

CNEA 398

Reacción entre
Tetracloruro de Carbono
e Hidrógeno Inducida por
Radiación Gamma

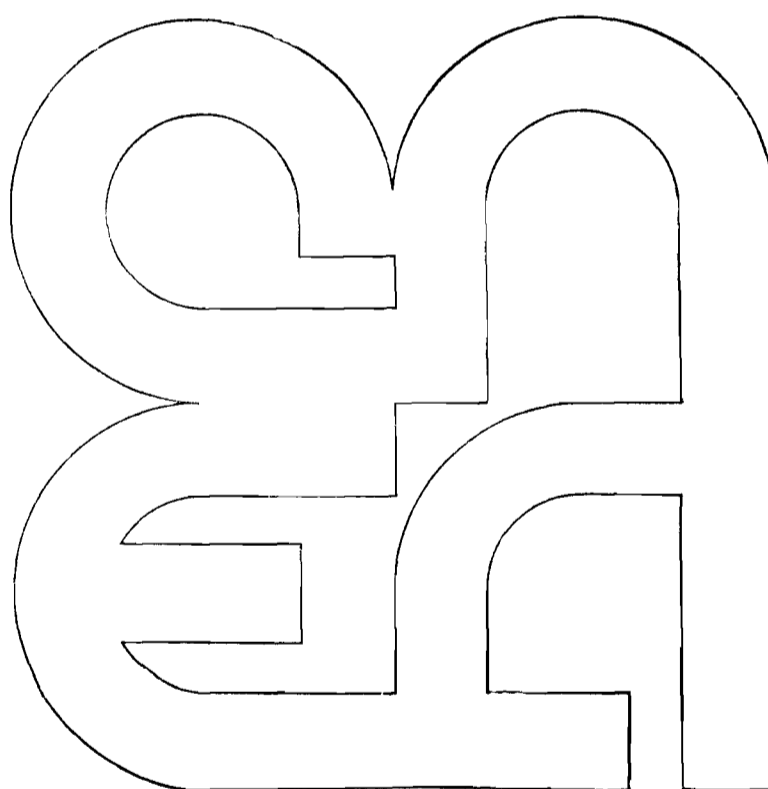
M. A. Molinari
G. J. Videla

N. R. Strehar

Comisión
Nacional
de Energía
Atómica

República Argentina

Buenos Aires, 1975



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B14

GAMMA RADIATION
HYDROGEN
TETRACHLOROMETHANE
COBALT 60
CHEMICAL REACTION
CHEMICAL REACTION YIELD
CHAIN REACTIONS
RADICALS
HYDROGENATION
G VALUE
RADIATION CHEMISTRY
HYDROCHLORIC ACIDS

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

REACCION ENTRE TETRACLORURO DE CARBONO E HIDROGENO
INDUCIDA POR RADIACION GAMMA

Molinari, M.A., Strehar, N.R., Videla G.J.

RESUMEN

Los productos observados irradiando H_2 y CCl_4 con radiación gamma del ^{60}Co son HCl (rendimiento: $G = 27-250$) $CHCl_3$ ($G = 1,4-15$), C_2Cl_6 ($G = 2,5-4$), C_2HCl_5 , C_2Cl_4 y CH_2Cl_2 (en menor proporción).

Se observaron variaciones de rendimiento (G) en función de la energía absorbida (dosis total) ($1-100 \cdot 10^{19}$ eV), de la velocidad de dosis ($1,7 \times 10^{19}$ a $1,7 \times 10^{18}$ eV/g.h.) y de la proporción de reactivos. Se presenta un posible mecanismo simplificado sobre la base de una reacción en cadena, iniciada por radicales libres, que sólo permite sin embargo explicar cuantitativamente algunos resultados a dosis altas, siendo evidente que el mecanismo primario incluye varios tipos de reacciones concurrentes.

The reaction between carbon tetrachloride and hydrogen induced by gamma radiation

SUMMARY

The products observed are HCl (yield $G = 27-250$), $CHCl_3$ ($G = 1,4-15$), C_2Cl_6 ($G = 2,5-4$) and C_2HCl_5 , C_2Cl_4 and CH_2Cl_2 (in smaller amounts).

G values change with absorbed energy (total dose) ($1-100 \cdot 10^{19}$ eV), dose rate ($1,7 \times 10^{19}$ to $1,7 \times 10^{18}$ eV/g.h.) and proportion of reactants.

A possible simplified mechanism is presented, as a chain reaction initiated by free radicals, which only explains quantitatively some results at high doses. It is evident that the primary mechanisms include several types of cocurrent reactions.

