

Tesis de Posgrado

Aplicación del método Dolch a sales inorgánicas

Clara de Barreiro, Ofelia L.

1946

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:

Clara de Barreiro, Ofelia L.. (1946). Aplicación del método Dolch a sales inorgánicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0465_ClaradeBarreiro.pdf

Cita tipo Chicago:

Clara de Barreiro, Ofelia L.. "Aplicación del método Dolch a sales inorgánicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0465_ClaradeBarreiro.pdf

T I S I S

APLICACION DEL METODO DOLCH A SALES INORGANICAS

PRESENTADA POR:

CERLIA L. CLARA

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTORA EN QUIMICA

NOVIEMBRE DE 1946.

Tesis 465

FACULTAD DE CIENCIA EXACTAS FISICAS Y NATURALES

)))

Inicio esta tesis con mi agradecimiento al Dr. R. Vanossi que tuvo a su cargo la dirección de la misma; al Sr. C. MoLeod, Jefe Químico del Laboratorio Central de Industrias Químicas Argentinas Duperial quien me aconsejó en el comienzo de la misma, a la Dirección de dicha empresa, que me facilitó laboratorio y material necesario para llevarla a cabo y en fin, a todos los que de una forma u otra colaboraron en su realización.-

1) ANTECEDENTES:

La determinación de humedad en sustancias puede hacerse, como es sabido, por varios métodos entre los cuales el del secado a peso constante es el más usual. Sin embargo, en muchos casos no es aplicable, como por ejemplo en sales que se descomponen por calentamiento (bicarbonatos) lo cual exigiría un secado al vacío, de larga duración; o bien en sustancias fácilmente alterables en que se requeriría exacto control de temperaturas. Tampoco sería aplicable el Dean Stark empleando para arrastre del vapor de agua kerosene, xilol, etc., pues es necesario un calentamiento prolongado.

Este caso se le presentó a Dolch en la determinación de humedad en sustancias vegetales, quien en 1929 publicó un método para dosage de agua en combustibles.

El método Dolch está basado en el hecho de que al mezclar alcohol absoluto con el combustible húmedo el disolvente extrae el agua. El sistema alcohol-agua forma luego con un solvente no miscible con el agua y parcialmente miscible con alcohol un sistema triple con formación de turbidez o niebla. Esta desaparece a una temperatura crítica que depende de la composición y que se denomina "temperatura de clarificación" del sistema, T_c .

Dolch operaba del siguiente modo (1.- *Angewante Chemi* 1932): Trata la muestra con alcohol absoluto (99.3 % en volumen) a ebullición; luego este alcohol se mezcla con kerosene y se enfría el sistema hasta un punto en que se produce una turbidez a causa de la separación de las fases. Se determina luego por calentamiento suave, la temperatura T_c , que dependerá del contenido de agua en relación a la proporción de los otros dos constituyentes. Es lógico que debe utilizarse siempre el mismo kerosene y el mismo alcohol, por las humedades respectivas.

Si se hacen ensayos sucesivos con un solvente no miscible, alcohol absoluto y cantidades progresivas de agua, determinando en cada caso T_c se obtiene una curva de graduación.

El porcentaje de agua estará dado por la fórmula

$$\frac{V - n}{n} \times \frac{10.000}{\text{gr. muestra}}$$

Donde { $V = \%$ de alcohol antes de la extracción
 $n = \%$ de alcohol luego de la extracción.

La exactitud del método Dolch en comparación al método de arrastre del vapor de agua con xilol y del método por secado se vé en el siguiente cuadro:

Substancia e Investigar	Contenido de H ₂ O en la muestra según:		
	Xilol	Secado	Dolch
Celulosa noble de madera	7.2 %	7.0 %	7.5 %
Harina de bambú	8.8 %	8.9 %	9.2 %
Celulosa de bambú I	5.5 %	5.6 %	5.7 %
Celulosa de bambú II	9.4 %	9.1 %	9.6 %
Algodón	-	6.2 %	6.5 %
Celulosa paja de centeno		7.8 %	8.4 %
Lignito	13.2 %	13.3 %	13.8 %
Carbón de piedra	-	10.2 %	10.5 %

Dolch supone que se obtienen valores más altos que por otros métodos pues este elimina el agua con mayor eficacia.-

El mismo método (2 Journal Am. Chem. Soc. T.48 pag. 1929 -1926) sirve para determinar pequeñas cantidades de agua en alcohol metílico. Los autores investigaron en alcohol metílico disuelto en un disolvente elegido para las necesidades de este caso, el efecto de pequeñas cantidades de agua.

