

Tesis de Posgrado

Acción del cloruro de cianógeno sobre las sales de plata, mercurio y plomo del ácido benzoico

Baldi, Pedro Gerardo

1953

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

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

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

Cita tipo APA:

Baldi, Pedro Gerardo. (1953). Acción del cloruro de cianógeno sobre las sales de plata, mercurio y plomo del ácido benzoico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0781_Baldi.pdf

Cita tipo Chicago:

Baldi, Pedro Gerardo. "Acción del cloruro de cianógeno sobre las sales de plata, mercurio y plomo del ácido benzoico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0781_Baldi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ACCION DEL CLORURO DE CIANOGENO SOBRE LAS SALES DE PLATA,

MERCURIO Y PLOMO DEL ACIDO BENZOICO

por Pedro Gerardo Baldi

para optar al Título de Doctor en Química

Trabajo efectuado en
los laboratorios de
la Cátedra de Quími-
ca Orgánica del Pro-
fesor Dn. Enrique V.
Zappi.

- 1953 -

TESIS: 781

ACCIÓN DEL CLORURO DE CIANÓGENO SOBRE LAS SALES DEL ACIDO BENZOICO.

(Resumen)

Por *Enrique V. Zappi*

El antiguo trabajo de GILLES sobre la preparación de la Cianofenina, contemplando la posibilidad de obtener benzonitrilos a partir del benzoato de potasio y el cloruro de cianógeno, fué el punto de partida de numerosos trabajos llevados a cabo en la Cátedra de Química Orgánica a cargo del Profesor Enrique V. Zappi.-

Continuando con estos trabajos, nos abocamos a estudiar las reacciones similares a las experiencias de HUNCE y HUNALE, pero reemplazando las sales alcalinas y alcalinotérreas por las sales de los metales plata, mercurio y plomo, con el objeto de aportar nuevos elementos de juicio en lo referente a la influencia que tiene en el rendimiento de nitrilos, el catión empleado, según surge de la experiencia acumulada en trabajos anteriores.-

Ya que la Teoría Moderna postula la ionización completa de las sales aún al estado sólido, puede suponerse que la reacción entre el cloruro de cianógeno y las sales metálicas sea en realidad una reacción entre el cloruro de cianógeno y el anión (radical deido), con independencia del catión empleado.-

Para discriminar si el menor rendimiento observado en trabajos anteriores, para los elementos mas pesados, responde a una influencia real del catión ó a la menor estabilidad térmica de las sales que no permiten llevar la reacción a sus condiciones de temperatura óptima, a los efectos de dilucidar este punto, se determinó la estabilidad térmica de las sales de elementos mas pesados, quedando estas limitadas, por razones varias, a la de plata (P.A. 107,88), mercurio (P.A. 200,61) y plomo (P.A. 207,21).-

TESIS: 781

Las sustancias utilizadas en la experimentación fueron, en general, preparadas y purificadas en el laboratorio. Las sales se obtuvieron por doble descomposición entre la sal sódica del ácido benzoico y los nitratos de plata, mercurio y acetato de plomo, purificándolas por cristalización y lavado.-

El cianuro de cianógeno fué preparado en un primer intento, por la técnica desarrollada en el Inorganic Synthesis, pero algunas dificultades presentadas, determinaron que se lo preparara por la técnica de Held, modificada por Zappi, Bence y Cagnoni, y de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



En la parte experimental se dan en forma breve las técnicas de preparación y algunas propiedades de los benzoatos utilizados, como así también en lo que se refiere al cianuro de cianógeno.-

Se consigna una descripción completa del aparato utilizado y de la técnica de trabajo empleada para efectuar la reacción fundamental, es decir, la acción del cianuro de cianógeno sobre los benzoatos de plata, mercurio y plomo respectivamente.-

La reacción común a todas las experiencias es la siguiente:



R-: radical orgánico.-

Nn: Ag, Hg/2, Pb/2.-

La parte fundamental del presente trabajo consistió en un

análisis riguroso de los resultados obtenidos y la comparación de los mismos con los obtenidos por Bousso y Hunsio, con el fin de establecer la influencia del catión en el rendimiento del benzonitrilo, y arribar a las conclusiones finales.-

Se llega a constatar, a pesar de lo expuesto en trabajos anteriores, que no puede determinarse con precisión una disminución de rendimiento de la reacción:



que dependa del peso atómico de los cationes.-

La variación de rendimiento que se observó entre los benzoatos de plata (P.A. de la plata 197,89) y de bario (P.A. del bario 137,36) por un lado, y los benzoatos de mercurio (P.A. del mercurio 200,61) y de plomo (P.A. del plomo 207,21) por el otro, no varían en la relación que le hacen los pesos atómicos de los cationes.-

La temperatura influye notoriamente en los rendimientos de la reacción en cuanto al benzonitrilo bruto se refiere (benzonitrilo + cianofenina) en todas las series estudiadas. La temperatura óptima de reacción está alrededor de los 200°C, hallándose limitada la misma a la estabilidad térmica de las sales empleadas.-

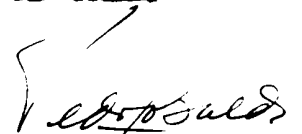
Se confirma que la reacción entre el cloruro de cianógeno y los benzoatos metálicos tiende a ser cuantitativa, dependiendo de esto de la técnica empleada y de la intimidad de contacto de las fases reaccionantes.-

Se ratifica que el cloro del cloruro de cianógeno queda en la parte mineral de los productos de reacción.-

Se constata que la cianamina es un producto constante de la reacción, independiente de la naturaleza del catión empleado.-

Los resultados experimentales se resumen en varias tablas; se intercalan dos gráficos comparativos de los rendimientos del benzonitrilo bruto en función de la temperatura y de los pesos atómicos de los cationes.-

Se concluye el presente trabajo con una bibliografía extensa (49 citas bibliográficas) en la que se han incluido las últimas investigaciones efectuadas sobre el tema.-


PEDRO GERARDO BALBI

Padrino de Tesis

2

Profesor Doctor ~~Emilio~~ Calderón

A mis padres

4

Sirvan estas líneas de agradecimiento al Doctor Emilio A. Calderón, consejero y animador de todo momento del presente trabajo y al Doctor Oscar Bouso, cuya experiencia resultó inapreciable para el autor, especialmente por la forma inteligente y generosa con que fué puesta al servicio de este modesto trabajo de investigación.

La revisión del antiguo trabajo de Clöez (1), sobre preparación de cianfenina (trímero del benzonitrilo), donde se contempla la posibilidad de obtener benzonitrilos a partir de la sal potásica del ácido benzoico y el cloruro de cianógeno, ha servido de punto de partida para la realización de numerosos trabajos en la Cátedra de Química Orgánica a cargo del Profesor Zappi

Zappi (2) estudiando la constitución de los halogenuros de cianógeno, considera algunas reacciones del cloruro y del yoduro de cianógeno e investiga refractométricamente estas sales. Este mismo investigador estudió las reacciones y el comportamiento del bromuro de cianógeno (3).

A continuación Bouso (4) estudió la obtención de nitrilos a partir del cloruro de cianógeno y sales orgánicas de sodio y potasio; Hanelo (5) trató de determinar la influencia del catión en el rendimiento de benzonitrilo en la reacción del cloruro de cianógeno y los benzoatos de calcio, estroncio y bario.

Además se efectuaron trabajos sobre la reacción entre el cloruro de cianógeno y los alcoholatos de sodio (Cagnoni (6)) y fenolatos de sodio (Cerrato (7)).

En los trabajos citados (4, 5) se estudia la técnica de trabajo y la influencia del anión y del catión en el rendimiento de la reacción del cloruro de cianógeno sobre las sales sódicas, potásicas, cálcicas, estrónsicas y báricas de diversos

ácidos grasos y aromáticos, con el propósito de fijar una síntesis general de nitrilos, en las condiciones óptimas de rendimiento.

Continuando con estos trabajos, nos abocamos a estudiar las reacciones similares a las experiencias de Bouso y Hanelo (ya cit.), pero reemplazando las sales alcalinas y alcalinotérreas por sales de los metales plata, mercurio y plomo, con el objeto de aportar nuevos elementos de juicio en lo referente a la influencia que tiene en el rendimiento de nitrilo, el catión empleado, según surge de la experiencia acumulada en los trabajos anteriores.

