

Tesis de Posgrado

Coeficientes de partición de los ácidos clorobenzoicos y su aplicación analítica

Zwaig, Beatriz

1944

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:

Zwaig, Beatriz. (1944). Coeficientes de partición de los ácidos clorobenzoicos y su aplicación analítica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0359_Zwaig.pdf

Cita tipo Chicago:

Zwaig, Beatriz. "Coeficientes de partición de los ácidos clorobenzoicos y su aplicación analítica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0359_Zwaig.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
:-:
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

FCEN-BA.

COEFICIENTES DE PARTICION DE LOS
ACIDOS CLOROBENZOICOS Y SU APLICACION ANALITICA

Tesis: 359

Tesis presentada por
BEATRIZ ZWAIG
para optar al título de Doctor en Química

1 9 4 4

I N T R O L U C C I O N

Con el presente trabajo se trató de encontrar un método que permitiese dosar los distintos ácidos clorobenzoicos en soluciones que los contuvieran. Los métodos que permitan dichos dosajes tienen un interés práctico, por cuanto en las preparaciones de sustancias orgánicas de ese tipo siempre aparecen, en proporciones variadas, los tres isómeros y es conveniente poseer un método que permita determinar, con cierta facilidad el rendimiento de la operación en uno de los isómeros dados.

Es evidente que, dadas las propiedades químicas y físicas tan semejantes de los isómeros bisustituídos del benceno, no es posible aplicar a soluciones de ellos métodos químicos de separación por lo menos dentro de los métodos de ejecución relativamente sencillos. Es por eso que, en estos casos, se ha tratado, siempre que se han encarado estos problemas analíticos, de recurrir a métodos físico-químicos que dan, en general, resultados satisfactorios. Entre estos métodos uno de los más usados en casos análogos al presente es uno basado en la determinación del coeficiente de partición del conjunto de las sustancias en cuestión, entre dos solventes no miscibles. En la literatura química aparecen, relacionados con este método, los trabajos de Werkman y Osburn (1,2,3) de Behrens (4), Sykes y Robertson (5), etc. Como en el método se aplican los principios del equilibrio heterogéneo, se expondrán en primer lugar los aspectos de ese equilibrio relacionados con el tema del presente trabajo.

FOFNA

EQUILIBRIO HETEROGENEO (6,7)

En físico-química se entiende por equilibrio heterogéneo un equilibrio en el cual una, varias o todas las sustancias que intervienen en el mismo se encuentren formando parte de las fases que constituyen un sistema heterogéneo. [Es natural que en cada una de las fases que constituyen un sistema heterogéneo] Es natural que en cada una de las fases pueden existir un equilibrio homogéneo al cual se le pueden aplicar las leyes del mismo.

Pero, lo que caracteriza el equilibrio heterogéneo es la existencia de una o más sustancias presentes en las distintas fases en concentraciones tales que correspondan a un equilibrio de distribución, entendiéndose por tal un estado en el cual las sustancias presentes en las distintas fases, pudiendo pasar de unas a otras no lo hacen por estar en equilibrio de distribución.

El problema del equilibrio heterogéneo se plantea, en general, en los siguientes términos:

Si distintas sustancias se encuentran en equilibrio en cada una de las fases del sistema, no es posible encontrar relaciones cuantitativas entre las concentraciones molares de cada sustancia en cada una de las fases.

En este caso general no se encuentran relaciones sencillas como las que expresa la ley de Henry por ejemplo.

Es sin embargo lógico y lo confirma la experiencia, que a una concentración determinada de una sustancia en una de las fases corresponde una concentración determinada de la misma sustancia en cada una de las fases.

Este hecho puede también deducirse del 2° Principio de Termodinámica.

FORMA.

Hay que también tener en cuenta que en el equilibrio heterogéneo tienen influencia la temperatura y la presión total del sistema.

Es necesario también tener en cuenta la influencia que sobre determinada substancia ejercen las concentraciones de las otras substancias presentes. Así, pues, en general, la ley de distribución toma el siguiente aspecto:

$$\begin{array}{l}
 C_1' = f_1' (p, T, C_1, C_2, C_3 \dots C_2', C_3' \dots) \\
 C_2' = f_2' (p, T, C_1, C_2, C_3, C_4 \dots C_1', C_3' \dots) \\
 C_3' = f_3' (p, T, C_1, C_2, C_3 \dots C_1', C_2', \dots) \\
 \dots \\
 C_1'' = f_1'' (p, T, C_1, C_2, C_3 \dots C_2'', C_3'')
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} C_1' \\ C_2' \\ C_3' \\ \dots \\ C_1'' \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ (1) \\ \\ \\ \\ \\ (2) \end{array}$$

En estas ecuaciones los subíndices de las concentraciones (1, 2, 3) se refieren a distintas clases de moléculas (en el caso común substancias) y los tildes de las mismas se refieren a las distintas fases.

Es evidente que si en el sistema existen n sustancias (o especies de moléculas diferentes) cada grupo (1) (2) ... de funciones está formado por n funciones. Entonces se pueden eliminar de ellas las concentraciones $C_2', C_3' \dots C_2'', C_3'' \dots$ etc. y obtendremos así funciones de la forma:

$$\begin{array}{l}
 C_1' = F_1 (p, T, C_1, C_2, C_3 \dots) \\
 C_2' = F_2 (p, T, C_1, C_2, C_3 \dots) \\
 C_2'' = F_3 (p, T, C_1, C_2, C_3 \dots)
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} C_1' \\ C_2' \\ C_2'' \end{array}} \right\} (3)$$

que permiten calcular las concentraciones de las distintas sustancias en las distintas fases en función de las concentraciones de todas las sustancias en una única fase.

El conjunto de las funciones (3) es lo que constituye la ley general de distribución. Ahora bien, las concentraciones C_1, C_2, C_3, \dots están en equilibrio, ligadas por la ley de acción de masas (equilibrio homogéneo) o una ley análoga. Las funciones (3) y las leyes de equilibrio homogéneo aplicadas a una da fase permiten, en forma general, resolver los problemas del equilibrio heterogéneo, a saber, determinar los valores de $C_1, C_2, \dots, C_3, \dots, C_1', C_2', \dots, C_1'', C_2'', \dots$ conociendo algunos datos.

Claro que, como en general, las funciones (3) no se conocen o son muy complicadas el problema no tiene solución práctica planteado en toda su generalidad aunque si la tienen casos particulares de interés práctico. Como objeto que se propone el presente trabajo se refiere a un caso concreto de este tipo de equilibrio, nos ocuparemos en especial de ese caso.

Equilibrio en sistemas de dos fases líquidas

Supongamos que tenemos una sustancia disuelta en un líquido. La ley de Henry en su expresión más general, establece que:

$$C = k p_{\text{gas}}$$

donde C es la concentración de la sustancia disuelta y p la presión parcial de vapor de dicha sustancia en la fase gaseosa y K una constante que depende de la temperatura y en menor escala de la presión total que se ejerce sobre el sistema. En el caso de sustancias fijas disueltas p_{gas} tiene un valor extremadamente pequeño. Ahora bien, supongamos que tenemos un sistema heterogéneo formado por dos líquidos insolubles y los vapores de ambos.

Si en el sistema existe además una substancia soluble en ambos líquidos a los que llamaremos I y II, se tendrá en el equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} C_I &= K_I p_{\text{gas}} \\ C_{II} &= k_{II} p_{\text{gas}} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

En estas ecuaciones p_{gas} es la misma en ambos casos pues solo existe una sola fase gaseosa y la presión parcial de la substancia disuelta en la fase gaseosa es única.

Dividiendo miembro a miembro las igualdades (5) obtendremos:

$$\frac{C_I}{C_{II}} = \frac{k_I}{k_{II}} = L_{I-II} \quad (6)$$

La igualdad (6) expresa una ley conocida con el nombre de Ley de distribución de Nerst, que es como se ve una consecuencia de la ley de Henry.

La igualdad (6) es una función de distribución en el sentido que hemos dado a esa expresión al comentar las igualdades (3).

En efecto, conocido L que es una función de p , T , pues lo son k_I y k_{II} se puede calcular C_{II} conocido C_I .