Crismer, Alexejew, Rothmud y Timmerman, trabajaron mucho sobre la solubilidad mutua de dos líquidas y el efecto de un tercer componente en el sistema. Crismer estudió las posibilidades del alcohol

en ligroína y el efecto de la adición de trazas de agua a mezclas y fué el primero en usar las propiedades físicas de las mezclas como una prueba de la pureza de los alcoholes.

El alcohol metílico se disuelve completamente en un solvente elegido a temperatura ambiente. Cuando la temperatura de la solución límpida, disminuye por debajo del punto de miscibilidad completa, aparece una segunda fase. Cuando la mezcla se calienta a temperatura definida que se denomina temperatura de solución, la segunda fase desaparece y todas las partes de la solución son idénticas en composición. La temperatura de solución depende de la concentración de sus componentes.

Sin embargo, la temperatura de solución se cambia por introducción de un tercer componente, agua, y la cantidad definida de agua agregada, define el cambio que experimenta la temperatura. Esto significa que existe una temperatura de solución fija para definidas concentraciones de los tres componentes de la mezcla, alcohol, solvente y agua. Se estudió la determinación de temperaturas de solución para alcohol metílico solvente y agua. Se preparó alcohol metílico anhidro con alcohol puro del comercio por el usual tratamiento con cal. Se hicieron diluciones de alcohol conteniendo diversas cantidades de agua, determinada por medida de peso específico. Se estudió cuidadosamente la elección del solvente apropiado. El debería ser miscible con alcohol pero no completamente miscible a toda temperatura. Podría tener punto de ebullición mayor que el metanol pero no mucho más bajo. Puesto que el metanol hierve a 66°C las temperaturas de solución del alcohol-solvente-agua estarían comprendidas por conveniencia entre 0°C y 50°C .

Se ensayó Cloroformo, kerosene, sulfuro de carbono, benceno, nitrobenzenceno, mezclas de benceno y ligroína, y ligroína. El bajo punto de ebullición de la ligroína demostró que daba la mejor escala de temperaturas de solución. La ligroína tiende a cambiar de composición si se mantiene en uso mucho tiempo debido a las diferentes velocidades

de evaporación de sus componentes. Esta dificultad fué salvada por destilación de ligroína de bajo punto de ebullición en varias fracciones, cada una de las cuales se recogió en una escala de cinco grados.

De estas fracciones se eligió la de punto de ebullición 50-58 °C. Varios litros de este producto fueron secados sobre alambre de sodio y destilados luego, manteniéndose en recipientes cerrados secos.

Las observaciones de temperatura de solución se hicieron por el siguiente procedimiento: Dos partes de ligroína en volumen y una parte de alcohol metílico, medidos con pipeta seca, se mezclan en un tubo de ensayo seco. La mezcla es homogénea y se enfría hasta aparición de turbidez. Se coloca un termómetro en la solución, la que se deja calentar gradualmente a la temperatura de desaparición de la segunda fase. Esta temperatura se recuerda como temperatura de solución. Al enfriar lentamente, la segunda fase aparece a la misma temperatura de solución.

En las columnas 2, 3, y 4 de la tabla I están los resultados del trabajo.

CONTENIDO EN AGUA Y TEMPERATURA DE SOLUCION DEL METANOL (un volumen) CON LIGROINA (dos volúmenes punto de ebullición 50-55 °C) Y CON HEXANO (dos volúmenes, punto de ebullición 68 a 69 °C)

Muestras de CH ₃ O H	D 15 4	a) Pureza	b) Temperatura de soluc. Ligroína	Temperatura de soluc. Hexano
1	0.79578	100.00	8.65	36.55
2	0.79634	99.80	10.70	37.90
3	0.79676	99.65	12.05	38.95
4	0.79718	99.50	13.40	40.05
5	0.79760	99.35	15.35	43.00

Las determinaciones de densidad se hicieron en pignómetro de Ostwald sobre aire saturado de alcohol.- También C.D. Bogui (3 Ind. Eng. Chem. 16-380-5-1924) realizó un trabajo similar titulado "Análisis de mezclas binarias". Mezclas de dos líquidos de los cuales uno es más soluble en agua que el otro, se analizan por determina-

ción del volumen de agua requerido para producir turbidez.

El método puede aplicarse a mezclas ternarias si uno de los constituyentes se determina separadamente. Con dos líquidos miscibles con agua, el método se aplica agregando un solvente no miscible con agua.