INTRODUCCION

Dado el interés práctico de la hidrogenación de sustancias orgánicas, se inició el estudio del efecto de la radiación gamma sobre reacciones entre hidrógeno y compuestos con los que no reacciona en forma espontánea en condiciones normales. Estos estudios incluyen la adición sobre compuestos no-saturados y la sustitución en derivados halogenados. En este trabajo se informan resultados obtenidos respecto de la reacción entre tetracloruro de carbono e hidrógeno.

La característica de estas reacciones es que la baja densidad del hidrógeno, hace que, aún para alta proporción del mismo, la dosis absorbida por el hidrógeno sea pequeña en relación a la absorbida por el otro componente.

Esta reacción inducida por radiación gamma se consideró posible teniendo en cuenta reacciones de sustitución con CCl_4 inducidas por luz U.V. (1) y por radiación gamma (2).

PARTE EXPERIMENTAL

CCl_4 : Destilado en columna de banda rotatoria, controlado por cromatografía gaseosa (c.g.).

H_2 : Obtenido de generador electrolítico Helygen, controlado por c.g. (columna de tamiz molecular 5.A).

Irradiador gamma : Noratom, ^{60}Co con dosis de $1,7 \times 10^{19}$ eV/g.h.

Dosimetría : Fricke y C_2H_2 . (benceno).

Los materiales se introdujeron en ampollas o balones de volumen adecuado (500 ml - 1000 ml) provistos de un "dedo" para enfriar y válvula de rotura. Se cerró a la llama y se irradió. Se conectó de nuevo a la línea y se abrió. Se recogieron los productos sobre agua, en la que se tituló HCl y se hicieron ensayos cualitativos para cloro (o-tolidina), analizándose la capa orgánica por c.g. Un método alternativo consistente en recoger los productos sobre OCa só-

lido a fin de retener el HCl (que se tituló como Cl^-), destilándose luego a otro tubo los componentes orgánicos, fue usado en algunas experiencias, sin diferencia en los resultados.

El análisis por c.g. (3) se efectuó con una columna de silicona DC-11 sobre "chromosorb-W", de 2,5 m de largo \times 1/8", de acero inoxidable, a una temperatura programada entre 100 y 160° C, detector de ionización de llama y portador de N_2 a 30 ml/min.

La proporción de reactivos y dosis se indican en la tabla I.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la solución acuosa usada para determinar HCl se comprobó la ausencia de cloro en todos los casos.

El cromatograma de la fase orgánica obtenida después de separar la solución de HCl se muestra en la Fig. I.

Los picos 2 y 6 se identificaron y determinaron cuantitativamente por inyección de soluciones conocidas de CHCl_3 y C_2Cl_6 .

Los picos 1, 4 y 5 se identificaron por comparación con los productos de radiólisis de CHCl_3 , cuyo análisis es conocido. Esto se efectuó irradiando CHCl_3 puro e inyectando los productos en iguales condiciones que la muestra incógnita. Los tiempos de retención de dichos picos coinciden con los de CH_2Cl_2 , $\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$ y C_2HCl_5 respectivamente.

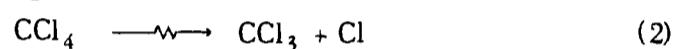
Además se comprobó así también que el 1, 1, 2 tricloroetano ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ (1, 1, 2)) que debería aparecer entre 3 y 4 y el 1, 1, 2, 2 tetracloro-etano ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (1, 1, 2, 2)) que debería aparecer entre 4 y 5 no se producen en cantidad significativa.

La identificación de C_2HCl_5 y C_2Cl_4 se confirmó además por inyección de muestras auténticas, por separado.

La formación de tetracloro-etano es posible, ya que es un producto inicial en la radiólisis de CCl_4 y su presencia como producto final ha sido comprobada en radiólisis de soluciones de CCl_4 con solutos que eliminen átomos de cloro ó Cl_2 (4). Su mecanismo de formación puede ser similar al de la radiólisis de CHCl_3 (ec. 14).

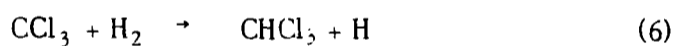
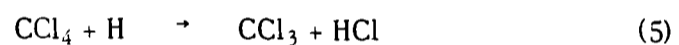
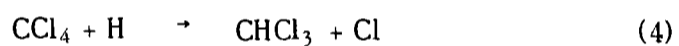
Los rendimientos obtenidos en experiencias con distintas dosis totales y en experiencias con distintas proporciones de H_2 y CCl_4 se muestran en la Tabla I.

