

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la cloración de parafinas de alto punto de fusión

Cambiaggio, Héctor Pedro Luis

1958

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:

Cambiaggio, Héctor Pedro Luis. (1958). Contribución al estudio de la cloración de parafinas de alto punto de fusión. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0959_Cambiaggio.pdf

Cita tipo Chicago:

Cambiaggio, Héctor Pedro Luis. "Contribución al estudio de la cloración de parafinas de alto punto de fusión". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1958. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0959_Cambiaggio.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA CLORACION

DE PARAFINAS DE ALTO PUNTO DE FUSION

Tesis efectuada por Héctor Pedro Luis

Cambiaggio para optar al título de

Doctor en Química

TESIS. 259

1958

A mi madre

1 PONTA

Objeto del presente trabajo

El presente trabajo tiene por objeto hallar condiciones económicas de claración de parafinas argentinas de alto punto de fusión.

2. PREFACE.

HISTORIA Y EVOLUCION DE LOS CONOCIMIENTOS RELATIVOS A LA CLORACION DE PARAFINAS Y Y DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Las primeras noticias que se tienen establecen que en 1858 Balley obtuvo parafinas cloradas. El preparó productos conteniendo de 36 a 62% de cloro y observó que la viscosidad de los productos aumenta con el incremento en el contenido de cloro(1). Recién comenzaron a usarse en cantidades considerables en la primera guerra mundial. Las parafinas cloradas líquidas como solvente de Dichloramine T en soluciones antisépticas pudieron ser usadas inicialmente en inhalaciones nasales e inhalaciones. Se las llamó cloroceros y se las empleó por haberse hallado que eran atóxicas, no irritantes, suaves, prácticamente insípidas e inodoras y además poseían buen poder disolvente para el antiséptico. Las primeras producciones y aplicaciones comerciales fueron comenzadas en E. U. por Amoco Chemicals Inc. en su planta y laboratorios de desarrollo en Rochester N.Y. Al principio la producción fué pequeña y vendida a alto precio para unas pocas especialidades medicinales. Recién alrededor de 1932 apareció su primer gran uso como aditivos para lubricantes de alta presión. Posteriormente otras aplicaciones fueron desarrollándose, tales como plastificantes en plásticos y caucho sintéticos, y en cubiertas resistentes al fuego para papel y textiles. En la segunda guerra mundial la armada estadounidense seleccionó impregnantes basados en parafinas cloradas para tratar lanas, telas de camouflage, etc., para hacerlas no inflamables, impermeables y resistentes al enmohecimiento.(2)

PROPIEDADES GENERALES Y USOS ACTUALES DE LOS DISTINTOS TIPOS
DE PARAFINAS CLORADAS.

a) Propiedades generales: Si bien las propiedades generales dependen del tipo de parafina de que se haya partido, podemos decir en líneas generales lo siguiente sobre las propiedades generales de las parafinas: Se obtienen productos de diferentes características, según la cantidad de cloro introducida en la molécula de parafina. Los productos con bajo porcentaje de cloro son líquidos no volátiles, con punto de fusión mucho más bajo que el de la parafina original. A medida que aumentan los contenidos de cloro se incrementan gradualmente los puntos de fusión. Paralelamente, los productos clorados presentan una viscosidad también creciente. Cuando el contenido de cloro llega al 55-60 % se obtiene un sólido blando, y con un 70 % una resina dura y frágil. Este 70 % es el mayor porcentaje de cloro que se conoce en parafinas cloradas industriales. Además se produce un aumento del peso específico con el aumento del contenido de cloro. Las parafinas cloradas conteniendo hasta el 50 % de cloro son solubles en hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Los materiales más clorados son insolubles en hidrocarburos alifáticos normales, pero pueden disolverse en naftas de alta solvencia y en hidrocarburos aromáticos. Por otra parte, las parafinas de menor cloración son solubles en aceites minerales y lubricantes, pero no las altamente cloradas. Todas son insolubles en agua. Los productos varían su color pasando por amarillo claro y ámbar claro hasta ámbar oscuro, según los contenidos de cloro y las temperaturas a que han sido obtenidos. A mayores temperaturas se obtienen productos más oscuros (1,2,3).

b) Aplicaciones industriales: Los principales usos de las parafinas cloradas son: impregnación de tejidos, plastificantes, pinturas resistentes al fuego, y aditivos para aceites lubricantes.

1) Impregnación de tejidos: Este ha sido un uso particularmente importante durante la última guerra, en lonas para carpas, cinturones de seguridad, cubiertas de lanchas y escotillas,

bolsas y camouflages. Estos tratamientos fueron efectuados a fin de impartirles a dichos materiales resistencia al fuego y al enmohecimiento e impermeabilizarlos. Las parafinas con 43 y 60% de cloro han sido utilizadas para este fin, correspondiendo a las primeras una mayor proporción. La parafina clorada por sí sola no es suficiente para conferir resistencia al fuego y debe ser mezclada con otros materiales para formar una composición impregnantes conveniente. El tipo general de formulación consiste en una mezcla de parafina clorada, resina, óxido de antimonio, carbonato de calcio, incoloros de enmohecimiento, pigmentos y rellenos. Las parafinas cloradas no son tóxicas y pueden ser usadas en general destinados a ropas. (2)

2) Plastificantes: Debido a que no son volátiles, prácticamente inodoras e insípidas y compatibles con una amplia variedad de plásticos resinas y cauchos sintéticos han hallado amplio uso como plastificantes. Las de más alto contenido en cloro usadas en caucho sintético mejoran la resistencia al aceite debido a su insolubilidad en hidrocarburos alifáticos. (1)(2)(4)(5)(6)(7)

3) Cubiertas protectoras: Mezclas de caucho clorado y parafina clorada son utilizables para forrar latas de alimentos. Son indicadas en emulsiones, en pinturas olioresinosas y barnices, particularmente donde son importantes la resistencia a la corrosión y severas condiciones de exposición a la intemperie deben ser soportadas.

