1
$k_1 = \frac{1}{t} L \frac{a}{a-x}$.00555	.00565	.00566	.00559	.00559	.00559	.00553	.00560	.00556

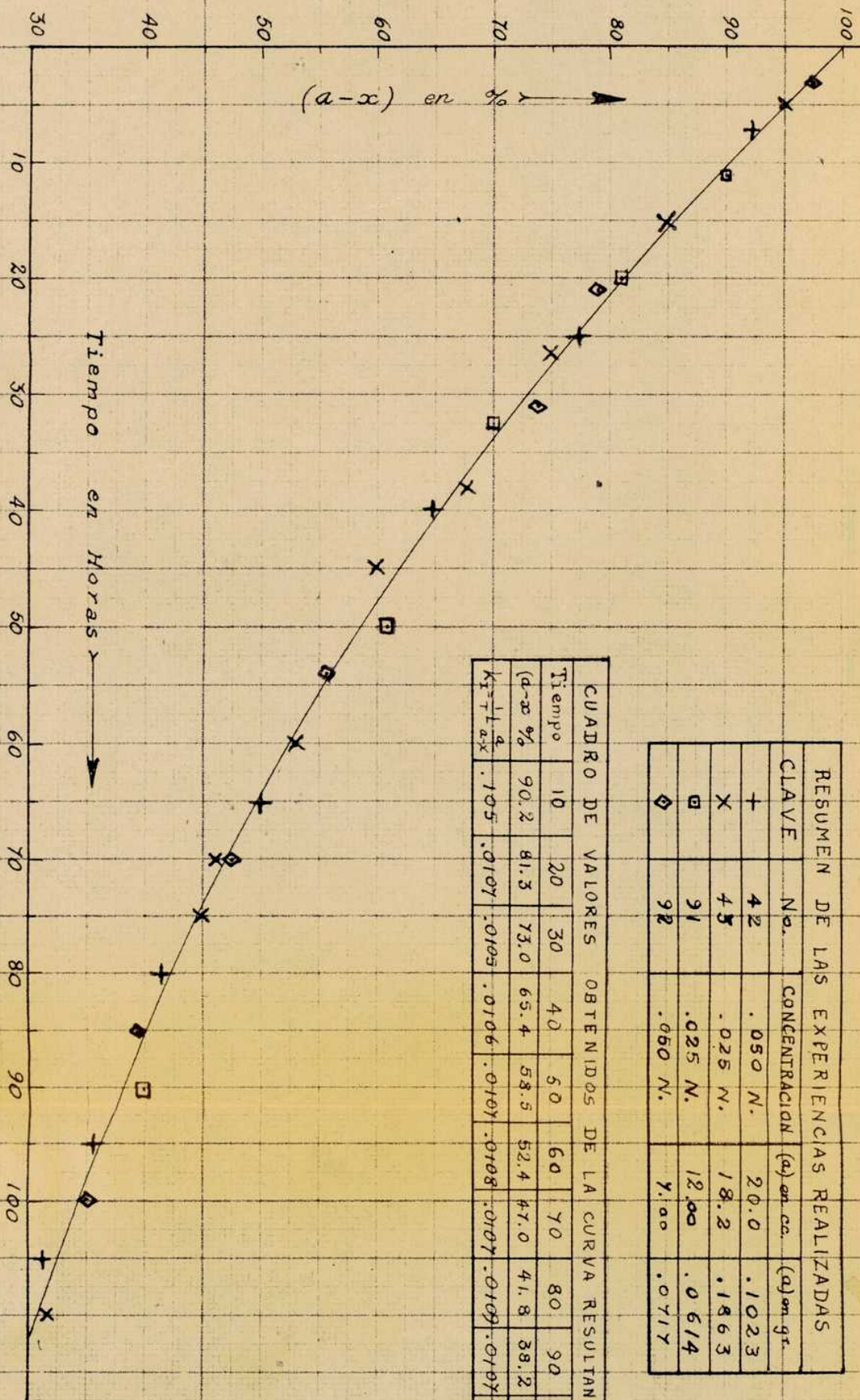


DESCOMPOSICION DEL DICLOROIODURO DE P-CLOROFENILO
 A 50° C. EN SOLUCION DE TETRA CLORUETANO A DISTINTAS CONCENTRACIONES.

C. 3

RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS			
CLAVE	No.	CONCENTRACION	(a) en cc. (a) en gr.
+	42	.050 N.	20.0 .1023
X	45	.025 N.	18.2 .1863
□	91	.025 N.	12.00 .0614
◇	92	.060 N.	7.00 .0717

CUADRO DE VALORES OBTENIDOS DE LA CURVA RESULTANTE.										
Tiempo	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
(a-x) %	90.2	81.3	73.0	65.4	58.5	52.4	47.0	41.8	38.2	34.25
$K_1 + \frac{d}{a-x}$.105	.0107	.0103	.0106	.0107	.0108	.0107	.0109	.0107	.0107