Hay que hacer notar una exigencia importante de la igualdad (6) para que pueda aplicarse. La igualdad establece que C_I y C_{II} son las concentraciones de una misma "substancia" en ambas fases. Aquí la palabra "substancia" se refiere a un conjunto de moléculas o más generalmente de partículas iguales. Así por ejemplo si en ambas fases líquidas tenemos disueltos un ácido que se disuelve electrolíticamente en $A^- + H^+$ en una de las fases, por ejemplo la I, y en la otra no, las concentraciones C_I y C_{II} de la igualdad (6) se refieren a las concentraciones de ácido no dissociado (en I) y la total (en II) respectivamente. Lo mismo sucede

si en una de las fases las moléculas existentes están en equilibrio de asociación del tipo $2 \text{AH} \rightleftharpoons (\text{AH})_2$.

En cuanto a las limitaciones de aplicación de la ley de Nerst son las que corresponden a las limitaciones de la ley de Henry de la cual es una consecuencia.

Distribución de dos sustancias en un sistema de dos fases.-

Supongamos que en un sistema formado por dos líquidos insolubles se encuentran distribuidas dos sustancias, que no se influyen mutuamente en cuanto a la distribución. Si caracterizamos ambas sustancias por un tilde y dos respectivamente, tendremos que la igualdad (6) nos permite escribir:

$$\left. \begin{aligned} \frac{C_I'}{C_{II}'} &= L' \\ \frac{C_I''}{C_{II}''} &= L'' \end{aligned} \right\} (7)$$

donde L' y L'' son los coeficientes de distribución de cada una de las sustancias entre los líquidos I y II.

En estas fórmulas, como es corriente, las C representan concentraciones equivalentes. Supongamos que ambas sustancias posean una función química común de modo tal que pueda determinarse en una solución de ambas la suma de las concentraciones equivalentes. Esto es posible en casos bastantes numerosos. Como por ejemplo tenemos: ácidos, alcoholes, (dosaje de OH^- alcohólico) monoaminoácidos (dosaje de N.) bases, etc.

Llamemos C a la suma de las concentraciones equivalentes de ambas sustancias en la solución original. Tenemos:

$$C' + C'' = C \quad (8)$$

donde C' y C'' representan las concentraciones equivalentes respectivas de ambas sustancias.

Llamemos títulos de las concentraciones respectivas a las relaciones:

$$r' = \frac{C'}{C} \quad \text{y} \quad r'' = \frac{C''}{C} \quad (9)$$

Es evidente que:

$$r' + r'' = 1 \quad (10)$$

y que conocidas C (por determinación directa) y r' y r'' se pueden calcular C' y C'' , que es en realidad el problema que se trata de resolver.

Si llamamos C_I y C_{II} a las concentraciones equivalentes totales de ambas sustancias en equilibrio de distribución entre el solvente de la solución primitiva y otro líquido no soluble en él, podemos definir como coeficiente de distribución de la función química común a la relación:

$$L = \frac{C_I}{C_{II}} \quad (11)$$

Es evidente que L no es una constante ni aún para un dado C_I pues dependerá de la relación en que ambas sustancias formen parte de la solución primitiva. La igualdad (11) nos permitirá de todos modos determinar L lo que veremos más adelante como se hace.

Podemos hacer la hipótesis de que L será calculable por una simple ley de proporcionalidad, lo cual sucedería en el caso de que cada sustancia esté en equilibrio de distribución independientemente de la otra o sea que las sustancias no se influyan recíprocamente. En este caso se tendrá evidentemente:

$$L = r' L' + r'' L'' \quad (12)$$

Ahora bién, como \underline{L}' y \underline{L}'' se pueden conocer de una vez por todas y \underline{L} determinar en cada caso, se tiene, teniendo además en cuenta la igualdad (10):

$$L = r' L' + (1-r') L''$$

$$\frac{L - L''}{L' - L''} = r'' \quad (13)$$

$$\frac{L - L'}{L'' - L'} = r''$$

aunque r'' se puede calcular fácilmente por (10) una vez conocido r' .

Conocidos r' y r'' y C se pueden calcular C' y C'' que es lo que nos habíamos propuesto.

Este razonamiento está basado en la suposición hipotética contenida en la igualdad (12). Si ese no es el caso, se tendrá en general:

$$L = f(r', r'', L', L'') \quad (14)$$

Como \underline{L}' y \underline{L}'' son constantes (a p y T constantes y teniendo en cuenta la igualdad (10) que nos permite eliminar r'' (ó r') tenemos:

$$L = \bar{\Phi}_{(r')} (r') \quad (15)$$

Es evidente que en la función $\bar{\Phi}$ están comprendidos L' y L'' . La ecuación (15) nos permite calcular \underline{r} conociendo \underline{L} sobre cuya determinación experimental veremos más adelante. De modo pues, que es necesario, en general encontrar la función que vincula \underline{L} con r' para calcular r' y r'' y con ellos C' y C'' .

Caso de tres substancias

Supongamos tener en la solución primitiva tres substancias con una función química común que nos permita determinar:

$$C = C' + C'' + C''' \quad (16)$$

Se trata de encontrar los valores de C' , C'' y C''' . Llamemos I al solvente primitivo y II y III a dos líquidos no solubles en él. Sean los coeficientes de distribución respectivos de las tres sustancias L'_{I-II} , L''_{I-II} , L'''_{I-II} y L'_{I-III} , L''_{I-III} , L'''_{I-III} , definidos como ya lo hicimos anteriormente.

Llamemos L_{I-II} y L_{I-III} a los coeficientes de distribución de la función total definidas también anteriormente (igualdad 11). Suponiendo en primer lugar la proporcionalidad por (12) y dando a los símbolos r' , r'' y r''' el mismo significado de antes, tenemos:

$$\left. \begin{aligned} L_{I-II} &= r' L'_{I-II} + r'' L''_{I-II} + r''' L'''_{I-II} \\ L_{I-III} &= r' L'_{I-III} + r'' L''_{I-III} + r''' L'''_{I-III} \end{aligned} \right\} (17)$$

La posibilidad de determinar experimentalmente una vez por todas los coeficientes de distribución de cada una de las sustancias en ambos pares de líquidos y en cada caso particular L_{I-II} y L_{I-III} nos permite, teniendo además en cuenta que:

$$r' + r'' + r''' = 1 \quad (18)$$

las ecuaciones siguientes:

$$\left. \begin{aligned} L_{I-II} &= r' L'_{I-II} + r'' L''_{I-II} + (1-r'-r'') L'''_{I-II} \\ L_{I-III} &= r' L'_{I-III} + r'' L''_{I-III} + (1-r'-r'') L'''_{I-III} \end{aligned} \right\} (19)$$

sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que resuelto nos da:

$$(20) \left\{ \begin{aligned} r' &= \frac{(L'_{I-II} - L'''_{I-II})(L_{I-III} - L'''_{I-III}) - (L'_{I-II} - L''_{I-II})(L_{I-III} - L''_{I-III})}{(L''_{I-II} - L'''_{I-II})(L_{I-III} - L'''_{I-III}) - (L''_{I-II} - L''_{I-III})(L_{I-III} - L''_{I-III})} \\ r'' &= \frac{(L''_{I-II} - L'''_{I-II})(L_{I-II} - L'''_{I-III}) - (L''_{I-II} - L''_{I-II})(L_{I-III} - L'''_{I-III})}{(L'_{I-II} - L'''_{I-II})(L_{I-III} - L'''_{I-III}) - (L'_{I-III} - L'''_{I-III})(L_{I-II} - L'''_{I-II})} \end{aligned} \right.$$

Calculados r' y r'' se puede calcular r''' por la igualdad (18) y con r' , r'' , r''' y \underline{C} se calculan C' , C'' y C''' .

Si no hacemos la hipótesis de la proporcionalidad tendremos en general:

$$\left. \begin{aligned} L_{I-II} &= f_{I-II}(r', r'', r''', L'_{I-II}, L''_{I-II}, L'''_{I-II}) \\ L_{I-III} &= f_{I-III}(r', r'', r''', L'_{I-III}, L''_{I-III}, L'''_{I-III}) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

igualdades que teniendo en cuenta que los coeficientes de distribución de las sustancias son constantes y la igualdad (18) nos permiten escribir:

$$\left. \begin{aligned} L_{I-II} &= \bar{\Phi}_{I-II}(r', r'') \\ L_{I-III} &= \bar{\Phi}_{I-III}(r', r'') \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Es evidente que las funciones $\bar{\Phi}$ contienen los coeficientes de distribución individuales. Con las funciones (22) se pueden calcular r' y r'' y con (18) y estos valores deducimos r''' .

De modo que determinando las funciones $\bar{\Phi}_{I-II}$ y $\bar{\Phi}_{I-III}$ se pueden calcular r' y r'' .