Se han utilizado parafinas con contenidos de cloro de 40 a 70%. La de 43% de cloro ha encontrado especial uso en adhesivos, tintas de imprimir y litografías y en cubiertas para papel. Por último un especial uso es su aplicación en cubiertas resistentes al fuego, con una formulación similar a la vista en impregnaciones. (2)(8)

4) Aditivos para aceites lubricantes: Compuestos con parafinas cloradas, agregados a aceites lubricantes mejoran el índice de viscosidad y la resistencia a altas presiones de los mismos. Por reacción de parafina clorada, de bajo contenido de cloro con un hidrocarburo aromático (por ejemplo naftaleno) se obtiene un compuesto que disminuye el punto de fluidez del aceite. (1)(2)(10)(11)(12)(13)(14)

5) Otros usos: En la lista de patentes figura el uso de parafina clorada en goma de masear, en emulsiones para aplicar sobre citrus para preservarles durante su transporte, y finalmente, mezclas de parafinas cloradas y terpenos han sido propuestas como insecticidas (2)

CONSERVACION DE PARAFINAS CLORADAS: Las parafinas cloradas originan

trazas de ácido clorhídrico cuando se calientan un considerable período a 100-130 °C, esto se acentúa luego de 150 °C, descomponiéndose a 260 °C. Bajo la luz directa del sol ellos tienden a descomponerse a temperaturas ordinarias. La descomposición es catalizada en presencia de HCl por hierro y cinc, y en menor extensión por aluminio. Es usual por lo tanto adicionar un estabilizador al producto comercial a fin de reducir a un mínimo la descomposición. En la literatura figuran: un hidrocarburo con grupos pineno y terpeno, trietanolamina, óxido de fenil propileno, óxido de etileno. La mayoría de los estabilizadores tienden a absorber el HCl que se libera, mas bien que inhibir la descomposición. El oxígeno no tiene acción catalítica en la descomposición y por lo tanto los antióxidantes no tienen efecto como estabilizantes. (1)(2)

ESTADÍSTICAS

1) MUNDIALES: No conocemos.

2) ARGENTINAS: La producción en la Argentina trata de encontrar recién, un mercado propio, o sea que no está desarrollada. El único fabricante que conocemos es Parafina del Plata S.A. La importación no se efectúa.

Datos correspondientes a Estados Unidos

Año	Producción (libras)	Ventas (libras)	Valor unitario \$ USA.
1952	47.079	46.808	0,13
1951	44.195	43.198	0,12
1950	23.642	23.458	0,09
1949	16.769	14.956	0,09
1948	16.632	14.231	0,10
1947	17.495	—	—

TEORIA DE LA CLORACION DE LAS
PARAFINAS

Estudio de la cloración de las parafinas

La cloración de los hidrocarburos alifáticos es casi siempre una reacción sustitutiva, y decimos casi siempre, porque en ciertos casos de procesos de cloración térmica la formación de policloroparafinas se consigue a través de reacciones de adición como veremos luego.

En la primera parte de este estudio nos referiremos a la reacción química de cloración sustitutiva; cuando se produce la sustitución de un átomo de hidrógeno por uno de cloro en la parafina, la tonalidad térmica de la reacción es sensiblemente constante e independiente de la molécula que contiene el átomo de hidrógeno a sustituir, a 25°C y 1 atm. de presión es más o menos alrededor de 24.000 calorías considerando los reactivos al estado gaseoso.

Dado que en la sustitución de un átomo de hidrógeno no existe variación en el número de las moléculas la variación de entropía es muy pequeña y por lo tanto la variación de energía libre es casi igual a la variación del contenido térmico.

$$\Delta F = H - T \Delta S$$

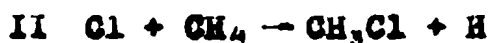
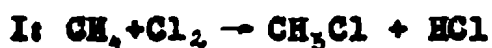
Siendo: F: Variación de energía libre

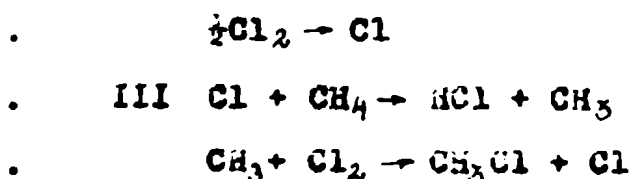
H: Variación del contenido térmico (a presión etc.)

S: Variación de la entropía.

De esto resulta que en las reacciones de cloración sustitutiva la variación de energía libre es negativa y por lo tanto el equilibrio se desplaza casi por completo hacia la derecha. Por lo tanto de los dos factores que gobiernan una reacción química, equilibrio y velocidad de reacción, ha de ser el segundo el que gobierne exclusivamente el proceso.

Por lo que respecta al mecanismo de la reacción existen 3 posibles en el caso de las reacciones sustitutivas:

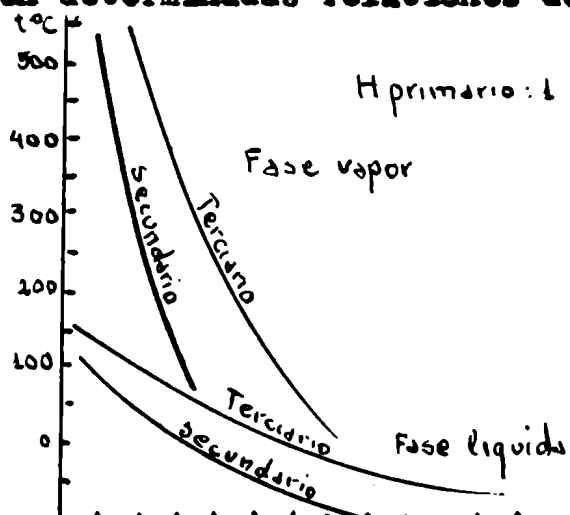




El mecanismo 1, es decir el bimolecular en nuestro caso hay que descartarlo, debido a que el efecto inhibitorio del oxígeno evidencia que se trata de una reacción en cadena, este efecto inhibitorio se debe probablemente a la formación de sustancias peroxídicas que bloquean a los radicales que se han formado y detienen por consiguiente la reacción en cadena. Las energías de activación calculadas en los otros dos casos son de 49,6 Keal en el II y de 28,5 Keal en el III, hacen considerar que la reacción sea según el esquema 3. Esto se confirma también por el hecho de que la cloración de parafinas es catalizada por la presencia de plomo-alquilos o de otros generadores de radicales alifáticos que dan comienzo a la reacción en cadena.

Se ha establecido que los átomos de hidrógeno son sustituidos por el cloro con diferentes velocidades según sean primarios, secundarios o terciarios y que las relaciones entre las velocidades de sustitución son constantes a temperatura constante.

Las velocidad de sustitución es máxima para los hidrógenos terciarios y mínima para los primarios. Por ejemplo, a 300°C en fase vapor, las velocidades de sustitución de los hidrógenos primarios, secundarios y terciarios están entre ellos como 1 : 3,25 : 4,43. Estos valores son diferentes para la cloración en forma líquida. Aumentando la temperatura las velocidades de cloración se aproximan y tienden a la relación 1 : 1 : 1, tanto para la reacción en fase líquida como en fase gaseosa. Para cada temperatura existen determinadas relaciones de velocidad.



Esto naturalmente tiene valor para las reacciones realizadas a temperaturas a las cuales no intervienen fenómenos de pirólisis; en este último caso, se verifican reacciones de dehidrocloración con aparición de olefinas, de cloroolefinas y de compuestos policlorados obtenidos por adición de cloro sobre las doble ligaduras de las olefinas, resultando la alteración de las relaciones relativas de los monocloros derivados obtenidos, los que se descomponen más rápidamente son los cloruros secundarios y terciarios. Las velocidades relativas de las constituciones primarias, secundarias y terciarias no son influenciadas por la luz ni por catalizadores de superficie (activado) ni por la humedad.