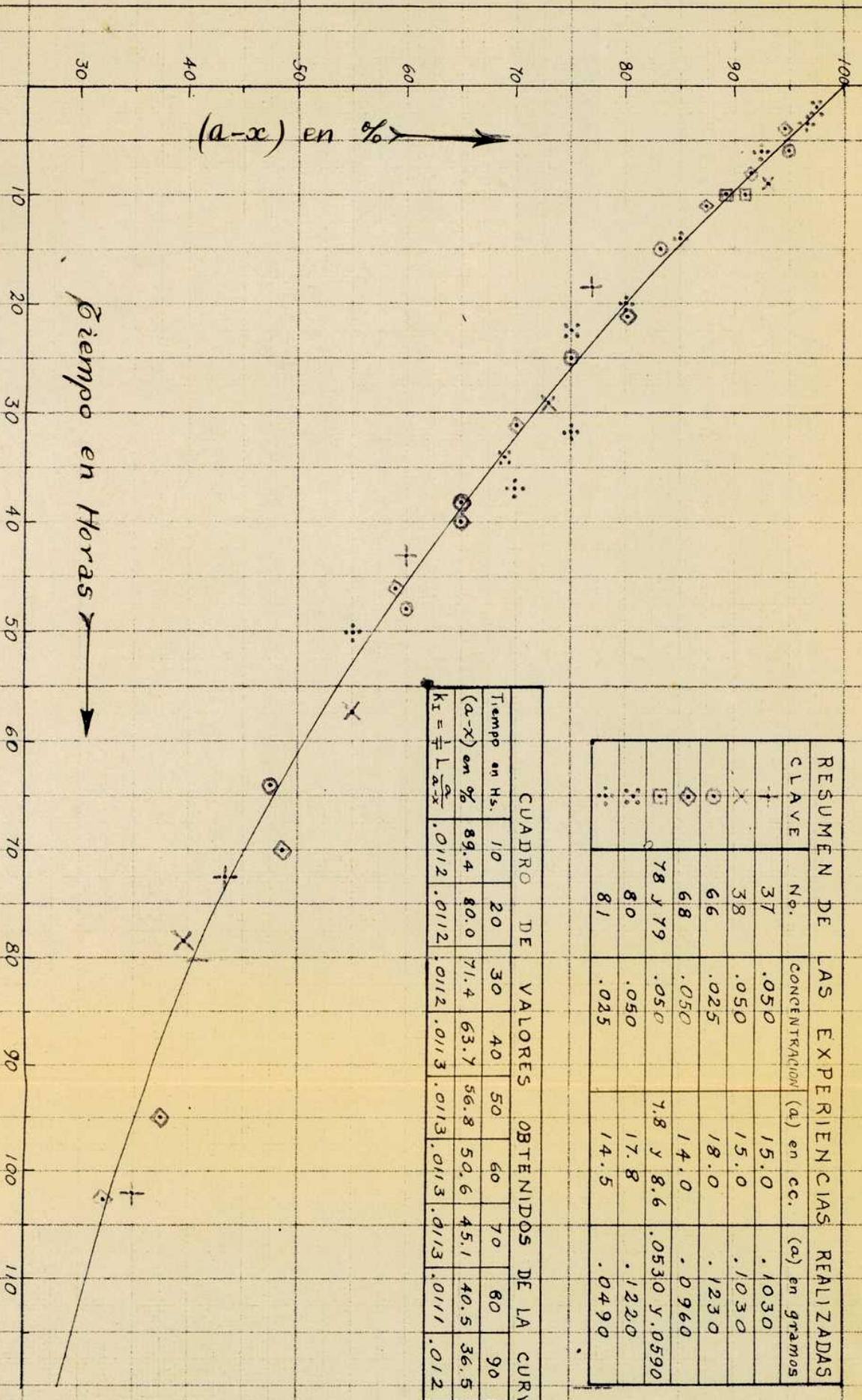


DESCOMPOSICION DEL DICLOROIODURO DE FENILO
 A 50°C., en soluciones de tetracloroetano a diversa concentración

C.4

RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS			
CLAVE	Nº.	CONCENTRACION (a) en cc.	(a) en gramos
+	37	.050	15.0
X	38	.050	15.0
o	66	.025	18.0
◇	68	.050	14.0
□	78 y 79	.050	7.8 y 8.6
⋮	80	.050	17.8
⋮	81	.025	14.5

CUADRO DE VALORES OBTENIDOS DE LA CURVA										
Tiempo en Hs.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
(a-x) en %	89.4	80.0	71.4	63.7	56.8	50.6	45.1	40.5	36.5	33.0
$k_1 = \frac{1}{t} L \frac{a-x}{a}$.0112	.0112	.0112	.0113	.0113	.0113	.0113	.0111	.012	.0111