Este método es susceptible de ser generalizado para el caso de más de 3 sustancias, pero las fórmulas resultantes serían muy difíciles de manejar. En general si tienen n sustancias basta encontrar en la solución primitiva $C = C_1 + C_2 + \dots + C_n$ conocer los coeficientes de distribución individuales entre el solvente primitivo y $n-1$ líquidos insolubles en él y las funciones $\bar{\Phi}$ correspondientes, con éstos y los coeficientes totales se calculan r' , r'' , r''' etc.

Consideraciones prácticas generales

La determinación de \underline{C} , concentración equivalente total, en la solución primitiva no ofrece otras dificultades que las

derivadas del método general de dosaje a aplicar. En el caso, como el nuestro, ^{en el que} se trata de ácidos bastante fuertes como para ser titulados, basta con realizar una acidimetría con indicador conveniente. En cuanto a la determinación de los coeficientes de distribución de cada sustancia basta tomar un cierto volumen V_I de la solución primitiva que contendrá $V_I C'$ (por ej.) equivalentes de una de las sustancias, obtener a temperatura conocida un equilibrio de distribución de la sustancia entre el volumen V_I de solvente primitivo y el volumen V_{II} de solvente no miscible elegido, separar luego un volumen conocido de solución en el solvente primitivo y determinar la concentración de la sustancia en cuestión. Veamos como, con estos datos podemos calcular L'_{I-II} , por ejemplo.

Sea $\underline{V_I C'}$ el N° de equivalentes contenidos en el volumen V_I de solución primitiva.

Supongamos que después de obtener el equilibrio de partición la concentración en el solvente primitivo sea C'_I . Tendremos evidentemente:

$$C'_{II} V_{II} = C' V_I - C'_I V_I = V_I (C' - C'_I)$$

y finalmente:

$$C'_{II} = \frac{(C' - C'_I) V_I}{V_{II}} \quad (23)$$

Se pueden, entonces calcular L'_{I-II} por ser:

$$L'_{I-II} = \frac{C'_I}{C'_{II}} \quad (24)$$

por definición.

Es evidente que el procedimiento es idéntico para determinar $L''_{I-II} \dots L''_{I-III} \dots$ etc. y también para determinar los coeficientes de distribución totales de la función química. La elección de los solventes a usar no es tan fácil pues deben llenar un requisito indispensable que surge de las fórmulas (13). En efecto, si $L' = L''$ resulta también $\underline{L = L' = L''}$ y los valores r'

y r'' resultan indeterminados ($r' = \frac{0}{0}$; $r'' = \frac{0}{0}$). A análogos resultados se llega examinando las fórmulas (20) para el caso de tres substancias. Un análisis más detenido del problema conduce a la conclusión de que las determinaciones de r' y r'' estarán afectadas de un error tanto menor cuanto mayor sea la diferencia $L' - L''$ lo cual por otra parte se comprende fácilmente. Esto trae como consecuencia la exigencia de que el solvente no soluble sea tal que para él, los coeficientes L' y L'' sean bastante diferentes, lo cual ofrece un criterio de ^{elección} solución de solventes.

Otras condiciones deseables aunque no imprescindibles son 1°) la que los solventes sean completamente insolubles, de lo contrario, se opera con dos soluciones de solventes de composición variable y 2°) la de que los solventes no sean muy volátiles pues así se evitan dificultades y errores por evaporación intensa de los mismos. Es imprescindible que las determinaciones se realicen sobre sistemas que han llegado al equilibrio a temperatura constante y siempre la misma pues sino los razonamientos mediante los cuales hemos llegado a las fórmulas a aplicar no son válidos.

En cuanto a la suposición de la actividad de los coeficientes de partición no conviene hacerla y es, por consiguiente necesario determinar las funciones a las que hemos llamado Φ . Esto plantea el problema de la expresión de esas funciones. El mejor método es el método gráfico que consiste en dibujar la curva que pasa por los puntos de coordenadas L_{I-II} (ó L_{I-III}) y $\underline{r'}$ (ó $\underline{r''}$ y $\underline{r''}$).

En el caso de dos substancias y un solo par de solventes, basta un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales. En el caso de tres substancias y dos pares de solventes es necesario recurrir a la representación de coordenadas triangulares o los nomogramas. Teniendo la curva o nomograma basta con determinar experimentalmente \underline{L} ó (L_{I-II} y L_{I-III}) y entonces por medio del gráfico se deduce $\underline{r'}$ (ó r' y r'').

Parte Experimental

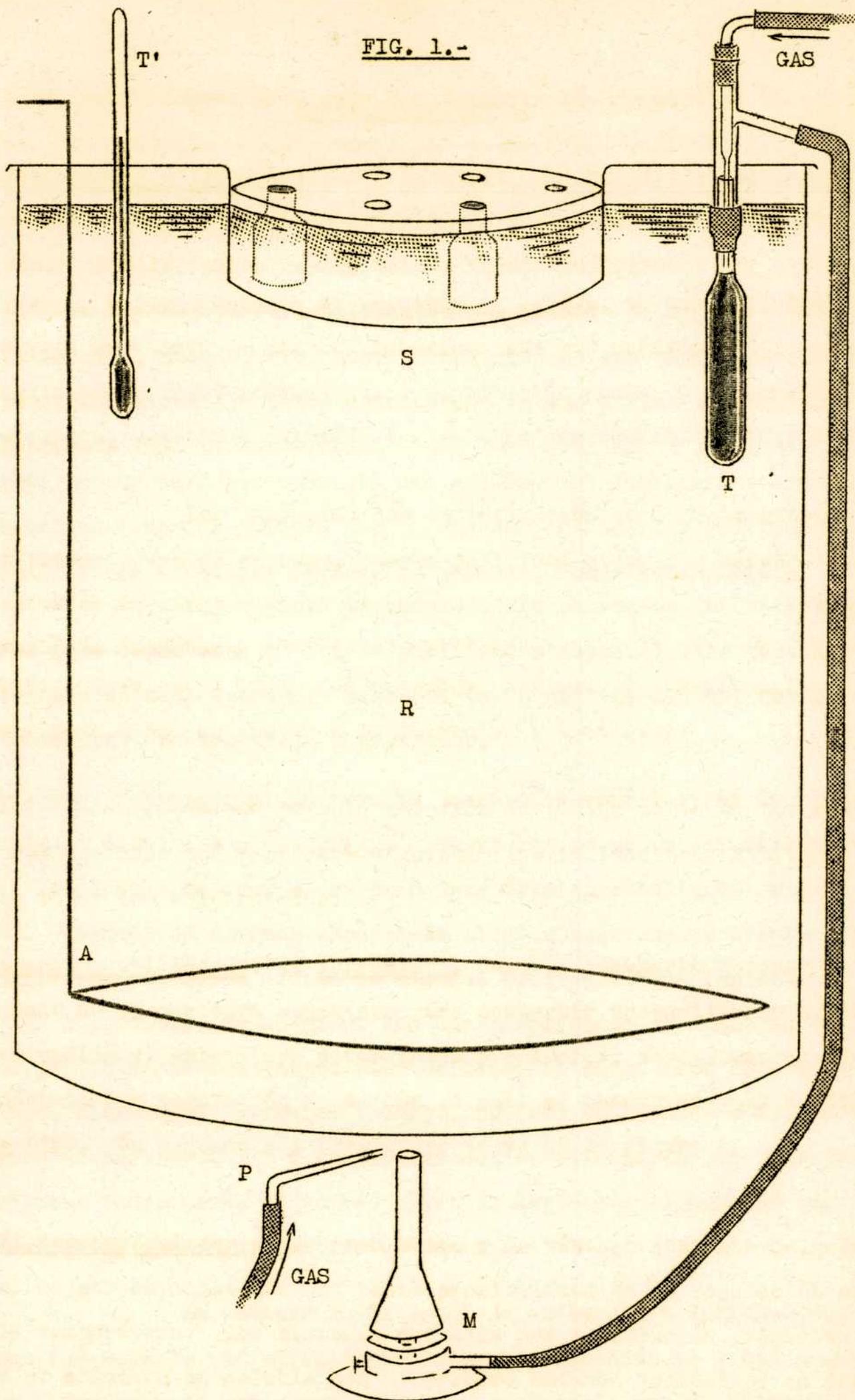
Substancias utilizadas: Los ácidos (O), (m) y (p) clorobenzoicos usados son de la "British Drugg House", calidad "pro-análisis". A pesar de ello, antes de ser usados fueron purificados por disolución en alcohol y recristalización por añadido de agua seguido de filtración, secado, etc. hasta conseguir que los puntos de fusión concordasen con los datos consignados en las tablas de constantes de pureza (8).