Dado que la teoría moderna, postula la ionización completa de las sales aún al estado sólido, puede suponerse que la reacción entre el cloruro de cianógeno y las sales metálicas sea en realidad una reacción entre cloruro de cianógeno y el anión (radical ácido) con independencia del catión empleado.

En base a esto resulta interesante discriminar si el menor rendimiento observado por Hanelo (ya cit.) para los elementos mas pesados (Bario) responde a una influencia real del catión, a factores experimentales o se debe únicamente a razones de estabilidad térmica de las sales, que no permiten llevar la reacción a sus condiciones de temperatura óptima, según lo sugerido por el autor citado.

A los efectos de dilucidar este punto, se determinó

la estabilidad térmica de sales de elementos mas pesados quedando éstas limitadas, por razones varias, a las de plata (peso atómico 107), mercurio (peso atómico 200) y plomo (peso atómico 207). En la parte experimental se expondrán los resultados referentes a la estabilidad de los benzoatos de los elementos citados; llegando a constatar, a pesar de lo expuesto en trabajos anteriores, que no puede determinarse con precisión una disminución de rendimiento de la reacción:



(R- = radical orgánico)
(Me- = Na, K, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Ag, Hg/2 y Pb/2)

que dependa del peso atómico de los cationes.

También se comprueba, que la reacción tiende a ser cuantitativa, dependiendo de las condiciones de experimentación.

- CONSIDERACIONES GENERALES -

Las sustancias utilizadas en la experimentación fueron, en general, preparadas y purificadas en el laboratorio. Las sales se obtuvieron por doble descomposición entre las sales sódicas de los ácidos orgánicos respectivos y los nitratos de plata, mercurio y acetato de plomo, y se purificaron por cristalización y lavado.

El cloruro de cianógeno fué preparado en un primer intento, por la técnica desarrollada en el Inorganic Synthesis (8) que en líneas generales es la siguiente: Consiste en hacer burbujear cloro gaseoso y seco en una mezcla de cianuro de potasio, tetracloruro de carbono y ácido acético, colocados éstos en un balón refrigerado a 0°C (con hielo y agua), y provisto de un agitador. Todo el aparato debe tener una atmósfera inerte (lograda en este caso con una corriente de nitrógeno). Una vez completada la reacción se calienta el balón y el cloruro de cianógeno destila, siendo recibido en un baloncito refrigerado con una mezcla de nieve carbónica y alcohol, de esta forma el cloruro de cianógeno destilado solidifica dentro del baloncito, donde se lo guarda hasta su posterior redestilación y envase.

Pero algunas dificultades presentadas, especialmente en lo que se refiere a los recursos materiales, determinaron que se continuara preparándolo por la técnica de Held (9), perfeccionada por Zappi, Bouso y Cagnoni (ya cit.).

Las propiedades generales de este cuerpo han sido

muy estudiadas, a pesar de lo cual no hay concordancia de opiniones ni en sus propiedades ni en su estructura. A presión y temperatura ambiente se presenta como un gas incoloro, sofocante e irritante, tóxico en concentraciones mínimas (cefaleas, vómitos, ahogos, etc.) y letal en dosis pequeñas, por lo que su utilización requiere gran cuidado y severas precauciones en los cierres de los aparatos, ventilación de ambientes, etc.

Enfriado con mezcla frigorífica solidifica en agujas blancas con punto de fusión no muy bien establecido aún pero que varía, según los autores entre -5° , 5 y -8°C (Wurtz, Mauguin y Simon, Pierce y Green, Cook y Robinson, etc. (10, 11, 12 y 13) dando un líquido cristalino muy móvil, de gran tensión de vapor, que hierve a $12,5^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, aunque algunos autores indican $15,5^{\circ}\text{C}$ (Salet (14)). La tensión del líquido está dada según Regnault (15) por la expresión:

$$\log_{10} p = 7,80466 - \frac{1406,4}{T}$$

y según Cook y Robinson (ya cit.) por:

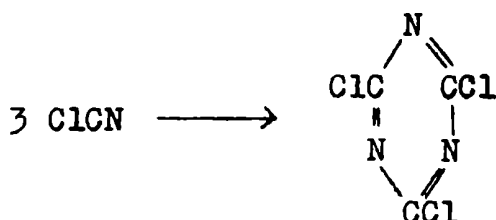
$$\log_{10} p = 7,80477 - \frac{1406,3}{T}$$

que da un punto de ebullición de $12,55^{\circ}\text{C}$ a 760 mm. de mercurio.

Su densidad al estado líquido es aproximadamente 1,2 gr./cc. a 0°C y su solubilidad a presión ambiente es de 25 volúmenes en agua, 50 volúmenes en éter y 100 volúmenes en alcohol (Serullas (16)). Sus propiedades químicas lo presentan como

un cuerpo muy reactivo, siendo amplias sus posibilidades en síntesis orgánicas.

Polimeriza con cierta facilidad especialmente en presencia de algunas impurezas, como ser cloro (17) y ácido clorhídrico (18), dando una forma trómera, el cloruro de cianurilo



Según Chattaway y Wadmore (19) reacciona en relación estequiométrica con el ácido iodhídrico, el anhídrido sulfuroso y el ácido sulfhídrico.

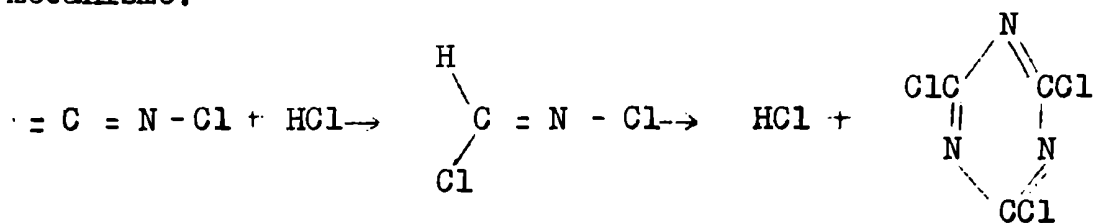
Con el nitrato de plata precipita cloruro de plata en forma cuantitativa al cabo de unas pocas horas, pero en cambio no da Azul de Prusia con el reactivo ferroso-férrico (Zappi (ya cit.)).

Estas reacciones parecerían indicar una estructura isonitrílica del cloruro de cianógeno; sin embargo otra serie importante de reacciones indican todo lo contrario. Esta anomalía se explicó en un principio, asignándole al cloruro de cianógeno dos formas isómeras: una nitrílica o normal ($\text{N} \equiv \text{C} - \text{Cl}$) y otra carbilamínica o isonitrílica ($= \text{C} = \text{N} - \text{Cl}$), comparándolo con el ácido cianhídrico y llegándose inclusive a indicar los puntos de ebullición de cada forma, de las cuales una sería líquida (P.E

15°C) y la otra gaseosa (P.E. -15°C).

Primero Moisan en su "Traite" y mas tarde Grignard y Bellet (20) apoyaron esta teoría, pero con posterioridad, fundamentalmente en base a los trabajos de Mauguin y Simón (ya cit.), se demostró sin lugar a dudas, la existencia de una única forma del cloruro de cianógeno.

Todavía por un tiempo se prolongó la controversia, sobre cual sería esa única forma; Chattaway y Wadmore (ya cit.) apoyaron la forma isonitrílica ($=C=N-Cl$), especialmente basados en la facilidad con que polimeriza a cloruro de cianurilo en presencia de ácido clorhídrico, de acuerdo con el siguiente mecanismo:



Sin embargo, la reacción de Friedel y Crafts aplicada al cloruro de cianógeno, produce nitrilos, pero Zappi, mediante las reacciones con el nitrato de plata y la mezcla ferroso-férrica y, especialmente, por el estudio refractométrico de la sustancia (ya cit.), confirmó la estructura isonitrílica o carbilamínica, indicando que las anomalías observadas en algunas reacciones, deben explicarse por las polaridades relativas del cloruro y del grupo cianógeno, respecto a los distintos reactivos orgánicos e inorgánicos, y no solo a su estructura.

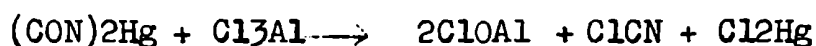
En Química Orgánica se han usado los halogenuros de cianógeno (Cloruro, bromuro y ioduro), pero con mayor preponderancia el cloruro de cianógeno.