En cambio reciben la influencia de la presión que provoca un aumento en la velocidad de las sustituciones en carbonos primarios. Efectuando la cloración en fase líquida las velocidades relativas de sustitución varían mucho más rápidamente en función de la temperatura lo que no sucede en fase gaseosa. Sucede por consiguiente que con variaciones de temperatura aun relativamente pequeñas, se pueden cambiar notablemente las proporciones de los varios isómeros que se forman, por ello la cloración en fase líquida corresponde de manera particular a los casos en que se quieran obtener particulares distribuciones isoméricas. (15) (27)

Policloruros: Por lo que respecta a los di o policloruros ellos pueden formarse a través de dos diferentes mecanismos: La sustitución progresiva y la dehidrocloración, seguida por cloración aditiva sobre dobles ligaduras que se han formado. En este aspecto juega un papel importante la temperatura, en efecto a mayor temperatura corresponde mayor sustitución de H por Cl hasta cierto límite entonces se comienza a perder ClH formandose olefinas:

- 1) $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{HCl} + -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
- 2) $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}- + \text{Cl} \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
- 3) $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{HCl} + -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
- 4) $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- + 2\text{Cl}_2 \rightarrow -\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$
- 5) $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{Cl} + -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
+4ClH

Produciendo la reacción por pasaje de cloro a través de parafinas en fase líquida, la cloración es acelerada por el mercurio

te de la velocidad del cloro hasta cierto límite, mientras que el coeficiente de eficiencia $\frac{Ab. Cl}{Cloro\ gastado}$ decrece al mismo tiempo.

En cuanto al cloro absorbido hasta 15% no influye, luego de este punto la absorción lenta del cloro decrece considerablemente, siendo necesario si se quiere mantener etc el coeficiente de eficiencia $\frac{cloro\ absorbido}{cloro\ gastado}$ disminuir la velocidad de pasaje del cloro.

Uso de catalizadores: En experiencias hechas con parafinas desde $C_{17}H_{36}$ hasta $C_{26}H_{54}$ utilizando como catalizadores agua, azufre P, I, Cl_4C , metales como hierro o sus oxidos, luz octínica, materiales porosos para aumentar la concentración eficiente del cloro SO_2 , Cl_2S y Cl_2SO y descargas eléctricas silenciosas, mostraron que su uso no reporta una mayor absorción de cloro.(17)

Existe un método industrial con uso de estearato de bario como catalizador que trataremos posteriormente.(18)

2) Métodos utilizables en la cloración de parafinas:

Existen varias patentes sobre métodos aplicables para clorar parafinas. Todos ellos los podemos clasificar en cuatro grupos principales:

1) Pasaje de cloro a través de parafina fundida a presión atmosférica, a una dada temperatura. Es un método ampliamente usado habiéndose obtenido sin mayores dificultades productos con hasta 54% de cloro. Por ejemplo parafina de p. f. 48°C y peso molecular 370 se clora directamente a 80, 100, 120°C, el contenido máximo de cloro se obtuvo comparativamente a 100°C y el color de la cloroparafina fué más oscuro con el aumento de la temperatura. Se utilizaron caudales de cloro de 14,8; 28,4 y 42,6 litros cloro/nora per Kg. de parafina. Se obtuvieron productos con contenidos de cloro desde 3,6% hasta 47,5%. Las condiciones más económicas de velocidad de pasaje se obtuvo con un caudal de 28% de Cl/nora per Kg. de parafina a 80°C, obteniéndose un producto con 33,7% de cloro, habiéndose pasado cloro durante 15 horas. (19)

2) Pasaje de cloro a través de parafina fundida elevando progresivamente la temperatura en presencia de un catalizador, o sin él. Sobre esta segunda forma no hemos hallado literatura. En cuanto a la primera citaremos el siguiente ejemplo: 100 gramos de parafina con 1 gramo de estearato de bario es clorada durante 24 horas, mientras que la temperatura es elevada de 80 a 150°C, obteniéndose según el autor 316g de producto clorado. (18)

3) Pasaje de cloro a través de una solución de parafina en un solvente apropiado, con o sin catalizador. Así una mezcla de 50g de parafina de p. f. 52°C y 100g de Hexaclorobutadieno fué clorada a 100-105°C bajo las radiaciones de una lámpara de 300watts de tung. tenc. Luego de 5 horas se obtuvo un producto con 63,5% de cloro. Al seguir se elimina por destilación con arrastre de vapor. Por otra parte la cloración de parafina disuelta en Cl₂C es un método clásico, pero se ha dejado de lado por los bajos porcentajes de cloro que se obtienen.

4) Cloración de la parafina disuelta en cloro líquido a diferentes presiones y temperaturas. Así trabajando a 20-30°C y a 75-125 litros por pulgada cuadrada de presión o a presión atmosférica y a -35°C, se han obtenido productos hasta con 70% de cloro. (21)

Debemos acotar que entre los métodos anteriores no hemos encontrado ninguna cita sobre cloración de parafina con un punto de fusión mayor de 54°C. Ventajas e inconvenientes de los métodos auto-

rieres: Los métodos vistos han sido propuestos y desarrollados en países de alto nivel técnico, donde es factible conseguir los aparatos requeridos ya sea para las experiencias de laboratorio, la planta piloto o industrial. Esas condiciones no están dadas en el nuestro por lo que, ante todo debemos dudar esos métodos considerando su aplicabilidad en el mismo. Si bien se observa que son los métodos segundo y cuarto aquellos con los cuales se obtienen productos con mayor contenido de cloro, el primero de ellos necesita un solvente que permita trabajar en un ámbito de temperatura adecuada, tal como el hexacloro butadieno, con el cual se obtienen los máximos contenidos de cloro. Un solvente de este tipo no se consigue en nuestro país (1). En el método cuarto se requieren presiones de tal valor y por lo tanto aparatos no adquiribles en el laboratorio y difícilmente conseguibles cuando se desea trabajar en la industria, (acero vidriado) o temperaturas tan bajas que elevan considerablemente el precio del producto a obtener. Los métodos primero y tercero son perfectamente factibles, no necesitan aparatos ni instalaciones especiales. El tercero nos ha servido de base para un método que trataremos posteriormente.

(1): Por otra parte la separación del solvente necesaria posteriormente encarece el producto.

PART EXPERIMENTAL

Productos empleados

Los productos empleados son parafina y cloro gaseoso.

1) Parafina: Procedencia: Parafina del Plata S.A.

A) Constantes físicas:

- 1) Punto de solidificación: 58°C
- 2) Índice de refracción a 80°C: 1,4302
- 3) Peso molecular medio: 394
- 4) Densidad: 0,881

Determinación de las constantes físicas:

1) Punto de solidificación: Se coloca en un tubo de ensayo de 1,5 dm, provisto de un corcho con un termómetro graduado a los 0,5°C, parafina fundida a unos 15°C encima del supuesto punto de solidificación, hasta cubrir 3,5 cm. El bulbo del termómetro debe quedar sumergido por completo en la parafina. El tubo se coloca en una doble camisa de aire a fin de asegurar un lento y uniforme enfriamiento. Se leen las temperaturas cada 30 segundos, y las tres primeras lecturas constante consecutivas se toman como punto de solidificación de la parafina.