Los solventes que en definitiva se usaron: benceno y tetracloruro de carbono, fueron purificados por los métodos habituales en estos casos. En cuanto a los solventes que se ensayaron y se desecharon no fueron purificados especialmente pues se trataba sólo de averiguar si servirían o no. El alcohol usado fue debidamente neutralizado y destilado.

En cuanto a la solución de (OH)Na usada en las neutralizaciones fue preparada siguiendo las indicaciones habituales en todas las acidimetrías.

Aparatos utilizados: a) Termóstato. Como es necesario obtener un medio de temperatura constante para conseguir un equilibrio de distribución a temperatura determinada y conocida, se dispuso un termóstato con regulación a gas con lo cual se obtuvo un baño a $30^{\circ}\text{C} \pm 0^{\circ}5\text{C}$. Un esquema del termóstato se ve en la figura 1.

El termorregulador es de gran bulbo y de vástago bastante delgado, el objeto es conseguir una buena sensibilidad en la regulación de la temperatura. Los sistemas formados por la solución primitiva y el solvente no soluble con el primero estaban contenidos en frascos de boca ancha colocados en un soporte metálico que consistía en dos chapas circulares de hierro galvanizado unidas entre sí mediante unos soportes verticales; la superior tenía unos agujeros



- R: Recipiente cuya capacidad es de 15-20 litros ^{con} de H_2O .
T: Termo-regulador con mercurio.
A: Agitador mecánico
T': Termómetro.
M: Mechero.
S: Soporte metálico que sostiene los frascos.
P: Mechero piloto.

de diámetro conveniente como para colocar los frascos en el soporte. El conjunto quedaba mantenido en posición mediante planchuelas de hierro galvanizado que se apoyaban en los bordes del recipiente del termóstato.

Recipiente que contenía la solución de (OH)Na; se usó para ésta un frasco de vidrio parafinado interiormente con parafina cuya neutralidad se comprobó previamente. La solución pasaba a la bureta mediante un mecanismo automático y el aire que entraba al frasco pasaba por un tubo que contenía cal sodada. No describimos con más detalles este dispositivo por ser de uso frecuente y realizar las condiciones prácticas favorables para una buena volumetría.-

Material volumétrico: casi todo el material que se usó era controlado. En algunos casos fué necesario realizar la verificación y sus resultados se tuvieron en cuenta en los cálculos.

Ensayos preliminares: La primera cuestión a resolver fué la elección de disolventes apropiados. Dadas las pequeñas solubilidades de los ácidos en agua no se pudo usar ésta como solvente primitivo. Después de algunos ensayos se llegó a usar como solvente primitivo una solución acuosa de alcohol étílico de una concentración de 50°G.L. En cuanto a los otros solventes no solubles en el primitivo se ensayaron: éter étílico, tolueno, éter isopropílico, cloroformo, benceno, tolueno, sulfuro de carbono y tetracloruro de carbono. Por diversas razones se eliminaron por inconvenientes todos menos el tetracloruro de carbono y el benceno que fueron los que en definitiva se usaron.

La concentración total de todas las soluciones usadas fué 0,01 N. La elección de esta concentración se debió a que se quiso usar la concentración menor compatible con resultados aceptables y ésto con el objeto de que las determinaciones puedan hacerse con cantidades pequeñas de substancias.

Para soluciones de concentraciones menores los resultados son inseguros.

Ejecución de las operaciones: Se prepararon soluciones de 0,01 N en alcohol 50°G.L. de cada uno de los ácidos previamente purificados. A partir de éstas se prepararon las soluciones con distintos títulos de cada uno de los ácidos que se consignan en las tablas respectivas expuestas más adelante. Una vez que se tenía preparada una serie de soluciones se titulaba cada solución por razones de control, con solución 0,01 N de (OH)Na. preparada y conservada como ya se ha expuesto. La verificación del título de la misma se hizo con solución 0,01 N de H₂SO₄ preparada a partir de una 0,1 N la cual se había titulado gravimétricamente (por duplicado) y con CO₃Na₂ (por duplicado). El indicador usado en todos los casos fué la fenolftaleína. Luego se procedía a obtener el equilibrio de partición para lo cual se colocaban dentro de cada uno de los frascos de boca ancha, que iban a ir colocados en el soporte, 30 ml. de la solución ácida primitiva y 20 ml. del solvente medidos exactamente. Se colocaban los frascos en el soporte previo tapado y agitación de los mismos. Las experiencias previas demostraron que al cabo de cuatro horas, con agitación de los frascos cada 15 minutos se conseguía llegar al equilibrio de distribución. Se mantenían entonces los frascos en su soporte, en el baño a 30°C ± 0°5C., durante 4 horas agitando los mismos cada cuarto de hora. Al cabo de ese tiempo se retiran, con una pipeta, 20 ml de fase acuoso-alcohólica y se colocaban en un vaso de Erlenmeyer y luego se titulaba con (OH)Na $\frac{N}{100}$.

Con esos datos y aplicando la fórmula (23) y (24) se calcula el coeficiente de distribución del sistema usado. Las determinaciones se realizaron para cada serie de soluciones, cuatro veces y los resultados se producían perfectamente. Los datos consignados representan pues promedios de cuatro, determinaciones concordantes entre sí.

RESULTADOS

En las tablas que van a continuación se expresan los resultados. Se usó la misma notación que se usó en la exposición teórica con la diferencia de que los títulos y coeficientes en lugar de tener tildes poseen los subíndices o, m, p; para indicar respectivamente los ácidos orto, meta y para clorobenzoicos.

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION DE SOLUCIONES DE ACIDOS CLOROBENZÓICOS ENTRE BENCENO Y SOLUCIONES HIDROALCOHÓLICAS DE 50° G.L.

Concentración total: 0,01 N

1- ACIDOS ORTO Y META

r_o	r_m	$L_{o,m}$ (I-II)
1.00	0,00	1,17
0,80	0,20	1,52
0,60	0,40	1,98
0,40	0,60	2.46
0,20	0,80	3,12
0,00	1,00	3,92

2- ACIDOS ORTO Y PARA

r_o	r_m	$L_{o,m}$ (I-II)
1.00	0,00	1.17
0.80	0.20	1.76
0.60	0.40	2.48
0.40	0.60	3.26
0.20	0.80	3.95
0.00	1.00	4.55

3- ACIDOS META Y PARA

r_m	r_p	$I_{m,p. (I-II)}$
1.00	0.00	3.92
0.80	0.20	3.96
0.60	0.40	4.07
0.40	0.60	4.21
0.20	0.80	4.37
0.00	1.00	4.55

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION DE SOLUCIONES DE CLOROBENZOICOS ENTRE TETRACLORURO DE CARBONO Y SOLUCION HIDROALCOHOLICA DE 50° G.L.

Concentración total 0,01 N.

1- ACIDOS ORTO Y META

r_o	r_m	$I_{I-III (o,m)}$
1.00	0.00	1.02
0.80	0.20	1.33
0.60	0.40	1.67
0.40	0.60	2.01
0.20	0.80	2.40
0.00	1.00	2.91

2- ACIDOS ORTO Y PARA

r_o	r_p	$L_{I-III} (o,p,)$
1.00	0.00	1.02
0.80	0.20	1.46
0.60	0.40	1.96
0.40	0.60	2.46
0.20	0.80	3.04
0.00	1.00	3.72