Friedel y Crafts (21) y Folin (22) procuraron la obtención de nitrilos haciendo reaccionar los halogenuros de cianógeno en presencia de cloruro de aluminio (Cl_3Al) y llegaron a la conclusión de que si bien los halogenuros de cianógeno pueden emplearse como agentes cianurantes, muchas veces se comportan como halogenantes. Merece citarse el caso del ioduro de cianógeno, con el que se obtiene exclusivamente iodo-derivados(23).

Scholl y sus colaboradores (24, 25, 26) haciendo actuar el bromuro de cianógeno frente a hidrocarburos aromáticos (Benceno a $50^{\circ}C$) y en presencia de cloruro de aluminio, obtienen trazas de nitrilos y grandes cantidades de Cianfenina (2-4-6-Tri-fenil 1-3-5-Triazina), posiblemente este cuerpo se origina por la reacción entre el bromuro de cianurilo (trímero del bromuro de cianógeno) y el benceno. Repitiendo la experiencia con el Tolueno, Xileno y p-Cimeno tampoco se obtuvieron los nitrilos correspondientes; en cambio con el anisol se obtiene el anisonitrilo; se supone que debido a la reactividad del anisol, el bromuro de cianógeno reacciona como tal antes de polimerizarse.

Utilizando bromuro de cianógeno recién preparado y haciéndolo reaccionar frente a un exceso ya sea de benceno, o tolueno o antraceno, se obtuvieron los nitrilos correspondien-

tes (Karrer y Zeller (27)). Con cloruro de cianógeno naciente, obtenido a partir de la reacción que tiene lugar entre el fulminato de mercurio y el cloruro de aluminio, según la siguiente ecuación:



se obtuvieron buenos rendimientos de nitrilos (Scholl (ya cit.)), llegándose a la conclusión de que la pureza del cloruro de aluminio influye grandemente en el rendimiento de la reacción, ya que algunas veces se obtenían nitrilos, y otras aldoximas (28). Esto dió lugar a que Nef (29) y Boseken (30) estudiaran esta anomalía y describieran un mecanismo de reacción.

La acción del cloruro de cianógeno sobre el alcoholato de sodio (31) dá lugar a la formación de un compuesto llamado "Cianetholina" y cuya polimerización genera el éster etílico del ácido cianúrico. Hoffman y Ponomarew (32, 33) intentaron la obtención de estos ésteres, pero desecharon el uso del cloruro de cianógeno para este menester.-

Dejando de un lado la preparación de nitrilos, varios investigadores como ser Reppetto(34), Stollé(35), Stollé y Hoffman(36), Pellizzari(37), Pellizzari(38), Kraess y Gruszkiewicz (39), Pellizzari y Tivoli (40), Cahours y Clöz (41), Nef (42), Clöz (ya cit.) y Gal (43), describieron reacciones importantes y que indican al cloruro de cianógeno como una sustancia interesante y de grandes posibilidades como agente de

síntesis. Una observación interesante apuntaron Grignard y Bellet (ya cit.) respecto al comportamiento del cloruro de cianógeno frente a los compuestos órgano-magnesianos, pues según sean estos alifáticos o aromáticos, se obtienen nitrilos en forma cuantitativa en un caso y solo trazas de nitrilos y el correspondiente derivado halogenado en el otro, respectivamente.

También se investigó la acción del cloruro de cianógeno en presencia de los nitrofenatos de sodio; las sales de sodio y plata del ácido pícrico (Tikhomolov (44)), notándose que con los picratos no se produce reacción alguna; y finalmente con la sal sódica del malonato de etilo (Mignonac y Rambeck (45)).

Se han descrito algunos compuestos de adición que forma el cloruro de cianógeno, como ser los que tienen lugar con el cloruro de titanio (Cl_4Ti) (Wohler (46)) y con el cloruro de antimonio (Cl_5Sb) (Klein (47)).

A título informativo y para terminar, diremos que se ha descrito un radical colorado, investigando la acción del cloruro de cianógeno sobre el alcoholato de sodio (Zappi y Labriola (48)).

Es interesante citar el incremento que hoy en día ha tomado la manufactura del cloruro de cianógeno en E.E.UU., donde se lo obtiene industrialmente y se expende envasado en cilindros de acero. Pero este producto en estas condiciones se polimeriza fácilmente a cloruro cianúrico, lo que obligó a efectuar

un estudio exhaustivo de las causas que favorecían esta polimerización.

Se llegó a la conclusión que los factores que contribuían a dicha polimerización eran: la presencia de agua, de ácido clorhídrico, compuestos de hierro solubles formados a partir del recipiente y por acción conjunta de las impurezas anotadas primero, y en último término la temperatura.

Empleando un estabilizador, en este caso el pirofosfato sódico, en cantidades del 2% al 5% en peso se obviaba esta dificultad y resultaba eficiente entre los 25°C y los 125°C de temperatura. (Kharsch y colaboradores (49)).

PARTE EXPERIMENTAL

A. - PREPARACION, PROPIEDADES Y ANALISIS DE LOS BENZOATOS USADOS,

1. - Benzoato de plata.

a) Preparación:

Para obtener esta sal se procedió de la siguiente manera: Se preparó una solución de 100 gr. de nitrato de plata en 500 cc. de agua destilada y se calienta a 70°C. Por otro lado se prepara una solución saturada caliente de benzoato de sodio puro, obtenido por neutralización de 65 gr. de ácido benzoico con hidróxido de sodio puro hasta neutralidad y posterior evaporación a seco. Esta solución de benzoato de sodio se echa lentamente y agitando bien sobre la de nitrato de plata; una vez añadida la cantidad estequiométrica, se deja enfriar y cristalizar el benzoato de plata; se filtra y se recristaliza en agua caliente.

b) Propiedades:

De fórmula $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ y peso molecular 228,99 gr., es un polvo blanco que funde a 263°C y luego comienza a descomponerse, como se comprobó experimentalmente. Poco soluble en agua fría (0,262 gr. en 100 ml. de agua a 25°C) y bastante mas en caliente; muy poco soluble en alcohol.

c) Análisis:

Para $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_2$:

	calculada	47,16 %
% de plata		
	hallada	46,57% ; 46,42 %

2.- Benzoato de mercurio (ico)

a) Preparación:

Se procede en la misma forma que para la preparación del benzoato de plata. Se lavó el benzoato de mercurio obtenido con agua caliente, aprovechando su pequeña solubilidad.

b) Propiedades:

De fórmula $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$ y peso molecular 442,83 gr., se presenta como microcristales blancos de punto de fusión 165°C , descomponiéndose parcialmente a mayor temperatura. Poco soluble en agua fría y caliente (1,12% y 2,5% a 15°C y 100°C respectivamente); soluble en alcohol, en solución de cloruro de sodio y en benzoato de amonio.

c) Análisis:

Para $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$:

	calculado	45,30 %
% de mercurio		
	hallado	45,20% ; 44,97 %

3.- Benzoato de plomo.

a) Preparación:

Se procede en la misma forma indicada que para las sales anteriores utilizando el acetato de plomo en lugar del nitrato, para evitar la precipitación del ácido benzoico, que impurificaría la sal, provocada por la acidez del nitrato de plomo.

b) Propiedades:

De fórmula $Pb(C_7H_5O_2)_2$ y peso molecular 467,45 gr., es un polvo blanco cristalino, que por calentamiento pierde el agua de cristalización a $100^\circ C$ y se descompone sin fundir arriba de $350^\circ C$, de acuerdo a lo experimentado. Es muy poco soluble en agua fría o caliente (0,16% y 0,31% a $20^\circ C$ y $50^\circ C$ respectivamente)

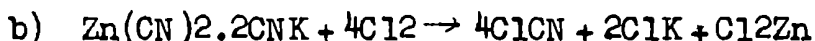
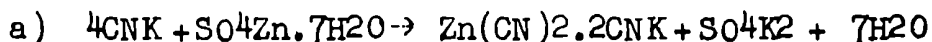
c) Análisis:

Para $Pb(C_7H_5O_2)_2$:

	calculado	44,32 %
% de plomo	hallado	44,85%; 44,62 %

B.- PREPARACION DEL CLORURO DE CIANOGENO.