El contenido de agua en líquidos orgánicos puede determinarse por titulación con benceno (el sistema ternario sería líquido orgánico, benceno y agua); en sólidos, extrayendo con líquidos orgánicos y titulando con benceno.-

Se puede usar también este método para dosage de agua en alcohol etílico (4 Ind. Eng. Chem. A. E. V. 10 pag. 517-518-1938) según indica A.G. Bossert.

El alcohol etílico y el tetracloruro de carbono son miscibles, pero el agua es insoluble en tetracloruro de carbono. Luego agregando Cl_4C a una mezcla de alcohol-agua conteniendo suficiente agua, hay una separación en dos capas distintas, produciéndose una turbidez en una de las capas. Si se mezclan 10 ml de alcohol absoluto con 10 ml de Cl_4C y se titula con agua se debe agregar una cantidad apreciable de agua (dos otros ml a 25 °C) para que aparezca turbidez.

Si el alcohol contiene algo de agua se requiere un volumen menor para titular. La diferencia entre el volumen de agua requerido para titular 10 ml de alcohol absoluto y 10 ml de alcohol con agua da la cantidad de agua contenida en este último.-

Como una muestra de 10 ml de alcohol-solución contiene menos de 10 ml de alcohol, el volumen de agua contenida no es simplemente la diferencia entre el valor de la titulación de esta solución y el mismo para 10 ml de alcohol puro, aunque es ligeramente menor.-

Se establece una curva empírica de calibración titulando porciones de 10 ml de solución de alcohol conteniendo cantidades conocidas de agua.

A cada 10 ml de solución de alcohol se agrega 10 ml de Cl_4C antes de titular. Se usan pipetas de 10 ml y la titulación con agua se hace desde una bureta de 10 ml graduada en 0.05 ml. Si la solución de

alcohol contiene mas de 15 % de agua deben hacerse nuevas curvas de calibración.

Como la titulación es muy sensible a la temperatura, se establece con curvas de calibración a 20, 25 y 30 ° C. La interpolación entre estas curvas permite sea hecha a temperatura constante. El volumen de agua requerido para titular está representado por la abscisa mientras que la ordenada representa el volumen de agua contenido en 10 ml de alcohol. Las curvas son paralelas rectas y permiten interpolaciones simples.

Determinación de agua en mezclas de benceno y alcohol. D. Peters (52. Angew. Chemi 1927-T 40 nº 36 pag. 1.011): Un método de fundamento análogo a los anteriores es el usado por D. Peters para dosage de agua en mezclas de benceno y alcohol. Se agitan 10 ml de mezcla de benceno y alcohol con agua, a 12 °C (0°C para menores contenidos en benceno) en una bureta volumétrica de 100 ml con precisión de 1 %. El alcohol absoluto % se obtiene por el método de Grismer o sea la determinación de la temperatura crítica de enturbiamiento (T_c): 2 ml de mezcla mas 2 ml de éter de petróleo P, usando un termómetro dividido en décimas de grado. Se enfría con ayuda de mezclas refrigerantes sino hay enturbiamiento a la temperatura ambiente, en caso contrario se disuelve el agua que produce la turbidez a Baño María, calentando muy lentamente y luego se reenfria. A menudo el calor de la mano es suficiente para la disolución.

El volumen por ciento de alcohol absoluto es leído sobre un diagrama formado en gran parte por curvas sensiblemente rectilíneas y paralelas, cada una correspondiente a un alcohol a n % (n: 90-99.7). En las abscisas se representa el benceno % y en ordenadas las temperaturas T. El agua de la mezcla se obtiene por diferencia.

El diagrama se construye por determinación de las temperaturas correspondientes a mezclas de alcohol de n % con cantidades variables y conocidas de benceno (B %) agregadas a un volumen igual de éter de petróleo P.

Los límites de aplicación de este método son: 1) las temperaturas de ebullición de las mezclas. 2) los valores de benceno para los cuales las curvas no son sensiblemente paralelas y rectilíneas, en valores variables con el título del alcohol.

Dolch aplicó el método de determinación de agua que nos ocupa para estudiar el contenido de humedad en hullas, conjuntamente con B. Rassow y A. Reckelar (6 Angew. Chem. 1932 T 45 nº 14 pag. 266-7 Abril 2). Ellos extraían con alcohol absoluto la hulla y determinaban la temperatura de miscibilidad entre este alcohol y una cantidad igual de kerosene construyendo curvas similares a las ya explicadas.

También Dolch con Pochmuelle: determinaron agua en sangre y suero en 1931.

En industria E. Wtavora en 1936 lo aplicó a determinación de agua en divinilo rectificado; Lampe y R. Deplanque lo utilizaron en determinación de humedad en fécula de manzana (1935) y A. Peter determinó porcentaje de agua en quesos (1935).