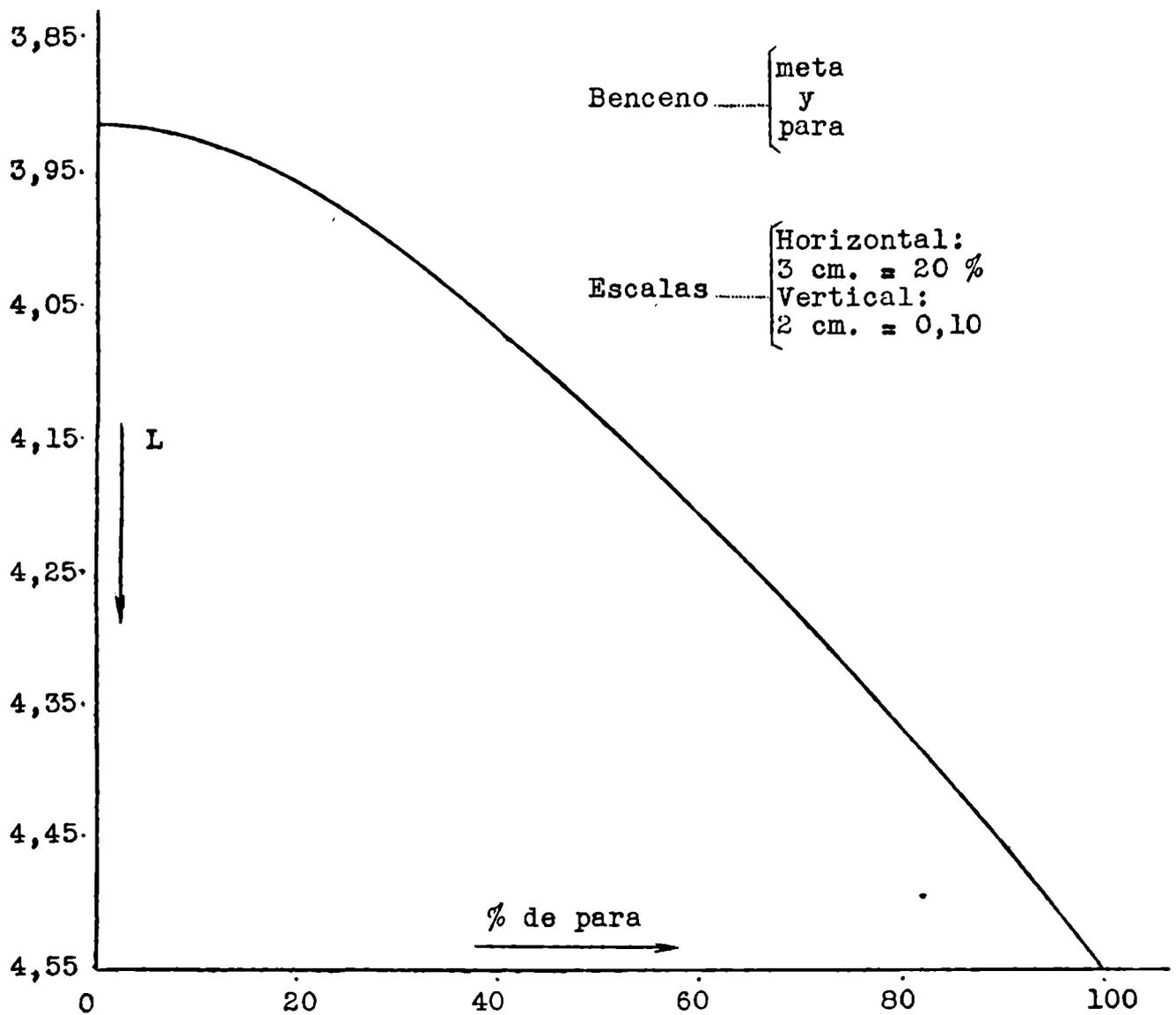
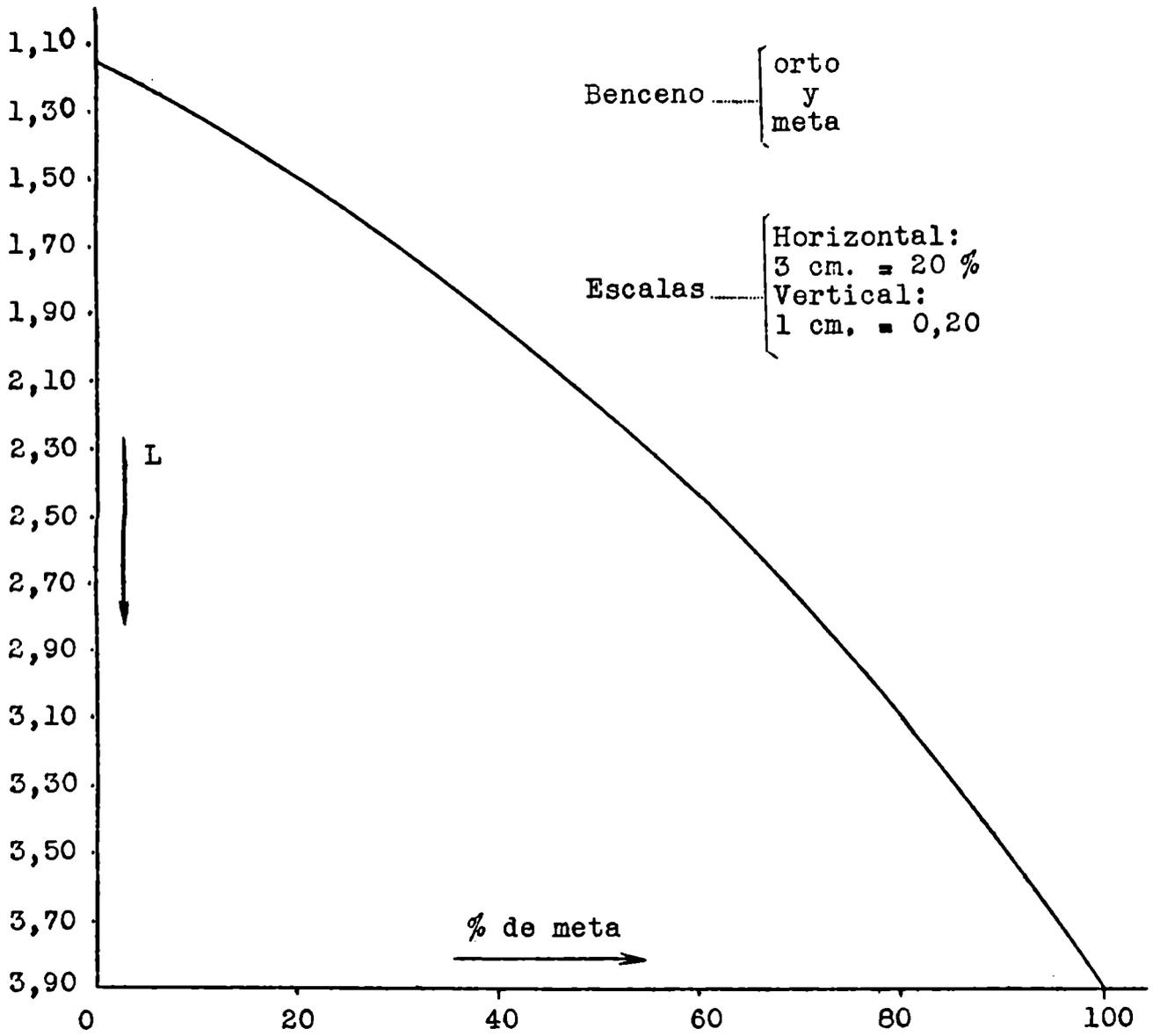
3- ACIDOS META Y PARA