De acuerdo con la experiencia acumulada por Bouso y Cagnoni (ya cit.) en la preparación en escala considerable del cloruro de cianógeno, que requiere un buen control de técnica por la naturaleza agresiva del producto, y en vista de las dificultades encontradas para utilizar la técnica del Inorganic Synthesis (ya cit.), se decidió emplear el método clásico de Held (ya cit.) modificado por Zappi, Bouso y Cagnoni (ya cit.) El método consiste en hacer burbujear cloro gaseoso por una solución de cianuro de potasio y sulfato de zinc, en las proporciones de 4 moles y un mol respectivamente. El balón reactor se mantiene a baja temperatura y solo se deja calentar gradualmente una vez completada la reacción, que se produce según las ecuaciones:



El gas desprendido arrastra algo de cloro, ácido cianhídrico, ácido clorhídrico y vapor de agua; se lo purifica haciéndolo pasar por frascos lavadores que contienen sucesivamente: solución de cianuro de potasio y sulfato de zinc para retener el cloro; suspensión de óxido de zinc y carbonato de calcio (10 gr. de cada uno en 100 cc. de agua) para retener los gases ácidos; y finalmente cloruro de calcio anhidro para retener el agua. Finalmente al gas se lo condensa por enfriamiento.

to con una buena mezcla frigorífica, dentro de un balón pyrex de 100 cc., tomando precauciones para que no penetre humedad ambiente.

El balón se tapa con un buen tapón de goma retenido por bridas de alambre y se guarda a baja temperatura para mayor seguridad y para retardar el proceso de polimerización del cloruro de cianógeno. El baloncito se carga hasta poco mas de la mitad por agregados sucesivos, teniendo cuidado de enfriar muy bien antes de abrir el baloncito; finalmente a fin de dosificar comodamente el cloruro de cianógeno empleado en cada experiencia, se lo fracciona en ampollas construídas de tubo de vidrio común y cerradas a la llama. Para el trasvase se puede usar una jeringa hipodérmica previamente enfriada a unos -5°C , tomando dosis de 1 cc. que corresponden a 1,2 gr. o sea 0,02 moles.

El producto bien purificado no polimeriza en largo tiempo.

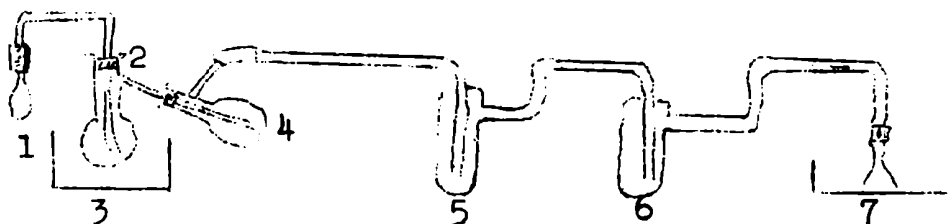
C.- DISPOSITIVO DE TRABAJO.

El aparato utilizado para hacer reaccionar el cloruro de cianógeno sobre los benzoatos, es similar al empleado por Bouso y sólo se reemplazó el baño de estaño por uno de aceite mineral, ya que las experiencias se realizaron a temperaturas inferiores.

Consta este aparato de un balón de destilación de 20 cc. de capacidad, como cámara de reacción, tapado con un tapón de goma agujereado por donde llega un tubo de diámetro común, para introducir el cloruro de cianógeno gaseoso. El tubo lateral va unido a otro balón de destilación de menor volumen, que actúa como receptor de los productos destilados, y a continuación una serie de tubos burbujeadores para retener los gases desprendidos, evitando que se descarguen a la atmósfera; a la vez sirven como control de la velocidad de burbujeo del cloruro de cianógeno.

La ampolla del cloruro de cianógeno se abre una vez congelada, y se conecta al tubo abductor mediante un trozo de caño de goma.

Esquema del aparato:



- 1.- Ampolla del cloruro de cianógeno.
- 2.- Balón reactor.
- 3.- Baño de aceite.
- 4.- Balón receptor.
- 5.- Burbujeador de mercurio.
- 6.- Burbujeador con solución de hidróxido de bario ($Ba(OH)_2$)
- 7.- Embudo y cristizador con solución de hidróxido de sodio ($NaOH$) al 5% para fijar gases.

Los benzoatos se colocan en (2) y luego de refrigerar bien (4) con agua y hielo; se calienta el baño de aceite hasta la temperatura deseada, se espera un tiempo prudencial para lograr un buen equilibrio térmico en toda la masa de benzoato y entonces se conecta la ampolla del cloruro de cianógeno (1), dejándolo que se desprenda por evaporación espontánea y a una velocidad de más o menos una o dos burbujas por segundo.

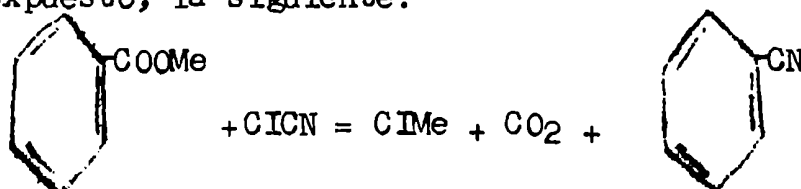
Según la temperatura de reacción, se produce simultáneamente la destilación del benzonitrilo junto con los subproductos de la reacción, que se condensan en el balón receptor (4) mediante una buena refrigeración. Los productos gaseosos se detienen en las trampas respectivas.

Cuando todo el cloruro de cianógeno ha evaporado, se calienta la masa de reacción para completar la destilación. Finalmente el benzonitrilo bruto obtenido se purifica por destilación fraccionada.

EXPERIENCIAS FUNDAMENTALES ACERCA DE LA ACCION DEL CLO-
RURO DE CIANOGENO SOBRE LAS SALES DE ACIDOS ORGANICOS

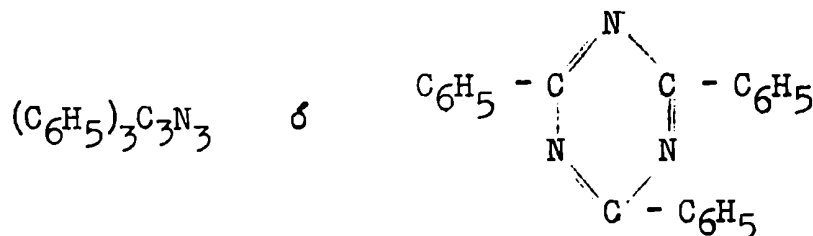
A. - ACCION DEL CLORURO DE CIANOGENO SOBRE LOS BENZOATOS METALICOS.

La reacción común a todas las experiencias es de acuerdo a lo expuesto, la siguiente:



Me = Ag, Hg/2, Pb/2.

El benzonitrilo destila a $190,7^\circ\text{C}$, por lo tanto, según las condiciones de trabajo se desprende a medida que se forma, arrastrando algo de su trómero la Ciafenina o trifenil-triazina (Punto de Fusión 232°C) y de fórmula:



En todas las experiencias se comprobó la formación simultánea de ambos compuestos, es decir que una parte del cloruro de cianógeno se consume en la formación de la Ciafenina. La cantidad relativa de nitrilo y ciafenina formados parece estar íntimamente ligada a la temperatura de trabajo, según lo establece Eouso (ya cit.).

La ciafenina es por supuesto, el resultado de la polimerización del benzonitrilo originalmente formado. Con otros anio-

nes, se produce solo el nitrilo o el nitrilo y derivados de otro tipo (2).

En todas las experiencias se usaron $5 \pm 0,1$ gramos de benzoato; cantidad que es ligeramente superior a la teórica (4,6 gr. para el benzoato de plata, 4,43 gr. para el benzoato de mercurio y 4,5 gr. para el benzoato de plomo, más o menos igual a 0,02 moles) y 1 cc. de cloruro de cianógeno (corresponden 1,2 gr. o sean 0,02 moles).

Se realizaron experiencias a distintas temperaturas con cada uno de los benzoatos usados, comparando los resultados obtenidos en los cuadros respectivos. De cada serie de experiencias realizadas, se desecharon los ensayos con rendimientos anormales, debidos en la generalidad de los casos a inconvenientes en la técnica experimental.

El contacto íntimo del gas con el sólido se asegura haciendo llegar bien al fondo del balón el tubo del cloruro de cianógeno, y empleando las sales bien pulverizadas. Para aumentar la superficie expuesta de la masa, su permeabilidad y evitar las canalizaciones del gas, se usó material inerte de grano fino intimamente mezclado.

Al final de la experiencia se calienta el balón reactor a unos $360^{\circ}\text{C} - 380^{\circ}\text{C}$ para destilar el producto de la reacción (incluso la cianfenina), recogiendo el destilado en el balón receptor. El benzonitrilo bruto se rectifica, recogiendo la

porción que pasa entre 185°C y 200°C.