Exactitud: 0,5°C.

2) Índice de refracción: En el refractómetro de Abbe con prismas de camisa de agua a 80°C.

3) Peso molecular medio: Se determina por vía indirecta, en base al punto de solidificación y al índice de refracción, según Mills, Hirschler y Kurts, trabajo publicado en Industrial and Engineering Chemistry, año 1946, página 44).

4) Densidad: En picnómetro de 100 cm³ de capacidad se funde la parafina a 84°C, se llena con la misma el picnómetro, se deja 2 horas a esa temperatura para que escapen los gases, se cierra, se separa la parafina en exceso, se enfría en hielo, se destapa, se vuelve a llenar para compensar la pérdida de volumen por contracción, se lleva a temperatura ambiente y se pesa (22).

B) Determinaciones químicas:

1) Contenido en aceite: 0,4-0,6 g/g

Técnica: Por disolución de la parafina en metiletilcetona enfriando a menos de 25°F para precipitar la parafina, filtrando la metiletil cetona conteniendo los aceites disueltos y determinando el contenido de aceite de este filtrado por evaporación de la metiletilcetona y pesaje del residuo según norma A.S.T.M. D-721-44 (23)

2) Composición química: Se puede determinar según el método de Liebig (28), no se ha efectuado debido a la exactitud de determinación del peso molecular medio.

2) Cloro (Peso atómico 35.447) - Procedencia Electroclor S.A.Constantes físicas: a) Del cloro líquido

- 1) Punto de ebullición (a 760 mm de Hg de presión):
-34,6° C.
- 2) Calor latente de evaporación (á -34° C): 57,4 cal/g
- 3) Punto de congelación (á 1 Atm.): -101,6° C
- 4) Calor de fusión: 23,0 cal/g
- 5) Volumen por kilo (á 0°, 1 Atm.): 0,5867 litros
- 6) Calor específico (entre -80° y 30° C): 0,226 cal/g°C
- 7) Constante dieléctrica: 1,95
- 8) Conductividad eléctrica: nula
- 9) Coeficiente de compresibilidad (disminución de volumen por cada atmósfera de aumento de presión entre 10 y 98 Atm): 0,0118%

b) Del cloro gaseoso

- 1) Densidad (0°C y 1 Atm.): 3,214 g/lt.
- 2) Volumen por kilogramo de gas (0°C y 1 Atm.): 310.888 litros
- 3) Calor específico del gas:
 - a) A 15°C y volumen constante (C_v): 0,086 cal/g°C
 - b) A 15°C y presión constante (C_p): 0,116 cal/g°C
- 4) Conductividad térmica (á 0°C): cal/cm².seg.°C.cm: $1.829 \cdot 10^{-5}$
- 5) Temperatura crítica: 144°C
- 6) Presión crítica: 76,1 Atm
- 7) Densidad crítica(á 144°C y 76,1 Atm): 0,573 g/cm³(24)

Presentación del cloro utilizado: En tubo de 50 Kg. líquido, a 8 Atm de presión.

Pureza: Es de 99,3% (1).

(1) Dato de fábrica.

Impurezas: Anhídrido carbónico, nitrógeno y oxígeno.

Determinación del contenido de cloro (pureza) del producto industrial: Por absorción del cloro en una bureta de 100 ml de capacidad, por solución al 10% de I K en agua destilada, según esquema de norma IRAM 1165.

Descripción del aparato
utilizado.

El aparato consta de una llave de vidrio (A), tres bocas C, D, y E, de 3mm de diámetro interior, cada una. La boca C se comunica con el sistema reductor de presión (F) de un tubo de cloro (G). La boca D se conecta con el frasco cuenta-burbujas (H) con agua, a través de un frasco trampa (I); a su vez, el frasco (H) tiene salida a la atmósfera, previa interposición de otro frasco trampa (J). La boca E se conecta con el frasco medidor de caudal (K) por medio del frasco trampa (L). Este frasco (K) contiene ácido sulfúrico a fin de secar el cloro, a la vez que por su desplazamiento dentro de la bureta (M) la cual también llena cuando se va a medir el caudal, se determina dicho caudal de cloro. El cloro penetra en el medidor de caudal por el pico (N), el frasco (K) se comunica con un frasco Erlenmeyer (Ñ) a través de un frasco trampa (O). En el Erlenmeyer penetra el cloro a través del tubo (P), burbujea en la parafina que contiene el Erlenmeyer (Ñ) y sale por la trampa (Q), colocada a fin de evitar el arrastre de parafina por el gas que escapa. Finalmente, la trampa (Q) está conectada al frasco trampa (R), y éste a la atmósfera.

Los frascos I, H, J, L, O y R tienen una capacidad aproximada de 250 cm³. Pueden ser de vidrio común.