APARATOS USADOS CONTROLADOS

El aparato usado en las determinaciones consta: (7 Chem. Appar 1929 2:16 no 13-14 pag. 137-139-151-153, 10 y 25 de julio- Dolah) de un tubo de ensayo de 150 mm de longitud por 30 mm de ancho, cerrado por tapón esmerilado que deja pasar un agitador de níquel y un termómetro graduado al décimo.

El tubo se coloca dentro de otro mas grueso, para evitar bruscas variaciones de temperatura. El ensayo del aparato para un kerosene determinado se hace del siguiente modo: se toman 50 ml de alcohol absoluto y se agregan 5 gotas de agua destilada; luego se mezcla en el aparato 20 ml de alcohol diluido con 20 ml de kerosene; se enfría hasta formación de turbidez persistente, se deja calentar lentamente y se anota la temperatura exacta a la cual la mezcla se pone límpida.

En la práctica el aparato usado consta: de un tubo de vidrio pyrex de 75 ml de capacidad adaptado mediante un tapón de goma a un erlenmeyer de 500 ml de capacidad (Fig. 1) .El tubo se cierra mediante un tapón de goma agujereado atravesado por un termómetro de - 12 °C a 110 °C, graduado al décimo. Lleva también un agitador de vidrio para homogeneizar la mezcla.

Termómetros: Se controlaron varios termómetros graduados al décimo eligiéndose el que presentó menor error. Para control del punto 0 °C se introdujo el bulbo del termómetro en hielo hasta división 0. Para control del punto 100, se utilizó el siguiente aparato: en un recipiente metálico provisto de tapa no hermética que permite salida de vapor, se colocó hasta una cierta altura agua destilada. Se llevó a ebullición el agua mediante un tubo de vapor vivo introducido en ella. Los termómetros, atravesando la tapa, se colocaron sumergidos en el vapor de agua hasta la división 98 °C: esto evita la corrección de columna termométrica.

Resultados obtenidos :

Punto 0 °C

1) + 0.1

4) + 0.1

- 2) 0.0 5) - 0.05
 3) + 0.2 6) 0.0

Punto 100 °C

- 1) 99.6 4) 99.7
 2) 99.7 5) 99.5
 3) 99.3 6) 99.8

Para las determinaciones se utilizó el termómetro 6.

Escala de temperaturas (termómetro 6)

T.	T.cor.	T	T.cor.	T	T.cor.	T.	T.cor.	T.	T.cor.
0	0	21	20.958	41	40.918	61	60.878	81	80.838
1	0.998	22	21.956	42	41.916	62	61.876	82	81.836
2	1.996	23	22.954	43	42.914	63	62.874	83	82.834
3	2.994	24	23.952	44	43.912	64	63.872	84	83.832
4	3.992	25	24.950	45	44.910	65	64.870	85	84.830
5	4.990	26	25.948	46	45.908	66	65.868	86	85.828
6	5.988	27	26.946	47	46.906	67	66.866	87	86.826
7	6.986	28	27.944	48	47.904	68	67.864	88	87.824
8	7.984	29	28.942	49	48.902	69	68.862	89	88.822
9	8.982	30	29.940	50	49.900	70	69.860	90	89.820
10	9.980	31	30.938	51	50.898	71	70.858	91	90.818
11	10.978	32	31.936	52	51.896	72	71.856	92	91.816
12	11.976	33	32.934	53	52.894	73	72.854	93	92.814
13	12.974	34	33.932	54	53.892	74	73.852	94	93.812
14	13.972	35	34.930	55	54.890	75	74.850	95	94.810
15	14.970	36	35.928	56	55.888	76	75.848	96	95.808
16	15.968	37	36.926	57	56.886	77	76.846	97	96.806
17	16.966	38	37.924	58	57.884	78	77.844	98	97.804
18	17.964	39	38.922	59	58.882	79	78.842	99	98.802
19	18.962	40	39.920	60	59.880	80	79.840	100	99.800
20	19.960								

Control de buretas

Microburete de 1 ml graduada al 0.01 ml.

- 1) pesafiltro + agua : 21.6465 g.
 pesafiltro : 20.6947 "
 agua : 0.9518 "

Temperatura del H₂O : 17 °C

Densidad del agua a 17 °C : 0.998803

$$\text{Volumen} = \frac{0.9518}{0.9988} = 0.953 \text{ ml}$$

Sobre ese ml de agua dejase escurrir otro

- Pesafiltro + agua (2 ml) : 22.5980 g.
 1) : 21.6465 "

$$\text{Volumen} = \frac{0.9515}{0.9988} = 0.953 \text{ ml}$$

Bureta de 10 ml graduada en 0.02 ml. (con dos cajas de pesas diferentes, controladas)

Pesafiltro mas agua : 52.3376 gr.