En el caso de la sal de mercurio, este tratamiento significa en algunos casos, una destilación parcial del metal, pero esto no acarrea dificultades en las rectificaciones ulteriores.

El benzonitrilo obtenido se ha identificado por hidrólisis sulfúrica a ácido benzoico y amoníaco, lo que confirma su estructura, no habiéndose hallado indicios de material clorado en los productos de índole orgánica de la reacción.

B.- REACCION ENTRE EL CLORURO DE CIANOGENO Y EL BENZOATO DE PLATA

1.- Temperatura de trabajo: 250°C.

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de plata: 5 ± 0,1 gr. ó \approx 0,02 moles.

CUADRO I

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
15	1,62	78,50	0,99	48,00	0,63	30,50
16	1,48	71,50	0,89	43,00	0,59	28,50
17	1,59	77,00	0,96	46,50	0,63	30,50
18	1,52	73,50	0,91	44,00	0,61	29,50
19	1,45	70,00	0,87	42,00	0,58	28,00
20	1,49	72,00	0,89	43,00	0,60	29,00
22	1,51	73,00	0,91	44,00	0,60	29,00
24	1,47	71,30	0,88	42,80	0,59	28,50
25	1,46	71,00	0,79	38,40	0,67	32,60
27	1,61	78,00	0,90	43,60	0,71	34,40
Prom:	1,52	73,50	0,89	43,50	0,62	30,00

1.- Temperatura de trabajo: 200°C.

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de plata: 5 ± 0,1 gr. ó \cong 0,02 moles.

CUADRO II

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
28	1,45	70,00	0,80	38,70	0,65	31,30
29	1,35	65,00	0,78	37,80	0,57	27,20
30	1,40	68,00	0,72	35,00	0,68	33,00
31	1,35	65,00	0,69	33,50	0,66	31,50
32	1,46	70,00	0,84	40,80	0,62	29,20
33	1,32	64,00	0,76	37,00	0,56	27,00
34	1,44	70,00	0,77	37,50	0,67	32,50
35	1,33	64,10	0,78	37,90	0,55	26,20
37	1,41	68,50	0,68	33,00	0,73	35,50
38	1,37	66,50	0,74	36,00	0,63	30,50
Prom:	1,38	67,10	0,75	36,70	0,63	30,30

1.- Temperatura de trabajo: 150°C.-

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de plata: 5 ± 0,1 gr. ó ~~~~~ 0,02 moles.

CUADRO III

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
40	1,10	53,00	0,61	29,60	0,49	23,40
41	1,15	55,50	0,64	31,20	0,51	24,30
42	1,20	58,00	0,57	28,20	0,63	29,80
43	1,18	57,00	0,54	26,30	0,64	30,70
44	1,02	49,50	0,58	28,60	0,44	20,90
46	1,08	52,20	0,63	30,60	0,45	21,60
47	1,30	63,00	0,59	28,70	0,71	34,30
49	1,12	54,50	0,60	29,10	0,52	25,40
50	1,05	51,00	0,57	27,80	0,48	23,20
51	1,00	48,50	0,57	27,80	0,43	20,70
Prom:	1,12	54,20	0,59	28,70	0,52	25,40

1.- Temperatura de trabajo: 100°C.

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de plata: 5 ± 0,1 gr. ó \approx 0,02 moles.

CUADRO IV

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
52	0,92	44,50	0,47	22,80	0,45	21,70
53	0,93	45,00	0,47	22,80	0,46	22,20
54	0,90	43,50	0,41	19,80	0,49	23,70
55	0,98	47,40	0,50	24,30	0,48	23,10
56	0,90	43,50	0,43	20,90	0,47	22,60
58	1,01	48,70	0,46	22,30	0,55	26,40
59	0,90	44,20	0,41	19,80	0,50	24,40
61	0,94	45,60	0,46	22,30	0,48	23,30
62	0,89	43,20	0,40	19,40	0,49	23,80
63	0,97	47,00	0,49	23,80	0,48	23,20
Prom:	0,93	45,20	0,45	21,80	0,48	23,40

Con esta sal se ha logrado trabajar hasta 250°C. obteniéndose un rendimiento que declina paulatinamente al bajar la temperatura. Esto va unido al pasaje de una mayor cantidad de cloruro de cianógeno sin reaccionar a las temperaturas mas bajas, como se observa cualitativamente por el volumen de precipitado de cloruro de plata (ClAg) obtenido a partir de una cantidad constante de la solución de hidróxido de sodio (NaOH) colocada en (7), ver página 24.

En esta forma se confirman resultados anteriores y el fenómeno puede atribuirse a una menor capacidad de reacción producida por el descenso de temperatura.

Es de hacer notar que en estos experimentos no se ha observado un máximo de rendimiento a temperaturas medias, por lo que puede deducirse que la temperatura óptima de reacción está entre los 200°C, y los 250°C.

Debido a la inestabilidad térmica de la sal por encima de los 263°C, la curva de rendimiento no ha podido someterse a exploración completa.

Dados los resultados de los análisis (pág. 20/21) efectuados para determinar la pureza del benzoato de plata, puede suponerse que la sal utilizada contuviera una pequeña proporción de ácido benzoico.

C.- REACCION ENTRE EL CLORURO DE CIANOGENO Y EL BENZOATO DE MERCURIO (ICO).

1.- Temperatura de trabajo: 180°C.

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de mercurio: 5 ± 0,1 gr. ó ≈ 0,01 moles.

CUADRO V

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
64	1,05	51,00	0,55	26,70	0,50	24,30
65	1,20	58,00	0,65	31,60	0,55	26,40
66	1,11	54,00	0,57	27,60	0,54	26,40
67	1,32	64,00	0,66	32,00	0,66	32,00
68	1,27	61,50	0,62	30,50	0,65	31,50
69	1,02	49,50	0,50	24,30	0,52	25,20
70	1,14	55,00	0,57	27,60	0,57	27,40
71	1,08	52,50	0,55	26,70	0,53	25,80
72	1,19	57,50	0,59	28,60	0,60	28,90
73	1,22	59,00	0,61	29,60	0,61	29,40
Prom:	1,16	56,20	0,58	28,50	0,57	27,70

1.- Temperatura de trabajo: 150°C.

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de mercurio: 5 ± 0,1 gr. ó \approx 0,01 moles.

CUADRO VI

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
74	0,91	46,00	0,34	16,50	0,57	29,50
76	0,98	47,50	0,38	18,40	0,60	29,10
77	0,96	46,50	0,46	22,40	0,60	24,10
78	1,03	50,00	0,45	21,80	0,58	28,20
79	0,89	43,00	0,42	20,40	0,47	22,60
80	0,93	44,50	0,43	20,90	0,50	23,60
81	1,00	48,50	0,45	21,80	0,55	26,70
82	0,96	46,50	0,45	21,80	0,51	24,70
83	0,97	47,00	0,49	23,80	0,48	23,20
84	1,03	50,00	0,46	22,40	0,57	27,60
Prom:	0,96	46,80	0,43	21,00	0,54	25,90

1.- Temperatura de trabajo: 100°C.

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de mercurio: 5 ± 0,1 gr. ó ≈ 0,01 moles.

CUADRO VII

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
85	0,82	39,80	0,32	15,10	0,50	24,70
86	0,84	40,70	0,33	16,00	0,51	24,70
87	0,79	38,40	0,29	14,10	0,50	24,30
88	0,88	42,70	0,34	16,50	0,54	26,20
89	0,91	43,20	0,33	16,00	0,58	27,20
90	0,87	42,20	0,36	17,50	0,51	24,70
93	0,85	41,30	0,27	13,20	0,58	28,10
94	0,88	42,70	0,31	15,10	0,57	27,60
95	0,92	44,60	0,30	14,60	0,62	30,00
96	0,96	46,50	0,32	15,10	0,64	31,40
Prom:	0,85	42,20	0,31	15,30	0,55	26,80

En esta serie de experiencias se ha trabajado a dos condiciones experimentales distintas. En la primera serie (180°C) se utilizó el benzoato de mercurio (ico) fundido y esto permitió eliminar el material inerte que se empleaba normalmente por cuanto el contacto entre el cloruro de cianógeno y la sal fundida es de por sí íntimo, sin embargo esta política trajo aparejados inconvenientes debidos a la formación de cloruro mercuríco ($C12Hg$) sólido en la boca del tubo abductor; esto motivó la necesidad de introducir modificaciones en la misma, haciéndola ancha lo que permitió obviar las dificultades.