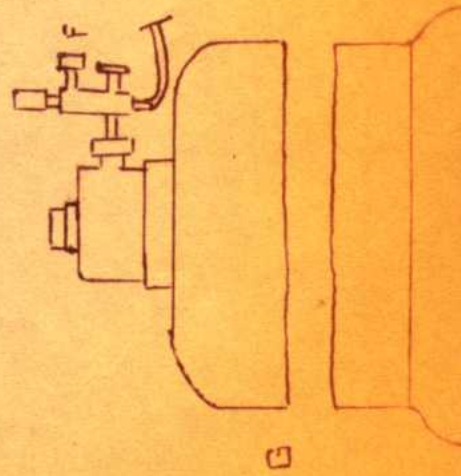
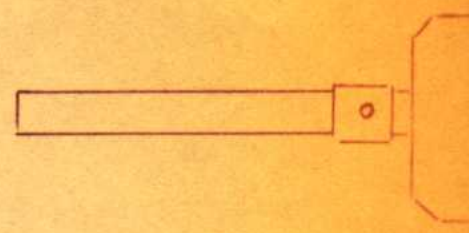
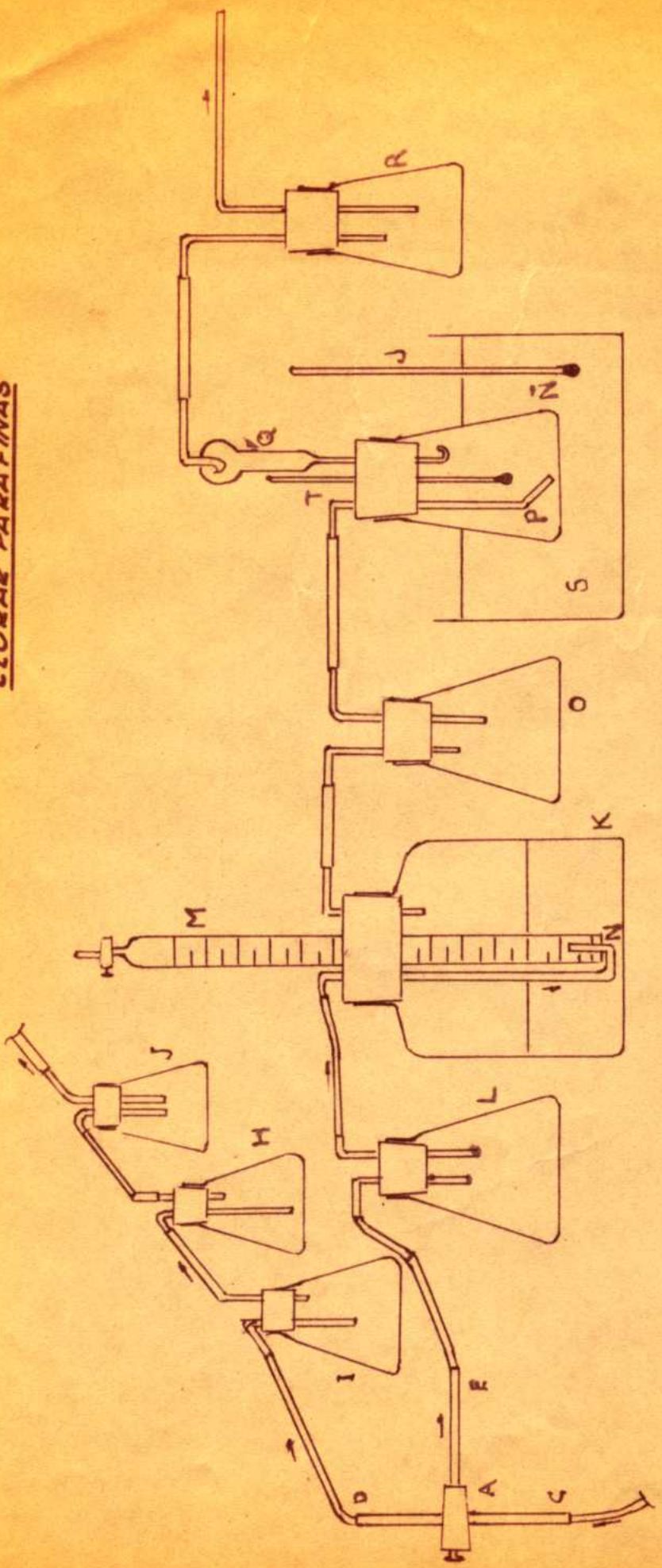
El frasco (K) tiene una capacidad de 1 litro, es de paredes gruesas, de vidrio común, y contiene ácido sulfúrico puro hasta 1/3 de su volumen.

El Erlenmeyer (Ñ) es de vidrio Pyrex y tiene una capacidad de 200 cm³. La trampa (Q) también es de vidrio Pyrex, al igual que el tubo (P). La bureta (M) es de 50 cm³.

Elementos accesorios: El sistema cuenta con un baño de aceite (S) para calentar el Erlenmeyer (Ñ), y dos termómetros (T) y (U), el primero dentro del Erlenmeyer (Ñ) y el segundo en el baño (S) para controlar temperaturas. Además, todo el siste-

ma de soportes, y que en el esquema, por simplificación, no aparece. Las uniones están hechas con tubos de goma látex y tubos de vidrio. Los tapones de los frascos son de goma especial alemana.

EQUIPO UTILIZADO PARA
CLORAR PARAFINAS



TÉCNICA DE TRABAJO.

- 1). Antes de comenzar a trabajar se debe verificar la perfección de todas las uniones. 2). A continuación, y a fin de comprobar que ningún conducto está obturado, se conecta la boca C a un pico de aire, haciendo circular el aire por las vías C-D y C-E, en ambos casos a velocidad creciente sin sobrepasar, claro está, un límite prudente. De haber una obturación saltará una unidad de goma o un tapón. 3). Se desconecta la boca C del pico de aire, y el frasco (O) del (N). 4). Se abre la llave de la bureta (M) y se conecta a una trompa de vacío. 5). Se saca el frasco (N); se le coloca la masa de parafina (100 g en nuestro caso) y se lleva a la temperatura deseada. Lo propio se hace con el bato (S). 6). Se conecta la boca (C) al reductor (P). 7). Se coloca el Erlenmeyer (Ñ) en el baño, y se cuida que todo esté correcto. 8). Se manipula la llave (A) a fin de que se produzca el pasaje por la vía C-D. Se abre lentamente el grifo del tubo de cloro. 9). Se regula el caudal de salida aproximadamente, por medio del cuenta burbujas (H), dejándolo estabilizar. De este modo obtenemos un caudal inferior, medio o superior. 10). Se toma un cronómetro y se toma el tiempo que tarda el cloro para desplazar el SO_2H_2 de la bureta desde la marca 50 hasta el nivel del ácido sulfúrico en el frasco (K). Para ello, al empezar a tomar tiempo se conecta la vía C-E, y al llegar al nivel antedicho, nuevamente la C-D. Se deja estabilizar y se hace la lectura en la bureta. Se dividen los cm^3 por el tiempo en segundos, obteniéndose así el caudal en cm^3/seg . 11). Se vuelve a conectar la vía C-E, controlando la temperatura. 12). Ante en la operación 7 como en la figura se debe comprobar si hay pérdidas de cloro. Para ello se acerca a la salida del tubo de cloro, y a todas las uniones un algodón empapado en solución amoniacal; una nube blanca de cloruro de amonio indicará la pérdida de cloro.

13). Una vez terminado el pasaje deseado se deja enfriar hasta 75 grados centígrados, continuando el pasaje de cloro a velocidad reducida (2-3 cm³/ segundo), lo que limita el oscurecimiento del producto final.

14). Luego se pasa aire, hasta eliminar totalmente el HCl originado, ya que este ácido cataliza la descomposición, particularmente en presencia de hierro.

Condiciones de Trabajo.

Consideraciones generales.

Habíamos llegado a la conclusión, en el capítulo anterior, de que los métodos más factibles eran, dadas nuestras posibilidades, el primero y el tercero.

En la literatura que pudimos obtener con respecto al primero de ellos, la cloración se efectúa durante tiempos prolongados, y caudales proporcionalmente bajos de cloro. Nosotros hemos encarado el trabajo realizando las experiencias también en una primera parte, a una temperatura relativamente constante, pero utilizando caudales superiores de cloro en tiempos menores.

En cuanto al tercer método, se ha trabajado con y sin catalizador, pero en tiempos menores en el primer caso, que el citado de 24 horas.-

Resumiendo la fase experimental consta de lo siguiente:

- 1) Pasaje de cloro a temperaturas y caudales constantes en cada experiencia.
- 2) Pasaje del cloro a caudal constante en cada experiencia, pero elevando la temperatura desde 30° a 150°C.
- 3) Similar al primero, pero usando estearato de bario como catalizador.