Los valores de G de HCl y $CHCl_3$ indican la presencia de una reacción en cadena para dosis bajas, la que se podría iniciar a partir de átomos de Cl ó H originados por radiólisis:

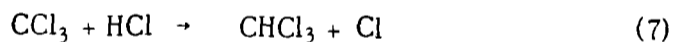


Ambas reacciones son conocidas: la formación de H a partir de H_2 forma parte de numerosas reacciones en química de radiaciones y la disociación de CCl_4 en radicales CCl_3 y átomos de Cl es una de las reacciones iniciales en la radiólisis de ese compuesto.

Las etapas de propagación de la cadena serían:



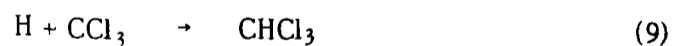
y de menor magnitud:



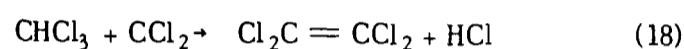
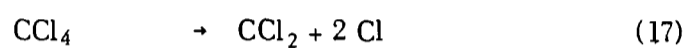
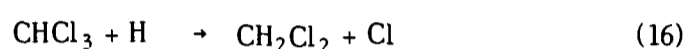
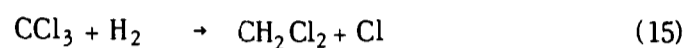
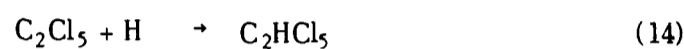
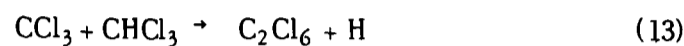
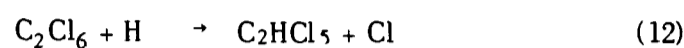
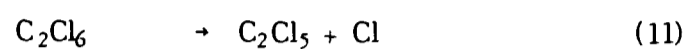
La reacción 3 es la responsable de la propagación de la cadena en la reacción de $Cl_2 + H_2$ (5). La reacción 4 es favorable termodinámicamente (ΔH : 22 Kcal) en el sentido indicado.

La extensión de la cadena es probablemente no muy grande debido a las muchas otras posibilidades de reacción de los átomos de Cl ó de H que son responsables de su propagación.

Algunas reacciones, además de las de recombinación inversa a la 1 y 2, que limitan la cadena son:



Los demás productos observados se deberían a:



De todas estas reacciones sólo la 10 es comparable en magnitud a las anteriores (1-9), originando las restantes, productos que aparecen en pequeña cantidad.

EFEECTO DE LA VARIACION DE LA PROPORCION DE HIDROGENO

Se observa un aumento en el rendimiento de HCl y de CHCl₃ (este último de menor magnitud) al aumentar la relación H₂/CCl₄ entre 1 y 5 (mol/mol), si al mismo tiempo se aumenta la presión total de los reactivos (exp. 2,4 y 5, Tabla I).

Esto puede explicarse como un aumento de la contribución de las reacciones 1 y 3, que dependen de la presión de H₂ y que como consecuencia aumenta también 4, 8, 9, 12, 14, 15 y 16.

El rendimiento de C₂Cl₆ en cambio disminuye al estar favorecida la reacción 9 a expensas de la 10.

Puede observarse que el aumento de G(HCl) es mayor que el de CHCl₃, ya que 2 reacciones que producen HCl (3 y 8) aumentan en importancia, pero solamente una reacción que produce CHCl₃ (9), aumenta en forma indirecta debido al aumento de presión de H₂.

Si se aumenta la relación H₂/CCl₄ a presión total constante y a dosis constante (exp. E 1 bis, E 3, Tabla II), se observa como único efecto marcado y evidente la disminución de G(C₂Cl₆). Disminución simultánea de la do-

sis total sin embargo produce un aumento de G_{HCl} , lo que indica que este rendimiento es afectado principalmente por la dosis y solo en menor medida por la proporción de reactivos.

Se comprobó que la presencia de vestigios de Hg no afecta los rendimientos finales de $CHCl_3$, C_2Cl_6 y HCl. Sin embargo es posible que causen un efecto en la iniciación de la cadena (período de inducción) al eliminar del sistema átomos de Cl, y reducir la reacción 8, quedando disponible mayor cantidad de H para reaccionar.

Los rendimientos de C_2Cl_4 , C_2HCl_5 y CH_2Cl_2 no han sido determinados con exactitud, pero pueden estimarse para C_2Cl_4 y C_2HCl_5 en aproximadamente un orden de magnitud inferior al de $CHCl_3$ y para el CH_2Cl_2 un orden de magnitud menor que para C_2Cl_4 .