Del estudio de las tres series de experiencias efectuadas con el benzoato de mercurio (180°C., 150°C. y 100°C.) se observa un descenso brusco del rendimiento en el intervalo 180°C. - 150°C.; esto se ha tratado de hacer resaltar en el gráfico No.1, donde se ha representado la curva promedio de rendimiento junto con dos curvas ideales (trazo punteado) que corresponderían a las dos distintas condiciones de trabajo (la superior con sal fundida, y la inferior con sal sólida).

En líneas generales los rendimientos son ligeramente inferiores a los del benzoato de plata, lo que podría interpretarse como resultado de la necesidad de reaccionar dos moléculas de cloruro de cianógeno con una molécula de benzoato de mercurio, reacción trimolecular que evidentemente debe tener un factor de probabilidad menor que el caso del benzoato de plata en el cual la reacción es bimolecular.

D. - REACCION ENTRE EL CLORURO DE CIANOGENO Y EL BENZOATO DE PLOMO.

1.- Temperatura de trabajo: 250°C.

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de plomo: 5 ± 0,1 gr. ó \approx 0,01 moles.

CUADRO VIII

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
97.	1,31	63,50	0,77	37,40	0,54	26,10
98	1,24	60,00	0,75	36,40	0,49	23,60
99	1,28	62,00	0,76	36,80	0,52	25,20
101	1,10	53,00	0,66	32,00	0,44	21,00
102	1,16	56,00	0,71	34,40	0,45	21,60
103	1,20	58,00	0,72	35,00	0,48	23,00
104	1,12	54,00	0,65	31,60	0,47	22,40
105	1,05	51,00	0,61	29,60	0,44	21,40
106	1,06	51,20	0,62	30,50	0,44	20,70
107	1,01	49,00	0,60	29,10	0,41	19,90
Prom:	1,15	55,70	0,68	33,20	0,46	22,40

1.- Temperatura de trabajo: 200°C.

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de plomo: 5 ± 0,1 gr. ó \approx 0,01 moles.

CUADRO IX

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
108.	1,03	50,00	0,55	26,70	0,48	23,30
109	0,99	48,00	0,53	25,70	0,46	22,30
110	1,08	52,00	0,59	28,60	0,49	23,40
111	1,06	51,30	0,55	26,70	0,51	24,60
112	0,92	44,50	0,45	21,80	0,47	22,70
113	0,97	47,00	0,49	23,80	0,48	23,20
114	1,10	53,20	0,56	27,20	0,54	26,00
115	0,98	47,20	0,48	23,30	0,50	23,90
116	1,14	55,00	0,57	27,60	0,57	27,40
117	1,11	54,00	0,55	26,70	0,56	27,30
Prom:	1,03	50,20	0,53	25,80	0,50	24,40

1.- Temperatura de trabajo: 150°C

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de plomo: 5 ± 0,1 gr. ó ≈ 0,01 moles.

CUADRO X

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
118	0,92	44,50	0,48	23,30	0,44	21,20
119	0,95	46,00	0,49	23,80	0,46	22,20
121	0,88	42,50	0,46	22,30	0,42	20,20
122	0,93	45,00	0,46	22,30	0,47	22,70
123	0,91	44,00	0,44	21,40	0,47	22,60
124	0,97	47,00	0,47	22,80	0,50	24,20
127	0,85	41,00	0,39	18,90	0,46	22,10
128	0,82	39,70	0,38	18,40	0,44	21,30
129	0,86	41,50	0,45	21,80	0,41	19,70
130	0,84	40,60	0,47	22,80	0,37	17,80
Prom:	0,89	43,10	0,44	21,70	0,44	21,40

1.- Temperatura de trabajo: 100°C.

2.- Reactivos empleados:

a) Cloruro de cianógeno: 1,2 gr. ó sea 1 cc. ó sea 0,02 moles.

b) Benzoato de plomo: 5 ± 0,1 gr. ó ≈ 0,01 moles.

CUADRO XI

Exp. n°	PhCN brut. obt. gr.	Rend. PhCN brut. %	PhCN rect. gr.	Rend. PhCN rect. %	Ciafen. por dif. gr.	Rend. Ciafen. por dif. %
131	0,73	35,30	0,30	14,60	0,43	20,70
132	0,75	36,30	0,31	15,10	0,44	21,20
133	0,70	34,00	0,28	13,60	0,42	20,40
134	0,67	32,50	0,26	12,60	0,41	19,90
135	0,69	33,50	0,29	14,20	0,40	19,30
136	0,62	30,00	0,25	12,20	0,37	17,80
137	0,66	32,00	0,27	13,20	0,39	18,80
138	0,77	37,20	0,31	15,00	0,46	22,20
139	0,80	38,70	0,32	15,50	0,48	23,20
140	0,75	36,30	0,29	14,20	0,46	22,10
Prom:	0,71	34,50	0,28	14,00	0,42	20,50

También con esta sal ha podido cubrirse el rango de temperatura entre 100°C. y 250°C.

Previamente al pasaje de cloruro de cianógeno en todos los casos, se pasó una corriente de aire con el balón reactor (2) (ver pág. 24) calentado por encima de 100 C para eliminar el agua de cristalización.

Los rendimientos observados son inferiores a los de la plata y el mercurio, y bajan paulatinamente a medida que baja la temperatura, en consonancia con los otros cationes.

Se pueden aplicar las mismas consideraciones que se hicieron para la plata y el mercurio atribuyendo el descenso de rendimiento a una menor afinidad del plomo hacia el halógeno, pudiendo resultar asimismo la menor producción de benzonitrilo de las condiciones de contacto entre la sal y el cloruro de cianógeno.

ANALISIS DE RESULTADOS

Del estudio de estos datos se deduce una disminución gradual del rendimiento a medida que baja la temperatura, y un incremento en la producción de ciafenina, que se ha tomado con la diferencia entre el benzonitrilo bruto y el rectificado, de acuerdo a lo ya observado.

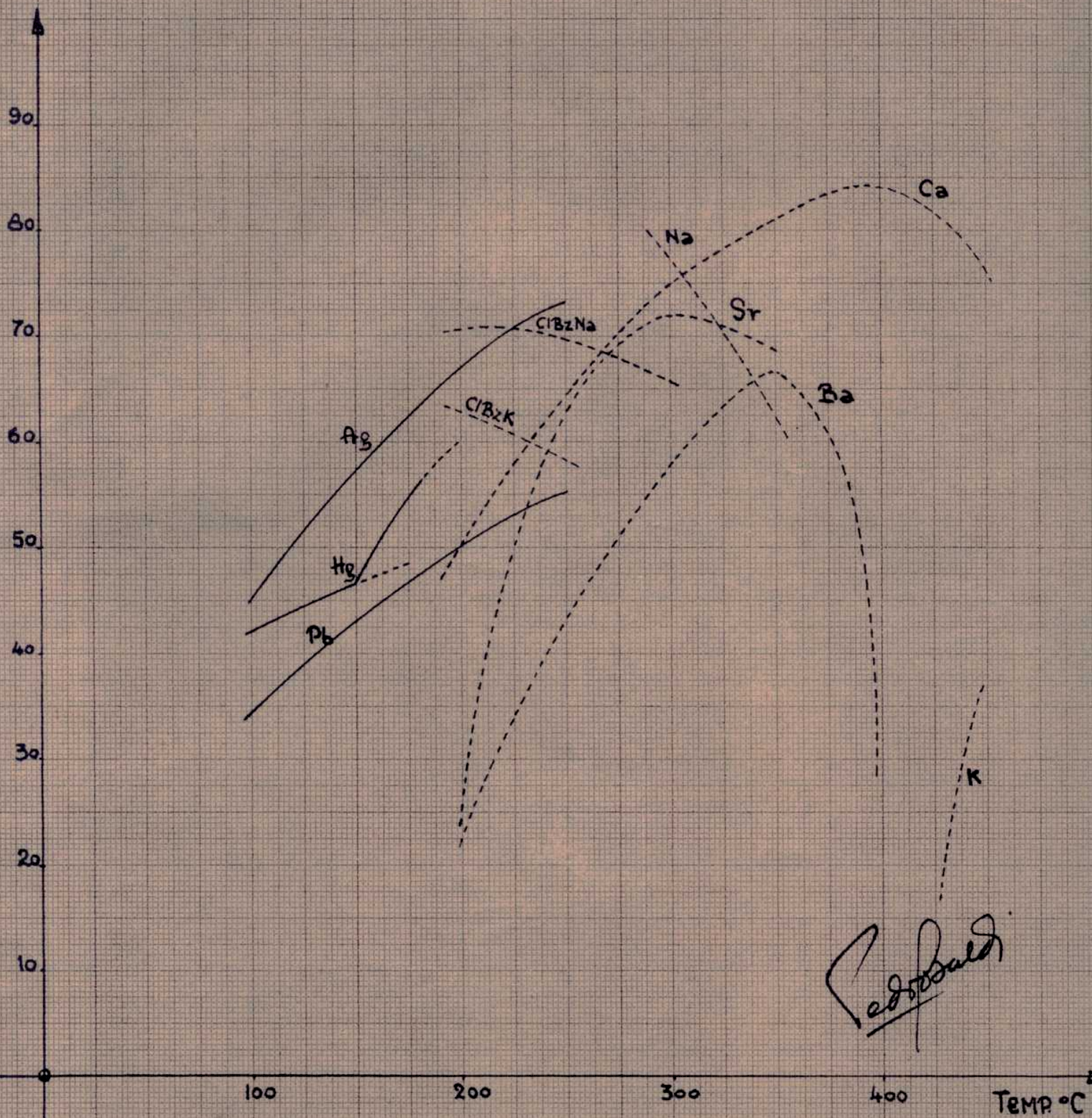
Este dato de ciafenina está influido por las pérdidas de manipulación y volatilización, por lo que su valor es solo ilustrativo.