1) Primera serie: Caudales y temperaturas relativamente constantes en cada experiencia.

A) Temperaturas de trabajo.

Como se dijo en las consideraciones generales, en la constante, modificada ligeramente debido al carácter exotérmico de la reacción. Teniendo en cuenta consideraciones teóricas expuestas anteriormente y de orden práctico, se eligieron dos temperaturas de trabajo: la primera de 85-90°C asegura a la parafina y posteriormente a los productos aún más clorados una fluidez como para permitir un pasaje de cloro sin dificultades, a la vez que se obtiene la suficiente energía para introducir un porcentaje de cloro aceptable. A 105-110°C se incrementa la energía aplicada al sistema, obteniéndose productos más clorados sin llegar a ser oscuros, como sucede a temperaturas más altas.

B) Caudales de cloro: Expresados en cm^3 de cloro/segundo por 100 g de parafina.

Se ha trabajado con caudales de tres magnitudes: una inferior de 4-5 cm^3 cloro/segundo por 100 g de parafina, una intermedia de 9-11,9 cm^3 cloro/segundo por 100 g de parafina, y otra superior de más de 12 cm^3 de cloro/segundo por 100 g de parafina.

C) Tiempos

Los tiempos han sido de 30^{os}, 1 hora, 2 horas, 3 horas y 5 horas. Este último tiempo se ha tomado como máximo, considerando la disminución del rendimiento en la absorción de cloro.

D) Masa de parafina

Se ha trabajado en todos los casos con 100 g de parafina.

Resultados obtenidos y conclusiones deducidas de los mismos

Parte A Temperatura 85-90°C

1) Tiempo 30 minutos

Producto obtenido

Producto obtenido

Caudal 5,7	No homogéneo
" 10	" "
" 13,2	" "

En los tres casos, luego del período de inducción ha comenzado a clorarse la parafina, pero ni aún con el caudal más alto se llega a clorar toda la masa como para obtenerse una mezcla homogénea.

2) Tiempo: 1 hora

Producto obtenido

Caudal 5,3	No homogéneo
" 10	Contiene 13,38% de cloro
" 13,6	Contiene 21,76% de cloro

Aquí se observa que si bien con el caudal inferior no se llega a obtener un producto homogéneo, sí se lo consigue con un caudal intermedio, y que con un aumento del caudal de 3,6 cm³ se verifica un aumento de 7 % en el contenido de cloro.

3) Tiempo: 2 horas

Producto obtenido

Caudal 4,8	No homogéneo
" 11,3	Contiene 18,45 g de cloro %
" 15,9	Contiene 23,61 g de cloro %

Observando los porcentajes de cloro obtenidos con los caudales intermedios y altos de cloro vemos que con un caudal medio se incrementa el contenido de cloro con respecto a la experiencia anterior en mayor proporción, lo que está de acuerdo con las reglas de rendimiento en la absorción de cloro enunciadas en la parte teórica.

4) Tiempo: 3 horas

Producto obtenido

Caudal 5	Contiene 11,36 g de cloro %
" 10	Contiene 20,08 g de cloro %

Se observa que es el menor tiempo horario necesario para obtener un producto homogéneo con bajo caudal de cloro. Por otra parte, el incremento horario de la absorción de cloro disminuye.

5) Tiempo: 5 horas

	Producto obtenido
Caudal 5,7	Contiene 16,4 g de cloro %
" 10,3	Contiene 22,7 g de cloro %
" 13,6	Contiene 24,8 g de cloro %

Aquí se acentúa la disminución del incremento de cloro absorbido, en relación al tiempo de pasaje. Disminución más pronunciada, como anteriormente, con caudales mayores de cloro.

Parte B: Temperatura 105°- 110°C

1) Tiempo: 30 minutos

	Producto obtenido
Caudal 4,8	No homogéneo
" 10	" "
" 13	" "
" 13,6	" "

Como en la Parte A, ni aún con caudales altos de cloro se logra obtener una absorción de cloro suficiente como para poder obtener una parafina clorada homogénea.

2) Tiempo: 1 hora

	Producto obtenido
Caudal 5	No homogéneo
" 7,9	" "
" 11,43	Contiene 15,30 g de cloro %
" 15,4	" 22,57 g de cloro %

Comparando con la experiencia similar de la parte A se observa un incremento en los porcentajes de cloro, concordante con la teoría.

3) Tiempo: 2 horas

	Producto obtenido
Caudal 3,9	No homogpeneo
" 10,7	Contiene 19,02 g de cloro %
" 17,5	" 28,44 g de cloro %
" 13,8	" 23,80 g de cloro %

El dato N° 3 no concuerda, posiblemente por elevación de temperatura, ocurriendo fenómenos de dehidrocloración y posterior cloración, como se estudió en la parte teórica. En las otras experiencias sigue verificándose la absorción, siguiendo la forma observada hasta ahora.

4) Tiempo: 3 horas

	Producto obtenido
Caudal 4,5	Contiene 13,2 g de cloro %
" 10,4	" 22,86 g de cloro %
" 14,5	" 24,52 g de cloro %

También éste es el menor tiempo horario para obtener un producto homogéneo con un caudal inferior de cloro, y también se obtiene un rendimiento mayor con respecto a la experiencia similar de la Parte A en el porcentaje de cloro obtenido.

Por otra parte, se nota una disminución del incremento horario de la absorción de cloro, si bien se mantiene siempre una mayor absorción con respecto a la operada en la parte A.

5) Tiempo: 5 horas

	Producto obtenido
Caudal 4,16	Contiene 22,89 g de cloro %
" 8	" 25,14 g de cloro %
" 12	" 26,59 g de cloro %

En este tiempo el rendimiento con el caudal inferior es notablemente superior a los correspondientes a los caudales medio y superior, donde se observa la común disminución del rendimiento horario en la absorción del cloro.

2ª S E R I E: Caudal constante, pero elevación progresiva de la temperatura en cada experiencia.-

A) Temperatura de trabajo: Se comienza con 80°C (fluidez y energía aplicadas suficientes), y se aumenta progresivamente, terminando la experiencia a 150°C.

B) Caudales de cloro: Como en la serie primera.

C) Tiempos: 2 y 4 horas.

D) Masa de parafina: 100 gramos

Parte A: Tiempo 2 horas

Producto obtenido

- 1) Caudal 4,94 No homogéneo
 " 9,00 Contiene 27,16g de cloro %
 " 15,4 Contiene 37,54g de cloro %

Parte B: Tiempo 4 horas

Producto contiene

- Caudal: 4 29,67g de cloro %
 " : 10 33,71g de cloro %
 " : 13,5 43,76g de cloro %

Este tipo de experiencias no figura en la literatura. Considerando que con el incremento de temperatura aumenta la absorción de cloro y que además se producen dehidrocloraciones, pasando cloro en estas condiciones, los caudales del mismo son de magnitud suficiente como para poner en contacto una masa de cloro que sature las dobles ligaduras que se van produciendo. No se ha rebasado la temperatura de 150°C porque a ella comienzan a descomponerse las parafinas cloradas. Es necesario además controlar celosamente esta temperatura porque sino se corre el peligro de obtener un producto demasiado oscuro.