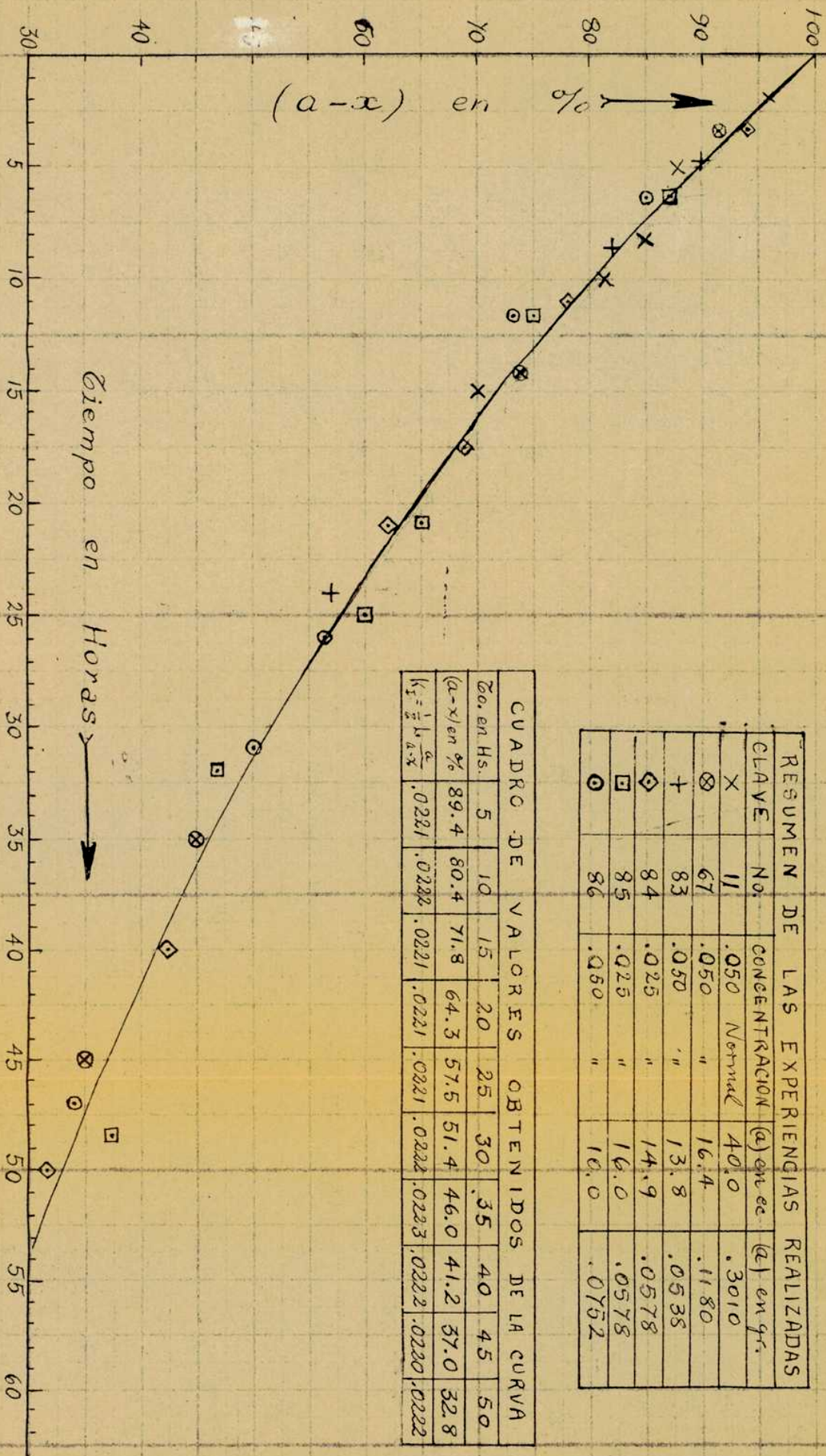


DESCOMPOSICION DEL DICLOROIODURO DE P-TOLILÓ C. 5

A 50°C. En soluciones de tetracloroetano de diversa concent.

CLAVE	RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS
No.	CONCENTRACION (a) en cc (a) en gr.
X	II .050 Normal 40.0 .3010
⊗	67 .050 " 16.4 .1180
+	83 .050 " 13.8 .0535
◇	84 .025 " 14.9 .0578
□	85 .025 " 16.0 .0578
⊙	86 .050 " 16.0 .0752

CUADRO DE VALORES OBTENIDOS DE LA CURVA										
Co. en Hs.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
(a-x) en %	89.4	80.4	71.8	64.3	57.5	51.4	46.0	41.2	37.0	32.8
$k_1 = \frac{1}{2} \ln \frac{a}{a-x}$.0221	.0222	.0221	.0221	.0221	.0222	.0223	.0222	.0220	.0222

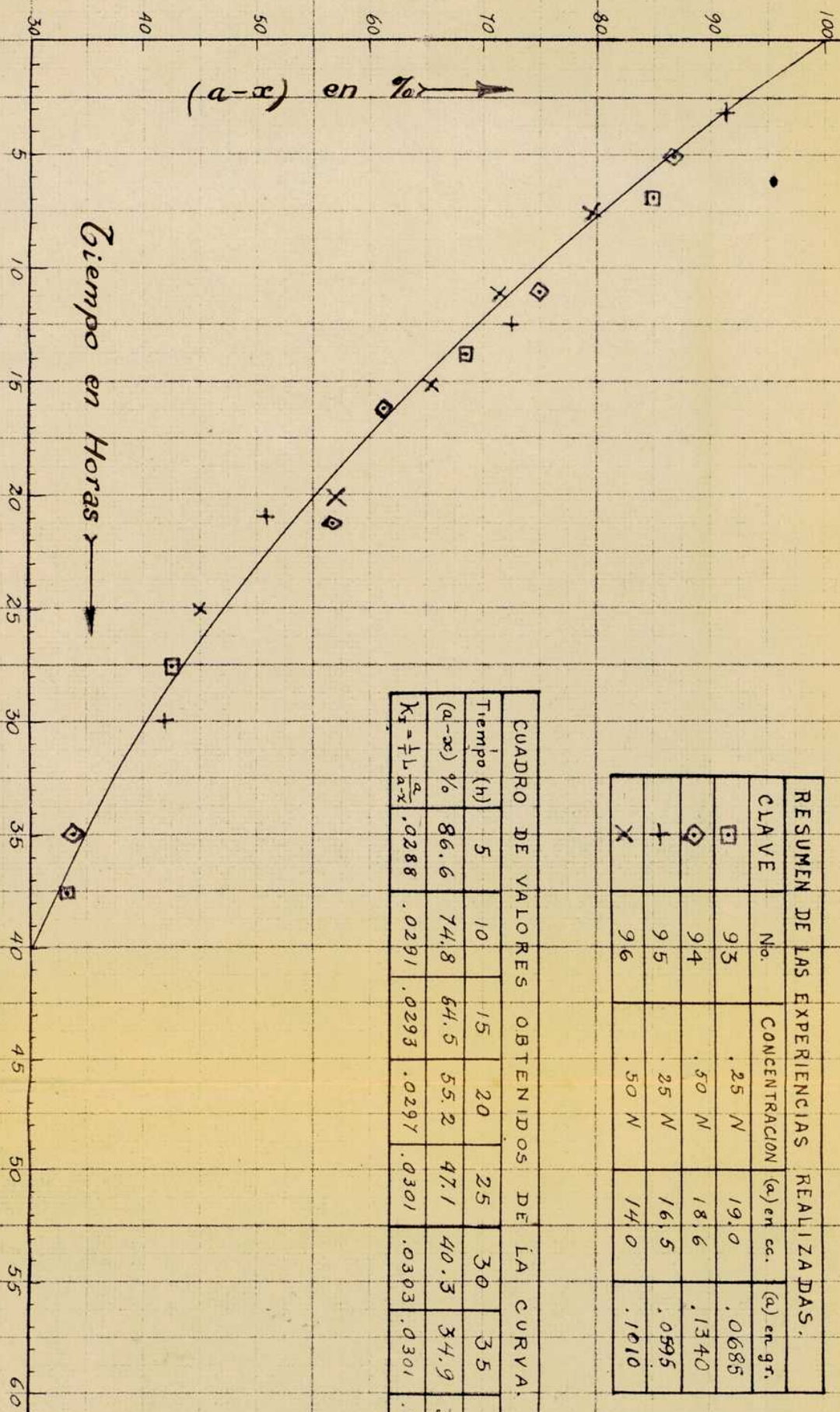


DESCOMPOSICION DEL DICLORO IODURO DE O-TOLILO
 A 50° C. EN SOLUCION DE TETRACLOROETANO A DISTINTAS CONCENTRACIONES.