A fin de evaluar detenidamente los resultados tanto de este trabajo como de los anteriores, efectuados en el mismo campo, (Bouso y Hanelo (ya cit.)) y a los fines de obtener una visión comparativa más generalizada, se ha representado gráficamente los rendimientos obtenidos para cada catión, lo que se muestra en los gráficos 1 y 2; en el primero se ha representado las curvas de rendimientos obtenidos para cada catión en función de la temperatura de trabajo y en el segundo se ha representado los rendimientos para cada temperatura de trabajo, cuando ello era posible, en función del peso atómico de los cationes estudiados. En ambos gráficos se han representado datos para sodio y potasio obtenidos por Bouso (ya cit.) y correspondientes a los orto-cloro-benzoatos y los benzoatos respectivamente; lo mismo se hizo con los datos de calcio, estroncio y bario obtenidos por Hanelo (ya cit.).

Del estudio de estos gráficos se deduce que si hay al

RENDIMIENTO DE BENZONÍTRILO BRUTO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

% RENDIMIENTO



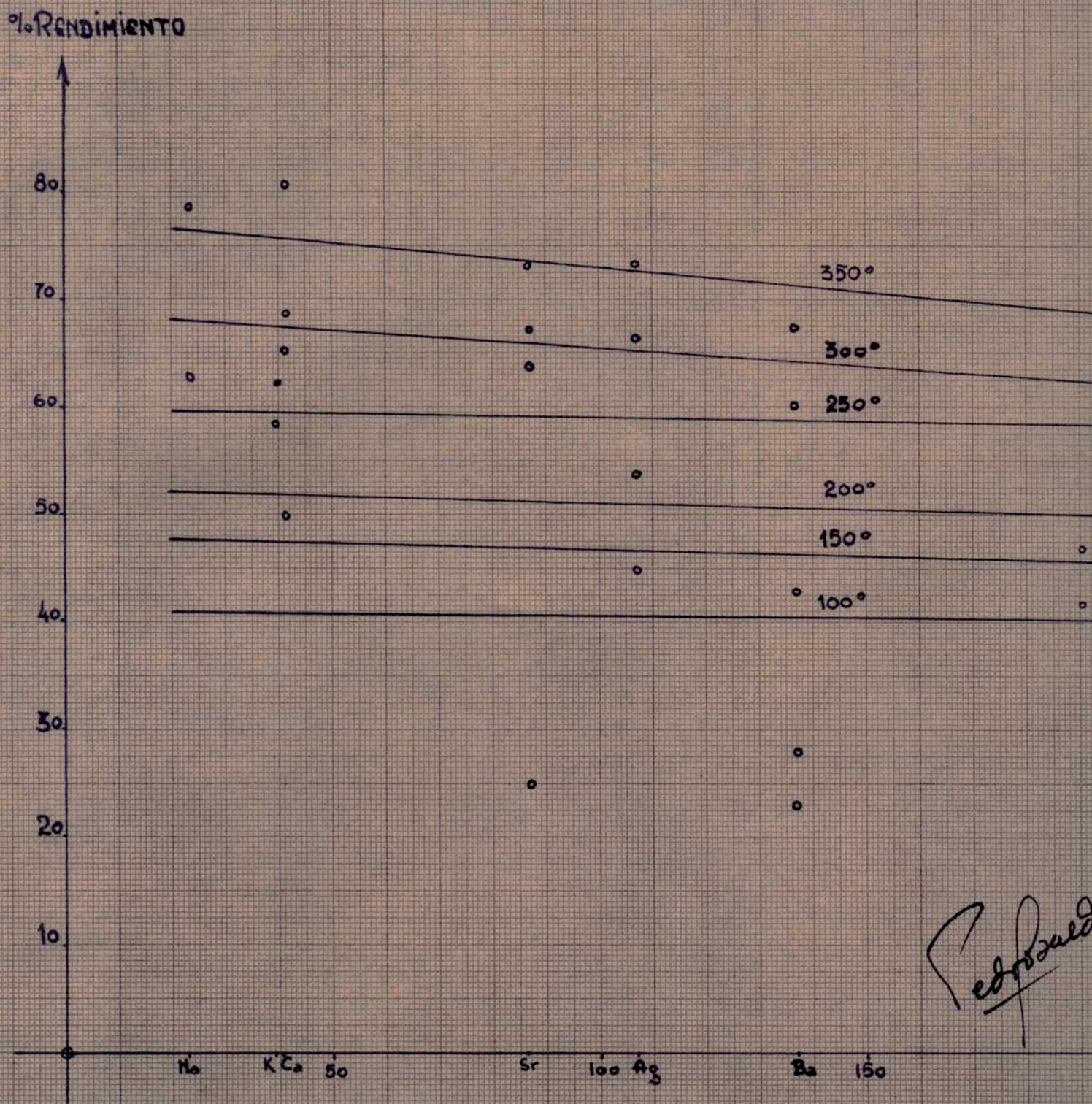
Redondo

GRÁFICO N° 1

guna influencia debida al peso del catión, ella es mucho menor que la debida a la temperatura.

Refiriéndonos especialmente al gráfico No. 2, se observa que no puede deducirse una variación neta del rendimiento de la reacción en función del peso atómico de los cationes, por cuanto se observa que el mejor compromiso para abarcar los distintos puntos representados resulta un conjunto de rectas muy aproximadamente paralelas al eje de las abscisas, lo que significa un rendimiento constante al pasar de un catión a otro. Estas rectas dan clara idea de la fuerte influencia que la temperatura ejerce sobre el rendimiento.