Observando los resultados obtenidos vemos que el mejor rendimiento corresponde al caudal de 4 $\text{cm}^3/\text{segundo}$ por 100g de parafina aplicado 4 horas. O sea que este caudal es

suficiente para saturar en cuatro horas, en cierta extensión, las dobles ligaduras que se originan. Poniendo en contacto una masa mayor de cloro con la parafina fundida se adiciona y sustituye más átomos de hidrógeno al cloro llegándose a obtener con el caudal de 13,6 cm³/segundo por 100g de parafina 43,76g de cloro %, el máximo de todas las experiencias, si bien se produce paralelamente un marcado descenso en el valor del cociente cloro absorbido al cloro pasado. (rendimiento)

3^a Serie: Similar a la anterior pero usando estearato de bario como catalizador.

Peso de parafina: 100g.

Tiempo: 4 horas

Catalizador: 1 g. de estearato de bario

El producto obtenido contiene:

- | | | | | | | |
|----|--------|------|---|-------|---|-------|
| 1) | Caudal | 6,5 | : | 29,28 | % | Cloro |
| 2) | " | 10,5 | : | 33,78 | % | " |
| 3) | " | 12 | : | 34,46 | % | " |

Comparando estos resultados con los de las experiencias similares de la serie anterior llega a la conclusión, salvando los errores de trabajo, que el uso de catalizador en estas condiciones no mejora en absoluto la absorción de cloro.

Resumen General1^a Serie:

Masa parafina: 100 g.

Parte A:

Temperatura: 85,90 °C

Exp. N ^o	Caudal cm ³ /seg	Tiempo	g. cloro pasados	g. cloro absorbidos	Rendimiento %	Producto contiene g. cloro%
1	5	30 ^m	---	---	---	producto no homogéneo
2	10	30 ^m	---	---	---	"
3	13,2	30 ^m	---	---	---	"
4	5,3	1 ^h	---	---	---	"
5	10	1 ^h	108	16,11	14,9	13,88
6	13,6	1 ^h	136,8	27,8	20,3	21,76
7	4,8	2 ^h	---	---	---	producto no homogéneo
8	11,3	2 ^h	244,08	22,6	9,2	18,45
9	15,9	2 ^h	333,44	30,7	9,2	23,61
10	5	3 ^h	162	12,7	7,8	11,36
11	10	3 ^h	324	25,1	7,7	20,08
12	15	3 ^h	486	31,6	6,5	24,17
13	5,7	5 ^h	337,8	19,6	5,8	16,40
14	10,3	5 ^h	556,2	29,3	5,2	22,70
15	13,6	5 ^h	634,4	32,9	5,1	24,80

1^a SerieParte B

Masa de parafina: 100 g

Temperatura 105-110 °C

Exp. N°	Caudal cm ³ /seg	Tiempo	g. cloro pasados	g. cloro absorvidos	Rendimiento %	Producto Contiene g. cloro % Producto no homogéneo
16	4,8	30 ^m	---	---	---	Producto no homogéneo
17	10	30 ^m	---	---	---	"
18	13	30 ^m	---	---	---	"
19	13,6	30 ^m	---	---	---	"
20	5	1 ^h	---	---	---	"
21	7,9	1 ^h	---	---	---	"
22	11,43	1 ^h	123,44	18,4	14,9	15,30
23	15,4	1 ^h	166,32	25,1	17,5	22,57
24	3,9	2 ^h	---	---	---	Producto no homogéneo
25	10,7	2 ^h	231	23,4	10,1	19,02
26	17,5	2 ^h	378	39,7	10,5	28,44
27	13,8	2 ^h	298,08	31,2	10,4	23,80
28	4,5	3 ^h	146,4	15,2	10,3	13,2
29	10,4	3 ^h	336,96	29,6	8,7	22,86
30	14,5	3 ^h	469,8	32,4	6,8	24,52
31	4,16	5 ^h	224,64	29,6	13,1	22,89
32	8	5 ^h	432	33,5	7,0	25,14
33	12	5 ^h	648	36,2	5,5	26,59

2^a SeriePartes A y B

		Masa de parafina 100 g		temperatura 80-150 °C		
Exp. N°	Caudal cm ³ /seg	Tiempo	g. cloro pasados	g. cloro absorbidas	Rendimiento %	Producto contiene g. cloro, Producto no homogéneo
34	4,94	2 ^h	---	---	---	
35	9,00	2 ^h	194,4	37,2	19,1	27,16
36	15,4	2 ^h	332,64	60,1	18	37,54
37	4	4 ^h	172,8	42,1	24,3	29,67
38	10	4 ^h	432	50,8	11,5	33,71
39	13,6	4 ^h	587,52	77,8	13,2	43,76

3^a Serie

Masa de parafina: 100 g Temperatura: 80-150 °C

Catalizador: 1 g de estearato de bario

40	6,5	4 ^h	280,8	41,4	14,7	29,28
41	10,5	4 ^h	453,6	51,1	11,2	33,78
42	12	4 ^h	518,4	52,5	10,1	34,46

Análisis de parafinas cloradas1) Determinaciones químicas: Composición.

De entre los métodos conocidos eligió por lo practicable y exacto el método de Stepanow, tal como se indica en la norma IRAM 12.003.

Reactivos necesarios:

- a) Benceno libre de tiofenos
- b) Isopropanol 99% en volumen
- c) Isopropanol 50% en volumen
- d) Sodio metálico en cintas o cortado en trozos pequeños
- e) Solución al 1% de fenolftaleina en alcohol etílico de 95% en vol.
- f) Solución al 50% de ácido nítrico
- g) Solución 0,1 N de nitrato de plata
- h) Solución al 40% de alumbre férrico
- i) Solución 0,05 N de sulfocianuro de potasio
- j) Nitrobenceno puro.

Técnica:

1) Se pesa una cantidad de muestra que corresponda aproximadamente a 70 mg de cloro y se coloca en un Erlenmeyer de 250 ml.

2) Si la muestra es sólida se disuelve con aproximadamente 1 ml. de benceno libre de tiofenos.

3) Se diluye la muestra con 20 a 25 ml de isopropanol 99% en volumen, se agregan 2,5 a 3 g de sodio y se agita bien.

4) Se conecta un refrigerante a reflujo al Erlenmeyer, y se hace hervir lentamente durante 1 hora agitando periodicamente el Erlenmeyer. Si durante ese período se hubiera consumido todo el sodio se agrega 0,5 g más a través del refrigerante, se continúa hirviendo 30 minutos más. Se continúa el tratamiento hasta que después de hervir durante 30 minutos se observe la presencia de sodio sin reacciones.

propanol 50% en volumen a través del refrigerante a razón de 1 a 2 gotas por segundo. Si se hubiera agregado porciones de 0,5 g de sodio es necesario agregar 5 ml de isopropanol por cada 0,5 g de sodio agregado. Una vez agregado el isopropanol se deja hervir durante 10 minutos y luego agrega 60 ml de agua destilada.