C. 6

RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS.				
CLAVE	No.	CONCENTRACION	(a) en cc.	(a) en gr.
□	93	.25 N	19.0	.0685
◇	94	.50 N	18.6	.1340
+	95	.25 N	16.5	.0595
X	96	.50 N	14.0	.1010

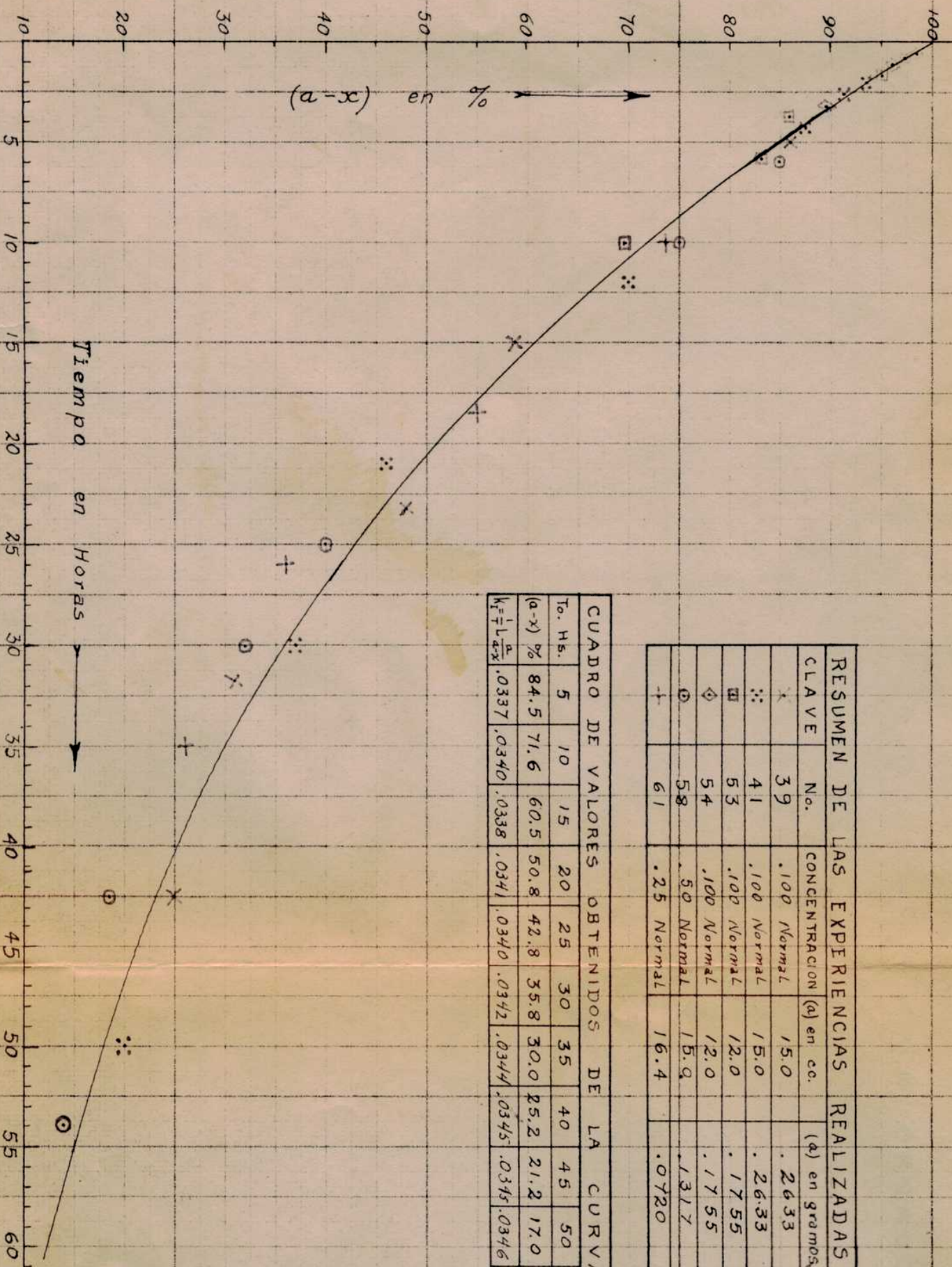
CUADRO DE VALORES OBTENIDOS DE LA CURVA.									
Tiempo (h)	5	10	15	20	25	30	35	40	40
(a-x) %	86.6	74.8	64.5	55.2	47.1	40.3	34.9	30.1	
$K_2 = \frac{1}{t} L \frac{a}{a-x}$.02888	.0291	.0293	.0297	.0301	.0303	.0301	.0300	



DESCOMPOSICION DEL DICLOROIODURO DE 4-BIFENILO C. 7
 A 50°C. En soluciones de tetracloproelano de concentraciones diversas.

RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS	
CLAVE	CONCENTRACION (a) en cc. (A) en gramos.
X	.100 Normal 15.0 .2633
::	.100 Normal 15.0 .2633
□	.100 Normal 12.0 .1755
◇	.100 Normal 12.0 .1755
○	.50 Normal 15.9 .1317
+	.25 Normal 16.4 .0720

CUADRO DE VALORES OBTENIDOS DE LA CURVA											
To. Hs.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
(a-x) %	84.5	71.6	60.5	50.8	42.8	35.8	30.0	25.2	21.2	17.0	15.0
$k_1 \frac{1}{t} L \frac{a}{a-x}$.0337	.0340	.0338	.0341	.0340	.0342	.0344	.0345	.0345	.0346	.0344