RENDIMIENTO DE BENZONITRILO BRUTO EN FUNCION DEL PESO ATÓMICO.-

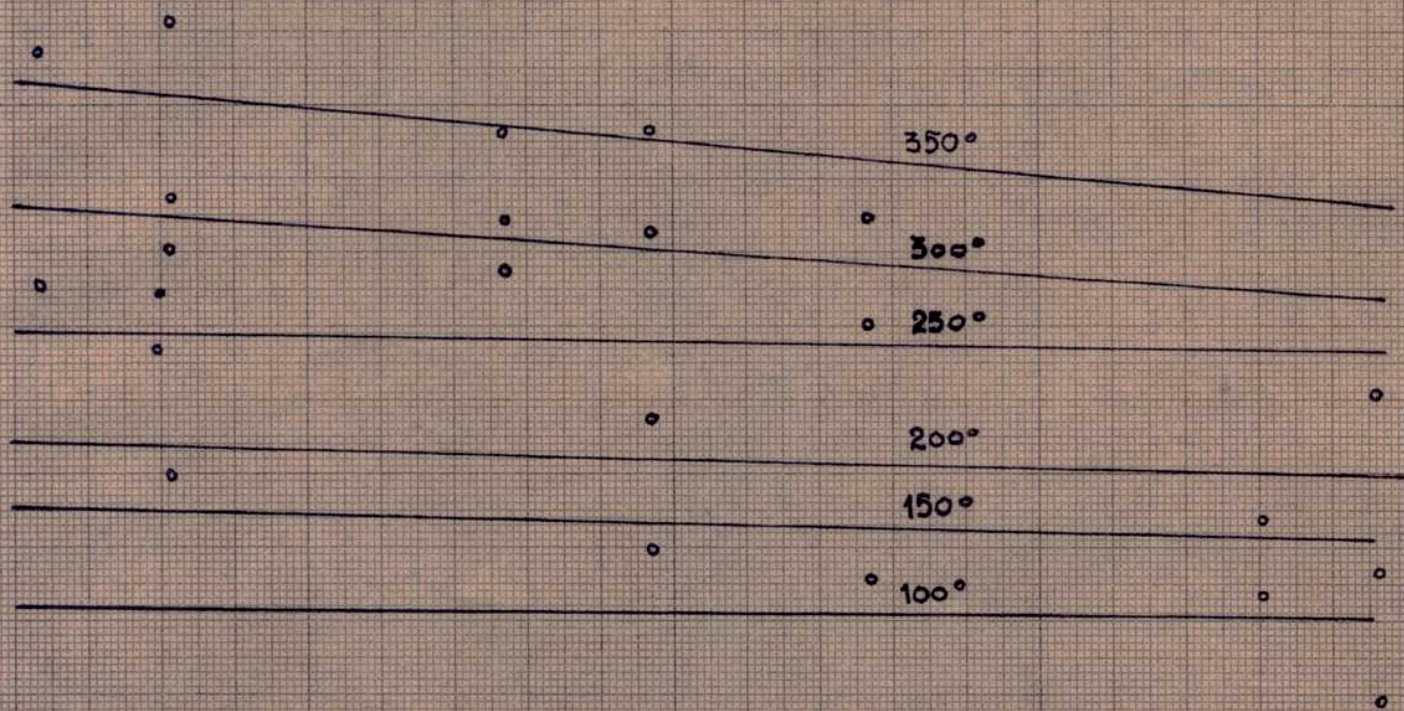


Prof. [Signature]

GRÁFICO N° 2

RENDIMIENTO DE BENZONITRILLO BRUTO EN FUNCION DEL PESO ATÓMICO.-

NTQ



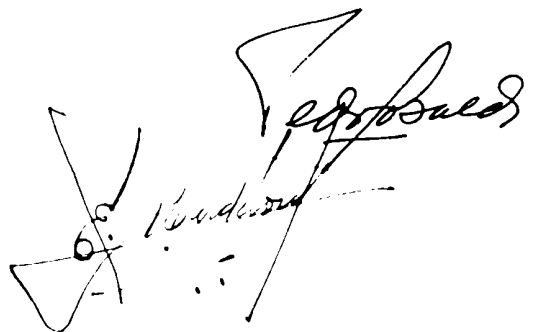
Pedro...

Na K Ca 50 Sr 100 Ag Ba 150 Hg 200 Pb

GRÁFICO N° 2

CONCLUSIONES

- 1.- La influencia del catión en el rendimiento de benzonitrilo es pequeño. La variación de rendimiento que se observó entre los benzoatos de plata (peso atómico 107,88) y de bario (peso atómico del bario 137,36) por un lado, y los benzoatos de mercurio (peso atómico del mercurio 200,61) y plomo (peso atómico del plomo 207,21) por el otro, no varían en la relación que lo hacen los pesos atómicos de los cationes.
- 2.- Los rendimientos en nitrilo (o en nitrilo más cía fenina) son comparables entre los distintos benzoatos estudiados en este y otros trabajos a temperaturas semejantes.
- 3.- Se confirma que la reacción tiende a ser cuantitativa, dependiendo ésto de la perfección del contacto entre la fase sólida y gaseosa.
- 4.- Asimismo se ratifica que el cloro del cloruro de cianógeno queda en la parte mineral de los productos de reacción.
- 5.- La temperatura óptima de reacción está alrededor de los 200°C siendo limitada por la estabilidad térmica de las sales empleadas.
- 6.- La cía fenina es un producto constante de la reacción independientemente de la naturaleza del catión empleado.



Handwritten signature and initials, possibly reading "E. G. ...".

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

- 1.- Cløez, Ann. 105, 23 (1857); Bull.Soc.Chim.Paris (Seances - 1858-1860) pág. 103.
- 2.- Zappi, An.Asoc.Quim.Arg. 18, 5 (1930); 18, 12 (1930).
- 3.- Zappi, Bull.Soc.Chim. (4) 47, 453 (1930)
- 4.- Bouso, Tesis doctoral.
- 5.- Hanelo, Tesis doctoral.
- 6.- Cagnoni, Tesis doctoral.
- 7.- Cerrato, Tesis doctoral.
- 8.- Inorganic Synthesis, II, 90 y sub. (1946).
- 9.- Held, Bull. Soc.Chim. (3) 17, 290 (1897).
- 10.- Wurtz, Ann. 79, 284 (1849).
- 11.- Mauguin y Simon, C.R. 169, 474 (1919).
- 12.- Pierce y Green, J.Soc.Chem.Ind. 39, 98 (1920).
- 13.- Cook y Robinson, J.Chem.Soc. 114, 1001 (1933).
- 14.- Salet, Ann. 136, 144 (1865).
- 15.- Regnault, Mem.Ac.Roy.Sc.Franc. 26, 339 (1862); Jahresbe, Fortsch Chem.pág. 65 y sub. (1863).
- 16.- Serullas, Ann. Chim.Phys.(2) 35, 342 (1828); Berzelius Jahresbe, 8, 90.
- 17.- Naumann y Vogt, Ann. 155, 175 (1870).
- 18.- Nef, Ann. 287, 358 (1895).
- 19.- Chattaway y Wadmore, J.Chem.Soc. 81, 192 (1902).
- 20.- Grignard y Bellet, C.R. 158, 457 (1914).
- 21.- Friedel y Crafts, Ann.Chim.Phys. (6) 1, 528 (1884).

- 22.- Folin, Am.Chem.J. 19, 323 (1897); Chem.Zent. 1897 II, 23.
- 23.- Karrer, Rebman y Zeller, Helv.Chim.Acta, 3, 261 (1920).
- 24.- Scholl y Norr, Ber. 33, 1052 (1900).
- 25.- Scholl, Ber. 36, 10 (1903).
- 26.- Scholl y Kazer, Ber. 36, 322 (1903).
- 27.- Karrer y Zeller, Helv. Chim. Acta, 2, 482 (1919).
- 28.- Scholl, Ber. 32, 3492 (1899).
- 29.- Nef, Ann. 280, 3017 (1894).
- 30.- Böseken, Rec. Trav. Chim. 24, 6 (1905).
- 31.- Cløez, C.R. 44, 428 (1857).
- 32.- Hoffman, Ber. 19, 2066 (1886).
- 33.- Ponomarew, Bull. Soc. Chim. (2), 41, 315 (1884).
- 34.- Reppetto, Gazz. 37, II, 319 (1907).
- 35.- Stollé, J.Prak. (2) 75, 423 (1914).
- 36.- Stollé y Hoffman, Ber. 37, 4524 (1904).
- 37.- Pellizzari y Cantoni, Gazz, 35, I, 297 (1905).
- 38.- Pellizzari y Roncagliolo, Gazz. 37, I, 435 (1907).
- 39.- Kraess y Gruszkiewicz, Ber. 35, 3600 (1902).
- 40.- Pellizzari y Tivoli, Gazz. 22, I, 226 (1892).
- 41.- Cahours y Cløez, Ann. 90, 92 (1853).
- 42.- Nef, Ann. 287, 317 (1895).
- 43.- Gal, C.R. 61, 127 (1870); Ann. 137, 128 (1868).
- 44.- Tikhomolov, Bull.Rech.Biol.Perm.6, 10 (1929); C.A.24, 1629.
- 45.- Mignonac y Rambeck, C.R. 188, 1298 (1929).

- 46.- Wöhler, Ann. 73, 34 y 220, (1847).
47.- Klein, Ann. 74, 87 (1847).
48.- Zappi y Labriola, Bull. Soc. Chim. (5) 5, 27 (1938).
49). Kharsch, Stiles, Jensen y Lewis, Ind. Eng. Chem. 41,
2840 (1949).
-