6) Se deja enfriar, se agregan 2 ó 3 gotas de solución de fenoltaleína y se neutraliza con solución al 50% de ácido nítrico agregando gota a gota, añadiendo luego 10 ml. más; se deja enfriar, se agrega un ligero exceso medido de solución 0,1 N de nitrato de plata y se coagula el cloruro de plata formado agregando 5 ml. de nitrobenzono. Se agregan 5 ml. de solución al 40% de alumbre férrico y se valora con la solución 0,05 N de sulfocianuro de potasio hasta aparición del color rojo del sulfocianuro de potasio.

Expresión del resultado:

$$Cl = \frac{0,03546 (N V - N V)}{E} 100$$

Cl : Contenido de cloro total en por ciento

N : Normalidad de la solución de nitrato de plata

N : " " " " " sulfocianuro de potasio

V : Volumen en ml de la solución de nitrato de plata

V : " " " " " " " " " "

E : Peso de la parafina clorada en gramos.

2) Determinaciones físicas:

1) Densidad: En un picnometro de 100 cm³ de capacidad. Se introduce la parafina clorada suficientemente fluida para lo cual se la calienta previamente si fuera necesario. Se deja 2 horas a 80-100 °C para eliminar gases, se llena al tope, se enfría en hielo, se tapa se lleva a temperatura ambiente y se pesa.

2) Viscosidad: Se determina viscosidad Saybolt Furol~~x~~ en el viscosímetro Saybolt Standard a 70 °C. Se reduce a unidades cinemáticas de viscosidad según tablas. Para obtener la viscosidad en centipoises

cas de viscosidad. (25). Técnica similar a norma A. C. M. D-68-44

Características de los productos obtenidos.

Los productos obtenidos poseen las características generales de las parafinas cloradas, aspecto ya tratado en la primera parte de este trabajo, en el capítulo "Propiedades generales y usos actuales de los distintos tipos de parafinas cloradas. El siguiente cuadro confirma lo antedicho

Contenido de cloro	Color	Densidad	Viscosidad Saybolt Furol 70°	Viscos. centipoises 70°
14,8 %	Ambar pálido	1,015	21 seg.	20,3
20,96 %	Ambar claro	1,055	34 seg.	71,7
28,44 %	Ambar	1,090	102 seg.	237,6
37,54 %	Ambar oscuro	1,216	204 seg.	526,5
43,76 %	Castaño oscuro	1,371	350 seg.	1004,9

Estos productos clorados poseen una densidad y viscosidad superiores a aquellos obtenidos de parafinas de menor punto de fusión.

Conclusiones Finales

Se han clorado parafinas de alto punto de fusión

1) Las experiencias sobre cloración de parafinas de alto punto de fusión confirman las consideraciones teóricas sobre cloración de parafinas.

2) De acuerdo a ello, en los trabajos a temperaturas relativamente constantes, se obtienen productos más altamente clorados, en experiencias similares, encima de 100°C que debajo de esa temperatura.

3) Las reacciones posiblemente de producción de olefinas y la adición de cloro sobre las dobles ligaduras de las mismas se incrementan con el aumento de la temperatura y el transcurso del tiempo. Por eso se observa que en tiempos cortos (1 hora) los mejores rendimientos se obtienen con caudales altos, sin discriminación por diferente temperatura. Luego se obtienen correlativamente mejores rendimientos encima de 100°C. En síntesis los mejores rendimientos se obtienen con caudales altos y tiempo de una hora, y una mayor cloración se obtiene con caudales superiores y mayores tiempos, pero a costa de una disminución del rendimiento que se acentúa con el transcurso del tiempo, observándose un rendimiento particularmente bajo en el tiempo de cinco horas con caudales superiores.

4) Realizando las experiencias con variación de temperatura de 80°C al principio a 150°C al final de la operación, se obtienen productos más clorados y rendimientos superiores a los anteriores. Se multiplican las reacciones de dehidrocloración con producción de dobles enlaces, y la adición de cloro sobre los mismos. El rendimiento se hace particularmente mayor con un caudal de cloro bajo en un tiempo de 4 horas. Y si bien el rendimiento es menor con un caudal superior, se logra obtener un producto con 43,7% de cloro en cuatro horas.

5) El empleo de catalizador no mejora en absoluto los rendimientos en un tiempo máximo de 4 horas.

6) La cloración de parafinas de alto punto de fusión, por paso de cloro a través de parafina fundida, que es el método más

económico, es factible, y trabajando en tiempos cortos se obtienen productos con un contenido de cloro que los hace aptos para los usos industriales descriptos en la primera parte de este trabajo.

H. J. - *Mangrove*

H. J. Mangrove

Bibliografía

- 1) R. Kirk and D. Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, T 3, 1949, 781-786.
- 2) Chemical Industries 1944. 54 (2) 203.
- 3) Industrial and Engineering Chemistry, 1933, 1211.
- 4) Chem. Abstracts 1948, 839,1.
- 5) Chem. Abstracts 1948, 2472,d.
- 6) Chem. Abstracts 1949, 5626,a.
- 7) Chem. Abstracts 1949, 4050,g.
- 8) Gordon and Dolgin: Surface coatings and finishes. 1954,227.
- 9) Ellis: The Chemistry of petroleum derivatives vol 2.1937,757.
- 10) Chem. Abstracts vol 40 4551.7.
- 11) Chem. Abstracts 1946 5234,2.
- 12) Chem. Abstracts 1950 9146,a.
- 13) Chem. abstracts 1950 3710,f.
- 14) Chem. Abstracts 1954 4821,c.
- 15) La Chimica a l'industria. Septiembre 1954, 693.
- 16) H. M. Chatfield: Los barnices y sus constituyentes.
- 17) Industrial and Engineering Chemistry 1922, 619.
- 18) Chemical Abstracts 1954 9055, f.
- 19) Rivista di combustibili 3 311-319 (1949).
- 20) Patente austriaca 182.707 1955.
- 21) Chemical Abstracts 1952 6143, h.
- 22) Industrial and Engineering Chemistry 1924 720.
- 23) Y.P.F. Métodos normalizados de ensayos y análisis, de productos derivados del petróleo y sustancias bituminosas.1948, 438.
- 24) Electroclor: Uso y manejo del cloro, 1957.
- 25) Métodos normalizados de ensayos y análisis de productos derivados del petróleo y sustancias bituminosas, 1948,47 y 425.
- 26) J. Perry: Chemical Business Handbook 1954,6,100.
- 27) P. H. Groggins: Unit processes in organic synthesis,1938,165.
- 28) E. Gappi: Tratado de química orgánica - Serie acíclica, tomo 1, 1952, 62.