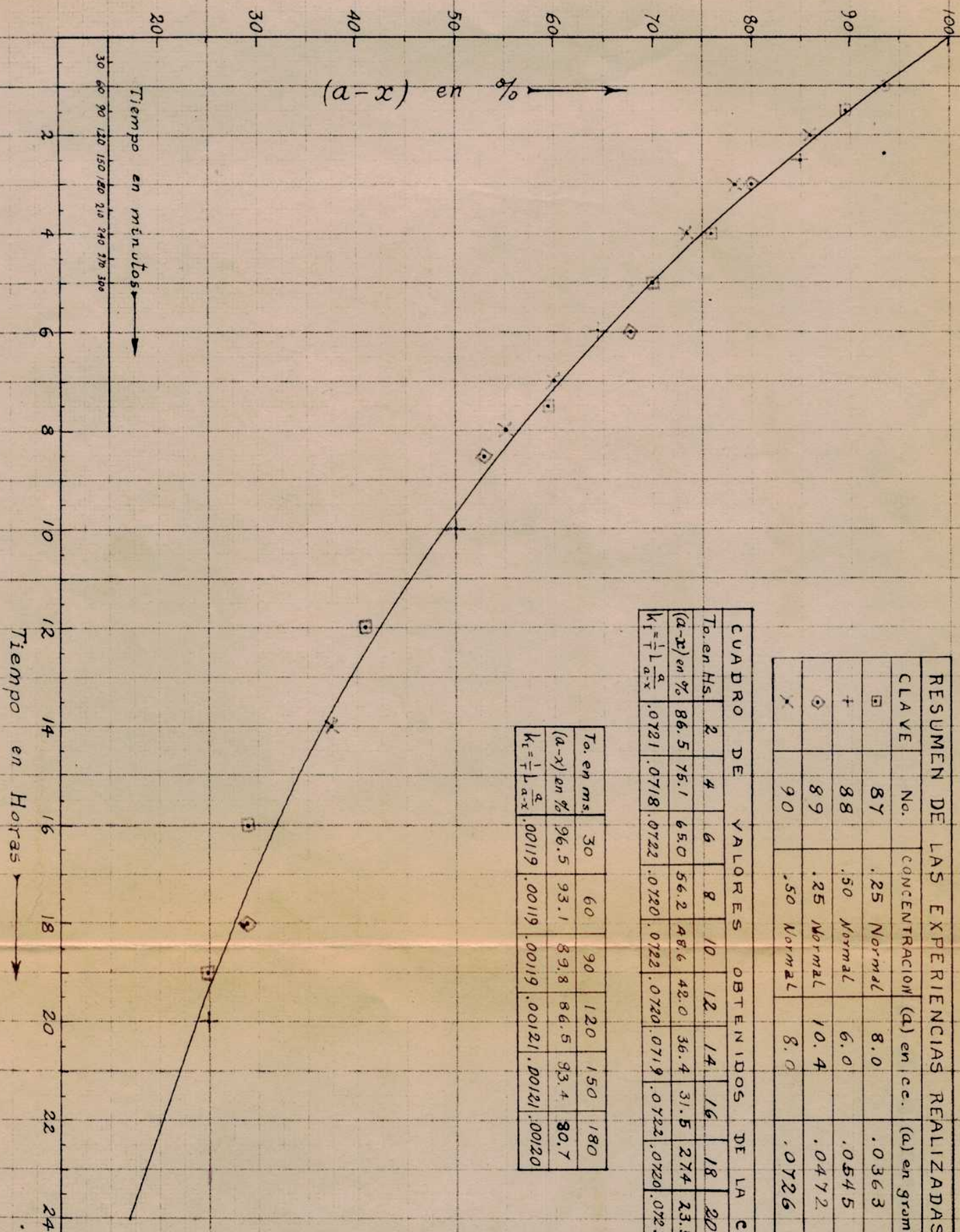


DESCOMPOSICION DEL DICHLORODURO DE 2-FLUORENULO C. 8
 A 50°C., En soluciones de tetracloreto a diversas concentraciones

RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS				
CLAVE	No.	CONCENTRACION (a) en cc.	(a) en gramos	
□	87	.25 Normal	8.0	.0363
+	88	.50 Normal	6.0	.0545
◇	89	.25 Normal	10.4	.0472
x	90	.50 Normal	8.0	.0726

CUADRO DE VALORES OBTENIDOS DE LA CURVA													
To. en Hs.	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	
(a-x) en %	86.5	75.1	65.0	56.2	48.6	42.0	36.4	31.5	27.4	23.5	20.0		
$k_t = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$.0721	.0718	.0722	.0720	.0722	.0720	.0719	.0722	.0720	.0723	.0717		