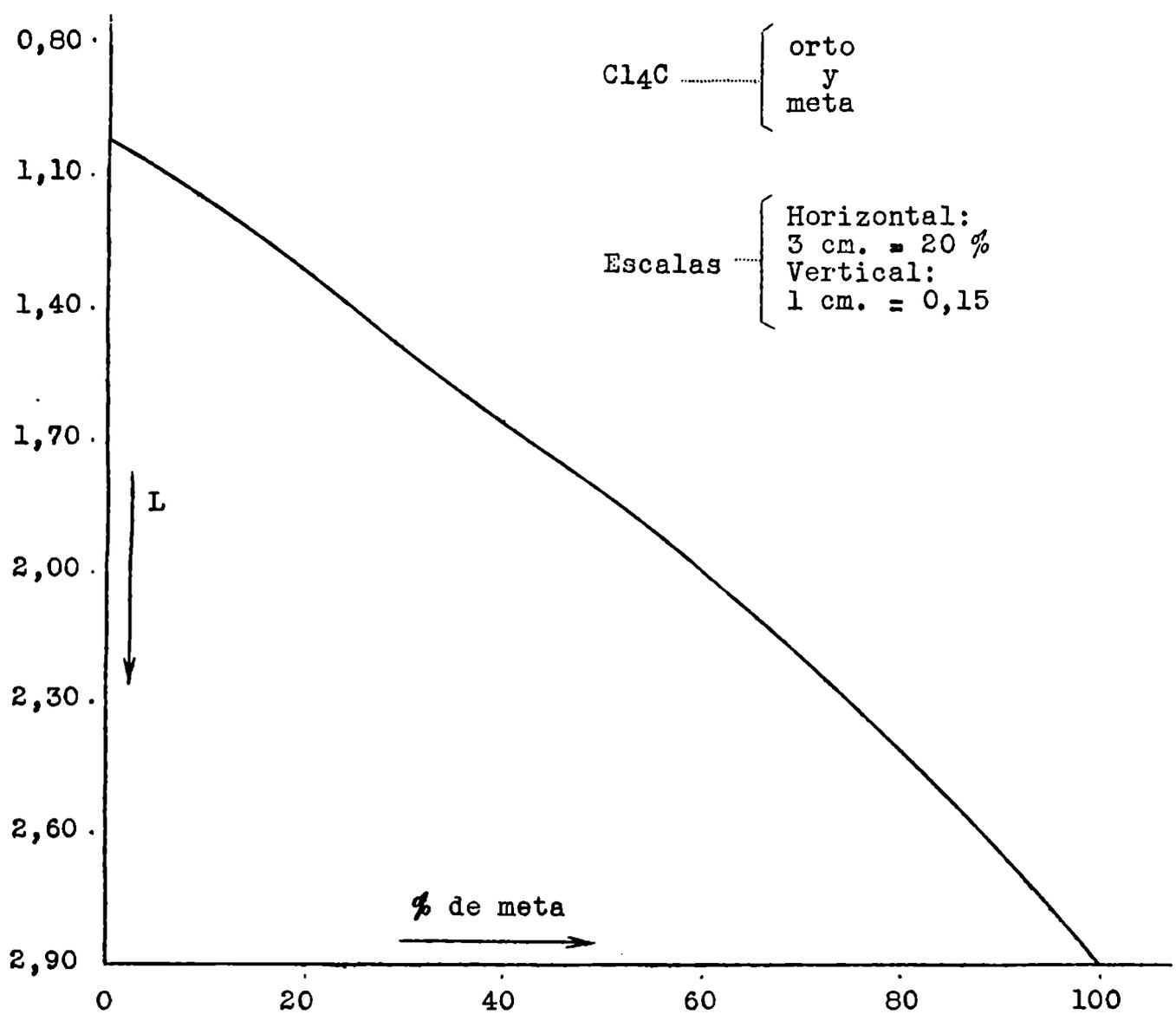
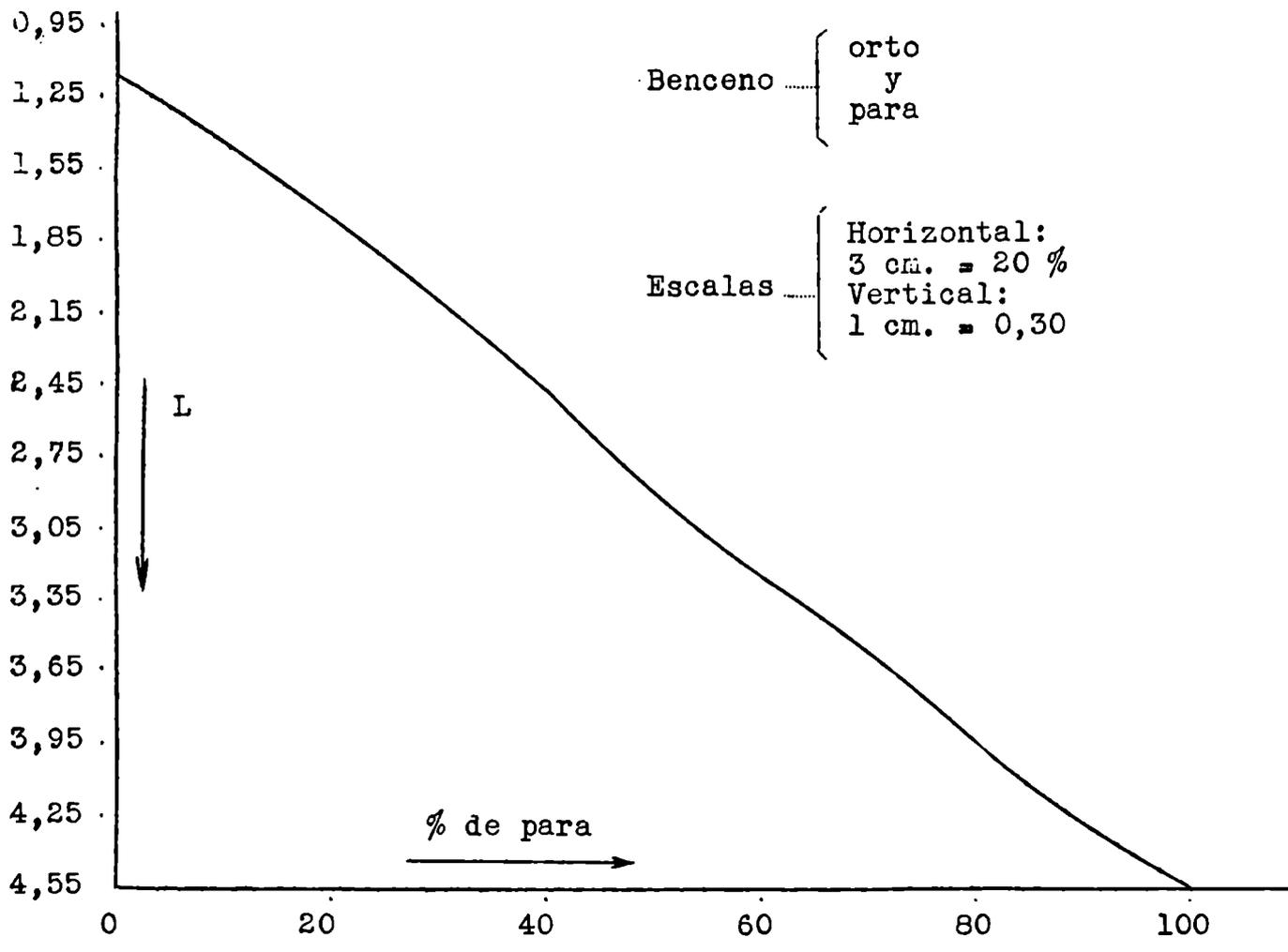
r_m	r_p	$L_{m,p} (I-III)$
1.00	0.00	2.91
0.80	0.20	3.03
0.60	0.40	3.21
0.40	0.60	3.36
0.20	0.80	3.55
0.00	1.00	3.72