Se observaron por otra parte variaciones en esos rendimientos al modificarse la dosis total y la relación H_2/CCl_4 , cuyo estudio detallado no fue realizado.

Desarrollando un tratamiento cinético de estado estacionario (Stem-Vollmer) como suele hacerse en mecanismos que implican radicales libres y en base a las principales reacciones arriba mencionadas, se encuentra que varias expresiones generales que se obtienen vinculando los parámetros del sistema solo concuerdan, en algunos casos, cualitativamente con los datos experimentales.

El apartamiento de los datos es más marcado para tiempos de irradiación cortos y para los valores de rendimiento de HCl.

Es evidente que el sistema es más complicado que la descripción que aquí se intenta y que no entra en un esquema cinético simple, especialmente en las primeras etapas de la reacción.

VARIACION CON LA VELOCIDAD DE DOSIS:

Se hicieron experiencias con velocidades de dosis en relación 1:10 ($1,7 \times 10^{19}$ eV/g.h y $1,7 \times 10^{18}$ eV/g.h, Tabla III). Como único efecto apreciable se encontró un aumento de $G(HCl)$ al disminuir la velocidad de dosis. Esto indicaría, al menos para la formación de HCl, una reacción en cadena, confirmándose así lo indicado por los valores altos de G.

TABLA I

Exp.	$\frac{H_2}{Cl_4C}$ mol/mol	Presión total reactivos, torr.	Energía Absorbida (Dosis) eV x 10 ¹⁹	G		
				HCl	CHCl ₃	C ₂ Cl ₆
1	5,2	480	108	27	1,4	4
2	5,2	480	10,8	60	2	3,5
3	5,2	480	1,08	250	15	2,9
4	2,6	235	10,8	50	1,9	2,8
5	1	135	10,8	35	1,4	2,5

TABLA II

Exp.	$\frac{H_2}{Cl_4C}$ mol/mol	Energía Absorbida (Dosis) eV x 10 ¹⁹	G		
			CHCl ₃	C ₂ Cl ₆	HCl
E 1	6,3	5,6	0,4	2	195
E 2	2,9	9,5	0,5	3,1	66
E 3	1,6	13,9	0,7	4,3	40
E 1 bis.	6,3	14	0,6	0,2	35

Presión total de los reactivos = 230 torr.

TABLA III

Exp.	Velocidad dosis eV/g.h x 10 ¹⁹	Energía Absorbida (Dosis) eV x 10 ¹⁹	G		
			CHCl ₃	C ₂ Cl ₆	HCl
V 2	1,7	10	2	3,5	60
V 3	0,17	9,5	1,9	4	314

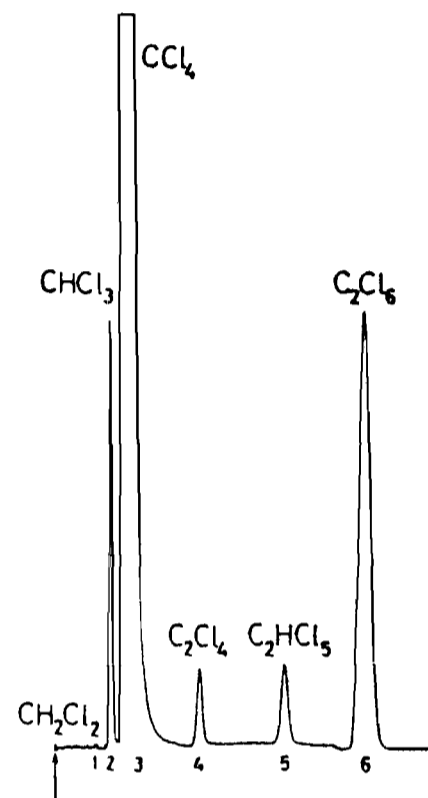


FIGURA 1
Cromatograma de los productos orgánicos

BIBLIOGRAFIA

- 1) OERTEL, M., PORTER, R.F. *Inorg. Chem.* 2, 904, (1970).
 - 2) MOLINARI, M.A. y VIDELA G.J., a publicarse.
 - 3) HILD, S.L.E., MOLINARI, M.A., VIDELA, G.J. *Chromatographia* 6, Nº 10, 440 (1973).
 - 4) BIBLIER, N.E., *J. Phys. Chem.* 75, 24 (1971).
 - 5) SPINKS, J.W.T., WOODS, R.J., *An Introduction to Radiation Chemistry*, p. 214 (J. Wiley, 1964).
-