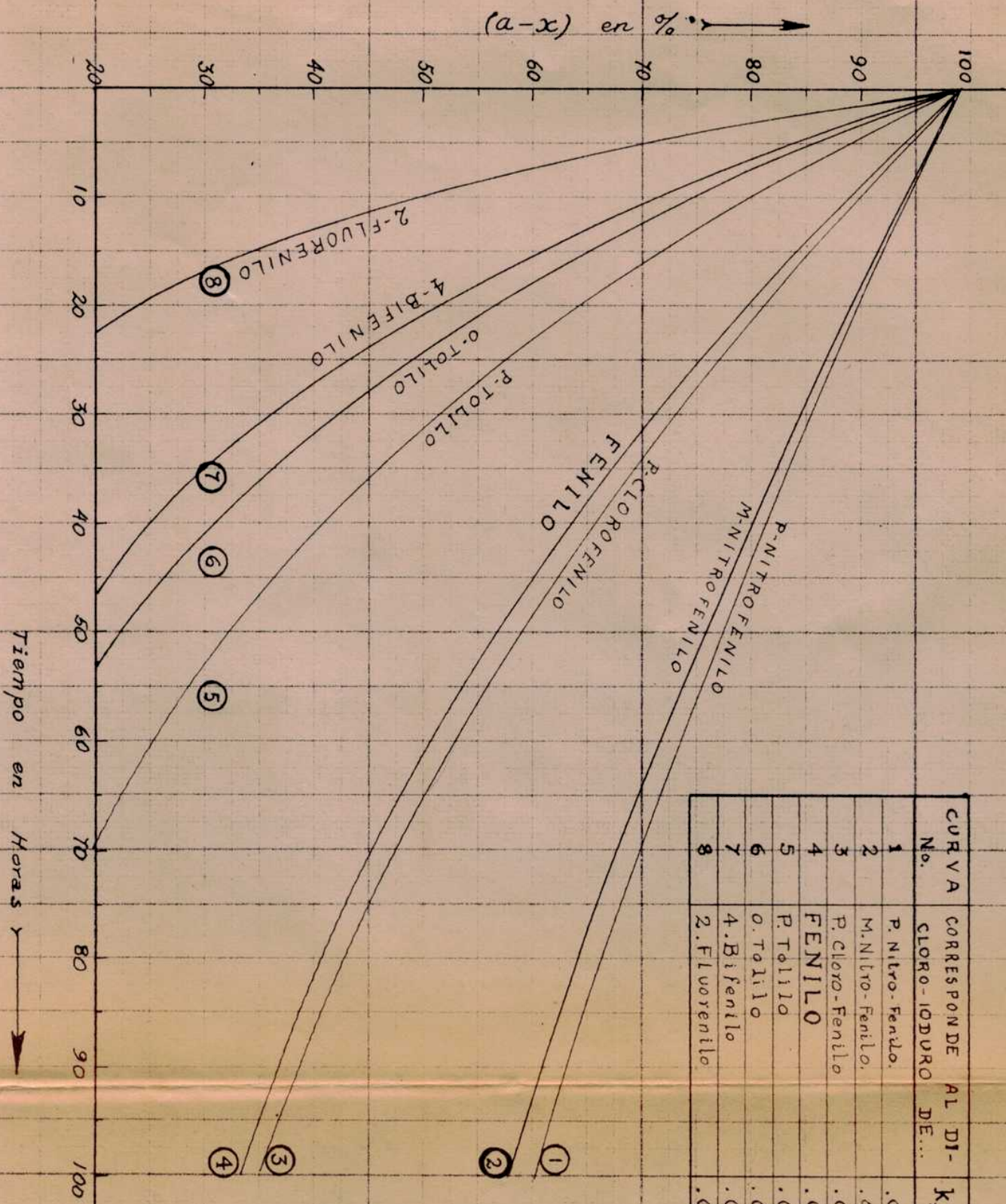
To. en ms.	30	60	90	120	150	180
(a-x) en %	96.5	93.1	89.8	86.5	83.4	80.7
$k_t = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$.00119	.00119	.00119	.00121	.00121	.00120



RESUMEN COMPARATIVO CUADRO N. 9

DE LAS VELOCIDADES DE DESCOMPOSICION DE LOS
 IODO-CLORUROS AROMATICOS EN SOLUCIONES DE
 TETRA CLOROETANO LAVADAS POR AIRE SECO.

CURVA No.	CORRESPONDE AL DI-CLORO-IOURO DE...	$K_2 = \frac{1}{t} L \frac{a}{a-x}$	C.A.
1	P. Nitro-Fenilo.	.0052	.46
2	M. Nitro-Fenilo.	.0055	.50
3	P. Cloro-Fenilo	.0107	.96
4	FENILO	.0112	1.00
5	P. Tolilo	.0222	1.98
6	O. Tolilo	.0295	2.63
7	4. Bi Fenilo	.0342	3.07
8	2. Fluorenilo	.0721	6.43



Tiempo en Horas →

DESCOMPOSICION DEL DICLOROIODURO DE FENILO
 A 50°C. En solucion 10 Normal de tetra cloro etano
 tamiento comparado con el de soluciones mas diluidas. y su compor-

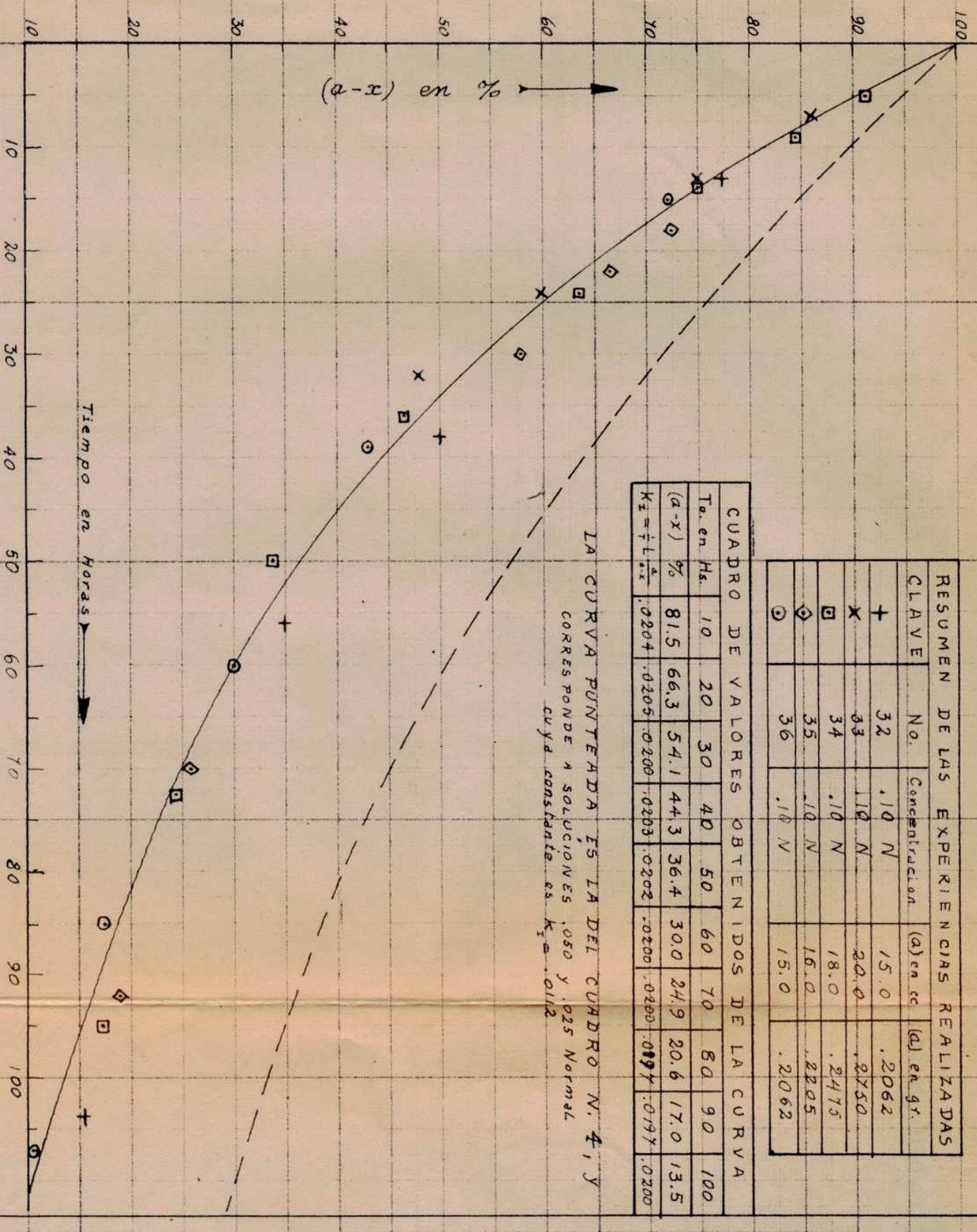
RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS

CLAVE	No.	Concentracion	(a) en cc	(b) en gr.
+	32	.10 N	15.0	.2062
x	33	.10 N	20.0	.2750
□	34	.10 N	18.0	.2475
◇	35	.10 N	16.0	.2205
○	36	.10 N	15.0	.2062

CUADRO DE VALORES OBTENIDOS DE LA CURVA

To. en Hs.	(a-x) %	$K_1 = \frac{a-x}{t}$	$K_2 = \frac{a-x}{t^2}$
10	81.5	.0204	.0204
20	66.3	.0205	.0200
30	54.1	.0200	.0203
40	44.3	.0203	.0202
50	36.4	.0202	.0200
60	30.0	.0200	.0200
70	24.9	.0200	.0197
80	20.6	.0197	.0197
90	17.0	.0197	.0200
100	13.5	.0200	

LA CURVA PUNTEADA ES LA DEL CUADRO N. 4, Y
 CORRESPONDE A SOLUCIONES .050 y .025 Normal
 cuya constante es $K_1 = .0112$



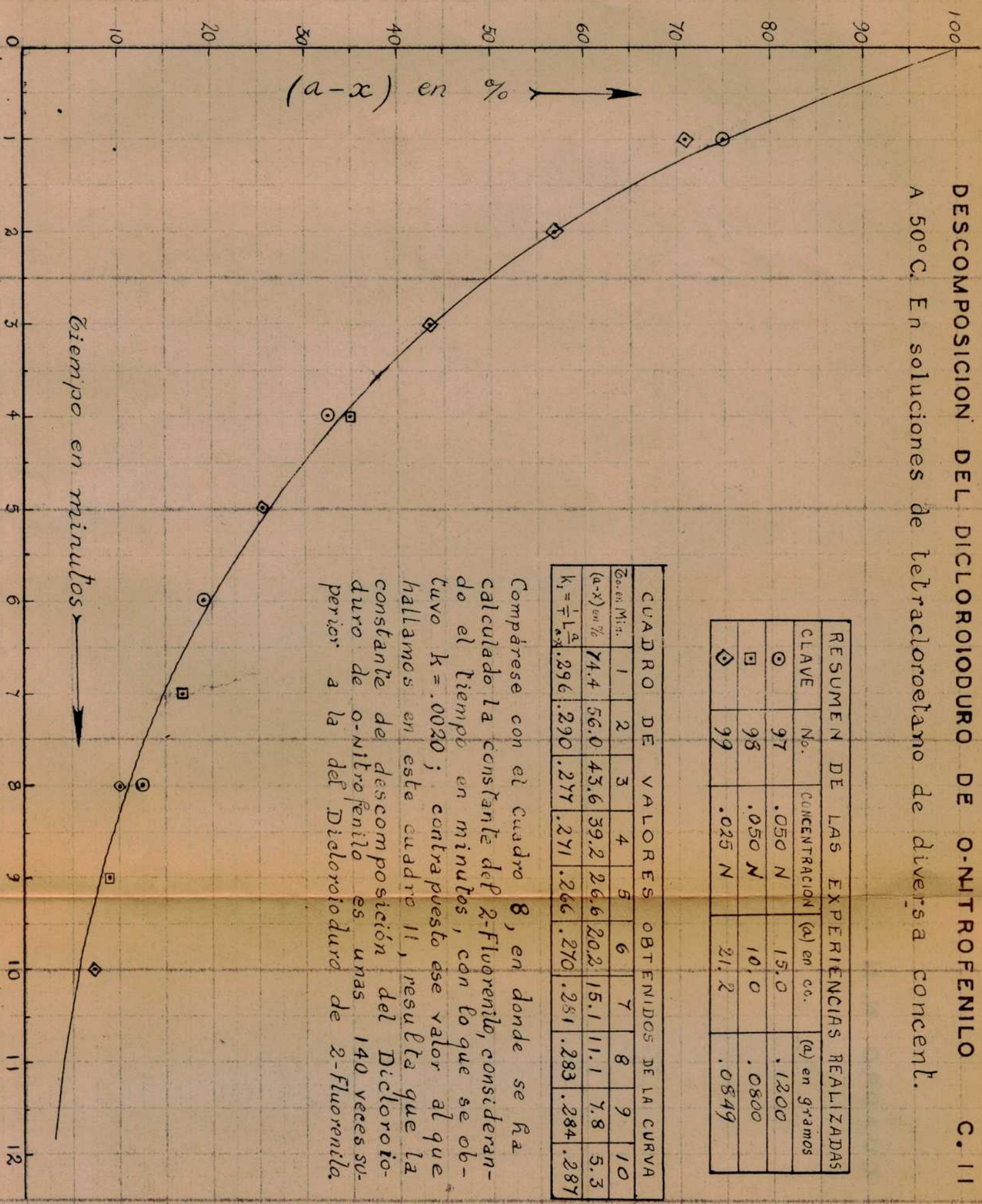
DESCOMPOSICION DEL DICLOROIODURO DE O-NITROFENILO C. 11

A 50°C. En soluciones de tetracloroetano de diversa concent.

RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS			
CLAVE	No.	CONCENTRACION (a) en cc.	(a) en gramos
○	97	.050 N	15.0
□	98	.050 N	10.0
◇	99	.025 N	21.2
			.0849

CUADRO DE VALORES OBTENIDOS DE LA CURVA										
Co. en Min.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(a-x) en %	74.4	56.0	43.6	39.2	26.6	20.2	15.1	11.1	7.8	5.3
$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$.296	.290	.277	.271	.266	.270	.251	.283	.284	.287

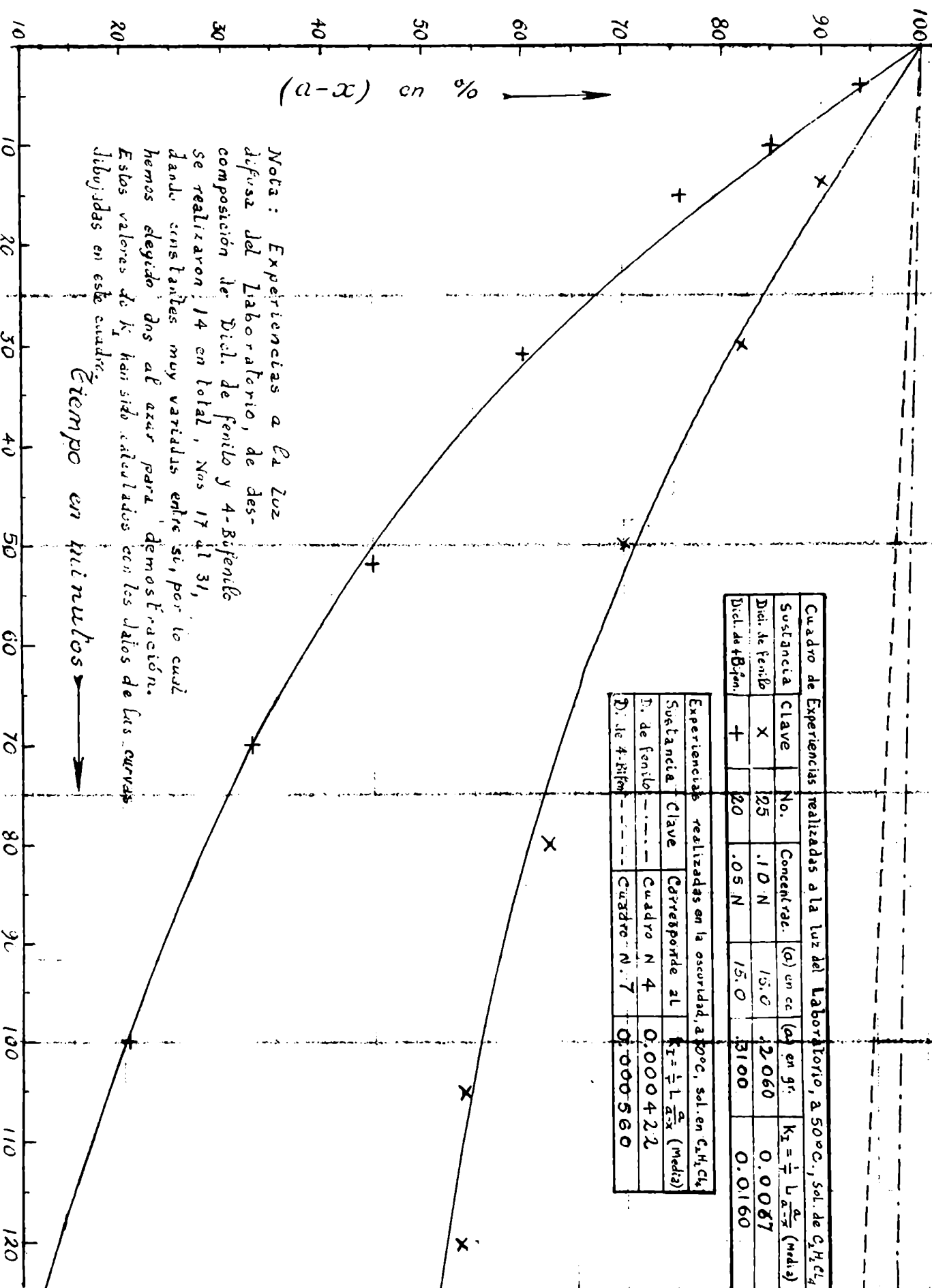
Compárese con el Cuadro 8, en donde se ha calculado la constante del 2-Fluorenilo, considerando el tiempo en minutos, con lo que se obtuvo $k = .0020$; contrapuesto ese valor al que hallamos en este cuadro 11, resulta que la constante de descomposición del Dicloroioduro de o-nitrofenilo es unas 140 veces superior a la del Dicloroioduro de 2-Fluorenilo.



ACCION DE LA LUZ SOBRE LA DESCOMPOSICION DE C. 12 LOS DICLOROIODUROS DE FENILO Y 4 - BIFENILO

Cuadro de Experiencias realizadas a la Luz del Laboratorio, a 50°C, Sol. de C ₆ H ₅ Cl ₂						
Sustancia	Clave	No.	Concentrac.	(a) en cc	(a) en gr.	K ₁ = $\frac{1}{t} L \frac{a}{a-x}$ (Media)
Dicl. de Fenilo	X	25	.10 N	15.0	2.060	0.0087
Dicl. de Bifen.	+	20	.05 N	15.0	.3100	0.0160

Experiencias realizadas en la oscuridad, a 20°C, sol. en C ₆ H ₅ Cl ₂			
Sustancia	Clave	Corresponde a l	K ₁ = $\frac{1}{t} L \frac{a}{a-x}$ (Media)
D. de Fenilo	-----	Cuadro N. 4	0.000422
D. de 4-Bifen.	-----	Cuadro N. 7	0.000560



Nota: Experiencias a la Luz difusa del Laboratorio, de descomposición de Dicl. de fenilo y 4-Bifenilo se realizaron 14 en total, Nos 17 al 31, dando constantes muy variadas entre si, por lo cual hemos elegido dos al azar para demostración. Estos valores de K₁ han sido calculados con los datos de las curvas dibujadas en este cuadro.

Tiempo en minutos →