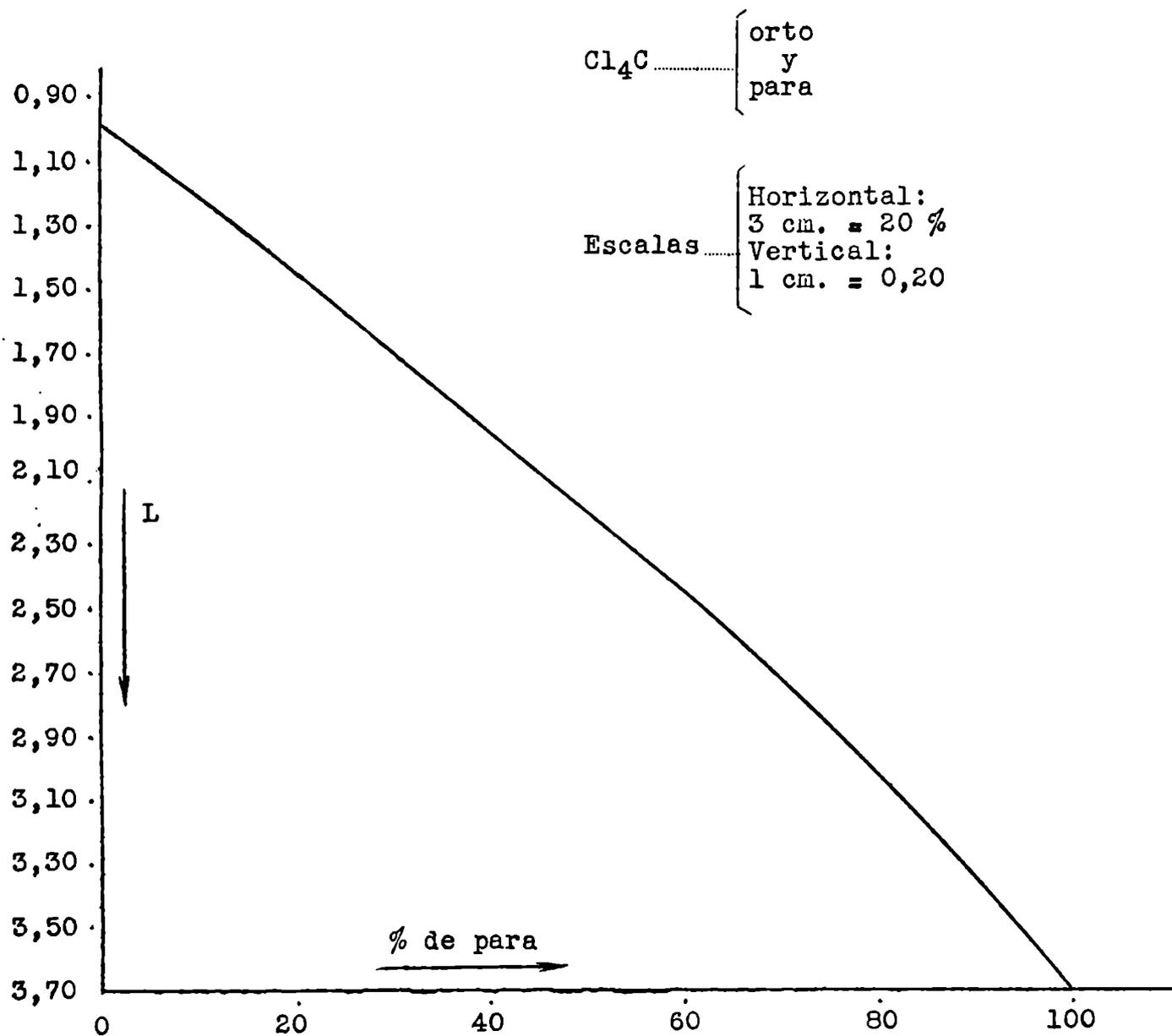
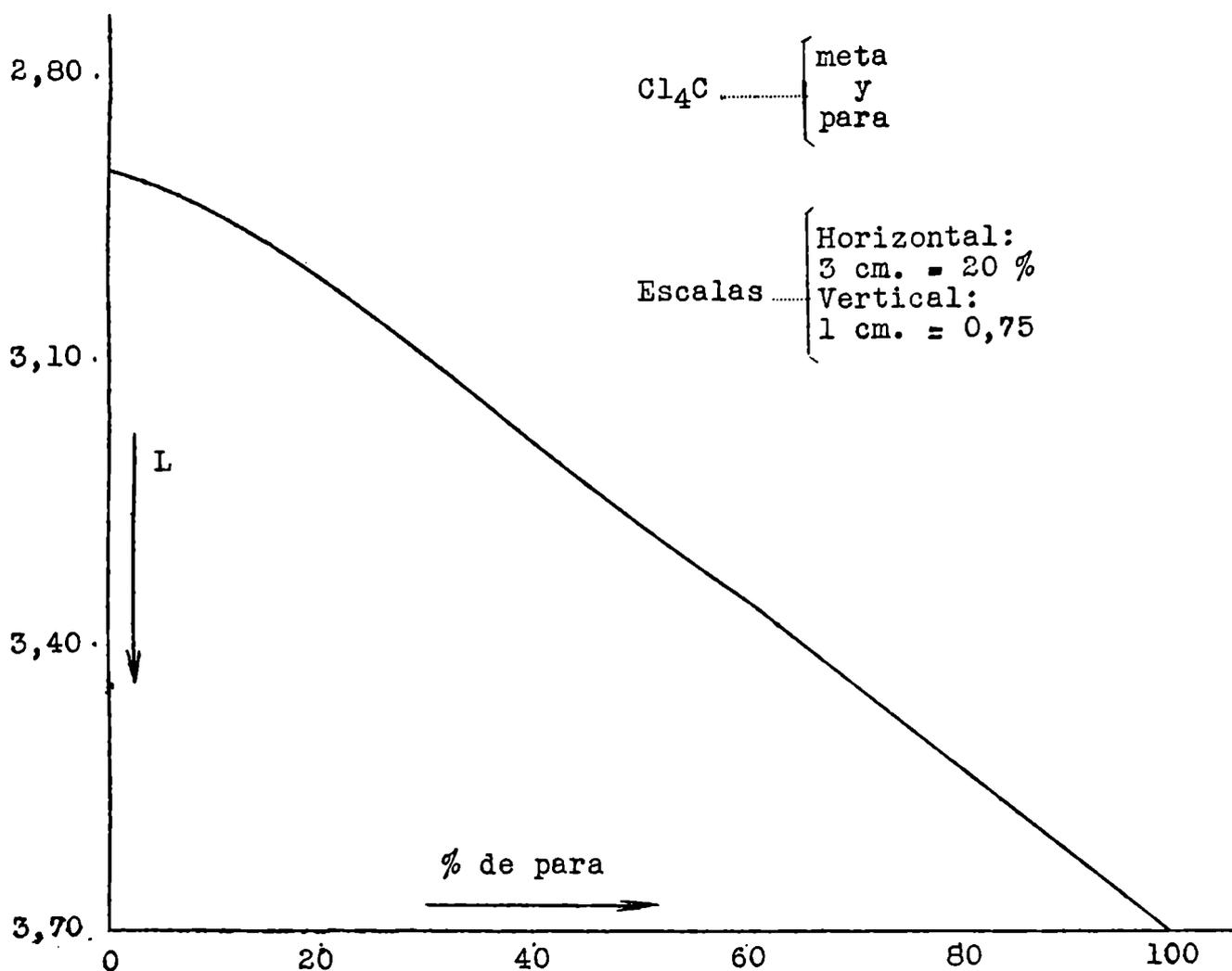
Con estas tablas se construyen los gráficos que van a continuación.

-GRAFICOS-

De los gráficos se deduce que en este caso los coeficientes no pueden calcularse por la regla de actividad pues las cur







vas no son rectas sino sólo aproximadamente, en algunos casos. De modo que en la práctica deben usarse estas curvas si se quiere aplicar el método con finalidades analíticas.

Como puede verse es, en general más conveniente el Cl_4C pues si bien el benceno es mejor en el caso de los pares o-l. y o-p. no lo es para el caso del par m-p. De aquí surge el siguiente método:

Si se tiene una muestra que contiene dos ácidos clorobenzoicos se disuelven ambos ácidos en solución hidroalcohólica 50° G.L. y se ajusta la normalidad ácida total de la solución a un valor próximo a 0,01 N y se determina luego el coeficiente de distribución de la función ácida total entre el solvente primitivo y tetracloruro de carbono. Con este valor se entra en el gráfico correspondiente y se determina así r_o , r_p ó r_m según el caso y así queda resuelto el problema.

CASO DE SOLUCIONES DE LOS TRES ACIDOS

Suponiendo variaciones de título (r) de cada ácido de 0,1 en 0,1 el número de soluciones diferentes que contienen los tres ácidos a concentración total constante es de 40.

Como se ha visto en la parte teórica y teniendo en cuenta los coeficientes de distribución hallados para cada uno de los ácidos se tiene utilizando la notación ya usada:

$$\left. \begin{aligned} L_{I-II} &= 1,17 r_o + 3,92 r_m + 4,55 (1-r_o-r_m) \\ L_{I-III} &= 1,02 r_o + 2,91 r_m + 3,72 (1-r_o-r_m) \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Suponiendo que se cumple la aditividad de los coeficientes de distribución. Transformando ligeramente las igualdades (25) tenemos:

$$\left. \begin{aligned} L_{I-II} &= 4,55 - 3,38 r_o - 0,63 r_m. \\ L_{I-III} &= 3,72 - 2,70 r_o - 0,81 r_m. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Estas igualdades nos permiten resolver el problema en forma aproximada. En efecto, dada una solución que contenga los tres ácidos y determinando con el método habitual los coeficientes totales L_{I-II} y L_{III-I} las igualdades (26) se transforman en un sistema de ecuaciones con dos incógnitas r_o y r_m . Resuelto el sistema tenemos, los valores de r_o y r_m y el de r_p se obtiene luego por la igualdad:

$$r_p = 1 - (r_o + r_m) \quad (27)$$

con lo que queda resuelto el problema.

Para evitar la resolución de este sistema se puede recurrir a la construcción de un nomograma (9,10) que va adjunto. En él las escalas señaladas con L_{I-II} y L_{I-III} contienen los coeficientes de distribución totales entre el solvente primitivo y tetracloruro de carbono, respectivamente.

Para encontrar r_o y r_m con este nomograma basta unir con un segmento de recta los puntos que sobre las escalas respectivas representan los valores de L_{I-II} y L_{I-III} hallados experimentalmente. Los puntos de intersección del segmento así trazado con las escalas r_o y r_m dan los valores de estos títulos, calculándose r_p como ya se ha dicho.

Como los nomogramas están contruídos mediante las ecuaciones (26) los resultados de este artificio gráfico serán tan aproximados como lo sean las ecuaciones que sirvieron para su construcción.

Es interesante comprobar, en algunos casos, los resultados dados por el nomograma y por una determinación experimental. Para ésto se prepararon veinte soluciones que contenían los tres ácidos, se determinaron sus coeficientes totales de distribución L_{I-II} y L_{I-III} . Por otra parte como se conocían para esas soluciones r_o y r_m se encontraban mediante el nomograma los valo-

res L_{I-II} y L_{I-III} y se compararon los valores experimentales.

Es natural que en la determinación de L_{I-II} y L_{I-III} con el nomograma éste se usa en forma distinta al caso práctico. En efecto, en el caso práctico el problema consiste en, dados L_{I-II} y L_{I-III} encontrar r_0 y r_m y aquí se trata de, dados r_0 y r_m encontrar L_{I-II} y L_{I-III} , para lo cual se trata de unir mediante una recta puntos que están sobre las escalas r_0 y r_m y determinar su intersección con las escalas L_{I-II} y L_{I-III} . En cambio en el caso práctico los puntos que determinan la recta están en las escalas L_{I-II} y L_{I-III} y se determina su intersección con las escalas r_0 y r_m . Pero como a cada par de puntos sobre las escalas L_{I-II} y L_{I-III} le corresponde un solo par de puntos sobre la escala r_0 y r_m , siendo la recíproca también cierta, la comprobación ideada es perfectamente correcta.

Es lógico que en la práctica conviene usar y así se ha hecho en este caso, escalas de módulo por lo menos unas cuatro veces mayor que los de las escalas que aparecen en el nomograma adjunto que aquí solo se da a título ilustrativo. Los resultados obtenidos son los siguientes:

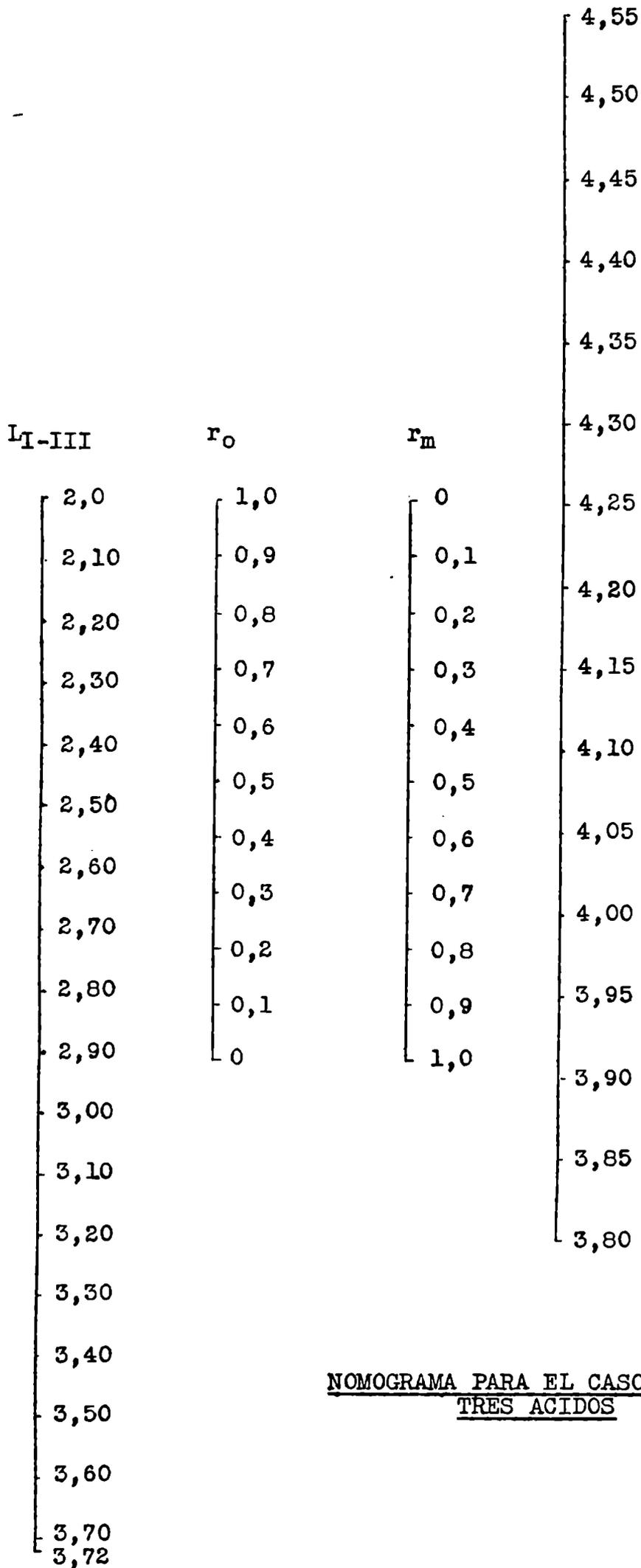
Conclusiones generales: Las curvas constituidas para el caso de soluciones que contengan dos ácidos dan directamente los títulos de uno de ellos y por diferencia a la unidad el del otro, mediante la determinación del coeficiente de distribución total entre solución acuoso-alcohólica (50° G.L.) y tetracloruro de carbono o benceno siendo de aconsejar más este último, en general.

En cuanto al caso de soluciones que contengan tres ácidos se pueden obtener, mediante determinación de dos coeficientes totales de distribución (con benceno y tetracloruro de carbono) los títulos de dos de los ácidos y por diferencia a 1 de la suma de éstos el del otro. Esta determinación como puede juzgarse por la última tabla sólo es aproximada aunque lo suficiente para finalidades habituales.

SOLUCIONES DE LOS TRES ACIDOS

Solución Nº	r _o	r _m	r _p	L _I -II	L _I -II	L _I -III	L _I -III
				encontr.	calcul.	encontr.	calcul.
1	0,1	0,1	0,8	4,40	4,44	3,49	3,47
2	0,1	0,3	0,6	4,28	4,32	3,30	3,30
3	0,1	0,5	0,4	4,16	4,20	3,15	3,14
4	0,1	0,7	0,2	4,04	4,08	2,96	2,98
5	0,2	0,1	0,7	4,38	4,42	3,28	3,30
6	0,2	0,3	0,5	4,28	4,30	3,14	3,14
7	0,2	0,5	0,3	4,16	4,17	2,96	2,98
8	0,2	0,7	0,1	4,02	4,05	2,80	2,82
9	0,3	0,1	0,6	4,42	4,39	3,07	3,10
10	0,3	0,3	0,4	4,28	4,27	2,97	2,95
11	0,3	0,5	0,2	4,17	4,15	2,78	2,80
12	0,4	0,1	0,5	4,38	4,36	2,97	2,95
13	0,4	0,3	0,3	4,26	4,24	2,84	2,80
14	0,4	0,5	0,1	4,10	4,12	2,64	2,64
15	0,5	0,1	0,4	4,34	4,34	2,85	2,82
16	0,5	0,3	0,2	4,20	4,22	2,63	2,64
17	0,6	0,1	0,3	4,30	4,31	2,64	2,61
18	0,6	0,3	0,1	4,17	4,18	2,45	2,46
19	0,7	0,1	0,2	4,30	4,28	2,45	2,45
20	0,8	0,1	0,1	4,24	4,26	2,32	2,29

LI-II



NOMOGRAMA PARA EL CASO DE LOS
TRES ACIDOS

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

- (1).- Werkmann y Osburn. Ind. Eng. Chem., An. Ed., 2, 302, 1930
- (2).- id id . Ind. Eng. Chem., An. Ed., 3, 264, 1931
- (3).- id id . Ind. Eng. Chem., An. Ed., 3, 387, 1931
- (4).- Behrens . Z. anal. Chem., 69, 97, 1926
- (5).- Sykes y Robertson. J. Am. Chem. Soc., 55, 2621, 1933
- (6).- Taylor, H.S. . Treatise on Physical Chemistry, to-
mo I, pág. 467 et seq.
- (7).- Eucken, A. . Química Física, pág. 203 et seq.
- (8).- Hodgman. . Handbook of Chemistry and Physics.
Ed. 21a., pág. 573.
- (9).- Rey Pastor y Babini. Ejercicios de Matemáticas, ed. 1930,
pág. 199 et seq.
- (10).- Prelat C.E. . Chemia, 67-68, 87, 1937.

-----oOo-----

Agradezco a la Asociación Argentina
para el progreso de las Ciencias la con-
tribución otorgada para la realización
del presente trabajo.