Pesafiltro : 42.3600 "

Agua : 9.9776 "

Temperatura del agua : 17 °C

Densidad del agua a 17 °C : 0.998803

$$\text{Volumen} = \frac{9.9776}{0.9988} = 9.989 \text{ ml}$$

Duplicado:

Pesafiltro mas agua : 52.3483 gr.

Pesafiltro : 42.3614 "

Agua : 9.9869 "

Temperatura del agua : 15° C

Densidad del agua a 15 ° C : 0.9991

$$\text{Volumen} = \frac{9.9869}{0.9991} = 9.995 \text{ ml.}$$

Término medio: 9.992 ml.

3) MATERIAS PRIMAS

Alcohol absoluto.

Se comenzó a deshidratar alcohol de 96 ° tratando con sulfato de cobre anhidro y separando luego por decantación, pero resultaba un procedimiento demasiado largo.

Habiéndose conseguido en el comercio alcohol absoluto, se le sometió a una nueva deshidratación y destilación al vacío, separando productos de cabeza y de cola.

Previamente se coloca en un matríz de 1 litro, provisto de refrigerante vertical, 750 ml de alcohol absoluto comercial y 100 gr de CaO recientemente calcinado. Se mantiene a ebullición 6 horas sobre plancha eléctrica (fig 2), luego se deja enfriar y decantar y el alcohol con algo de CaO se pasa a un matríz de destilación de 1000 ml (Fig 3). Este vá provisto de un capilar que permite la entrada de algo de aire que atraviesa previamente un tubo con Cl_2Ca . Comunica con un refrigerante horizontal conectado por su otro extremo a un matríz de destilación de 500 ml, sumergido en baño de hielo. Este último se conecta por su tubo lateral a un manómetro y a una bomba de vacío.

Se calienta el matríz con el producto a destilar mediante un baño de agua y se regula la presión con la bomba de vacío, a 50 mm de mercurio. Se regula la entrada de aire por el capilar con una pinza de Hoffman.

Se desechó el 15 % del destilado inicial y el 15 % final (9. Journal Of the Chemical Society 1936 pag.133- De Salas, Ingold, Wilson).

Se obtuvieron 10 litros de alcohol fraccionado y deshidratado que se conservaron en un frasco provisto de tapón de goma con dos orificios uno para dar paso a un tubo con Cl_2Ca evitando la entrada de humedad y la formación de presión interna, y otro a un tubo acodado cerrado por una pinza de Hoffman por el cual se puede extraer el alcohol, estableciendo previamente la corriente por aplicación de vacío.

También se envasó en la misma forma un stock de alcohol comercial absoluto adquirido recientemente, con el objeto de hacer comparaciones

y evitar oscilaciones sostenidas si no fuera necesario.

En cuanto a los solventes no miscibles con el agua que se emplearon, cloroformo, éter de petróleo, ligroína, benceno, xileno, exano, etc. utilizaron previo tratamiento con Cl_2Ca .

Determinación de riqueza en alcohol absoluto.

Como método inicial se utilizó la pignometría. Un pignómetro de 50 ml provisto de cierre esmerilado y termómetro, bien desengrasado y seco, se pesó vacío y luego con agua hervida y enfriada a la temperatura ambiente. Luego se hicieron numerosas pesadas de pignómetro con alcohol absoluto.

Pignómetro vacío : 35.3116 gr.

Pignómetro mas alcohol a 17° C:	74.8612 gr
" " " " 17.2° C:	74.3502 "
" " " " 18.9° C:	74.3746 "
" " " " 16.6° C:	74.8860 "
" " " " 16.7° C:	74.8800 "

Presión: 765.1 mm Hg

Temp. Amb. 21 °C

Pignómetro mas agua a 17.3 °C : 85.2388 "

Se volvieron a hacer nuevas determinaciones con el objeto de comprobar si se obtenía constancia en las pesadas.

Pignómetro vacío: 35.2921 gr.

Pignómetro mas agua a 22 °C : 85.1608 gr.

" " alcohol a 22.4 °C :	74.6498 gr.
" " " " 22.4 °C :	74.6482 "
" " " " 22.7 °C :	74.6382 "
" " " " 22.6 °C :	74.6390 "
" " " " 22.6 °C :	74.6438 "
" " " " 22.4 °C :	74.6486 "

De los resultados obtenidos se observa que, en las condiciones de la experiencia, la pignometría no ofrece la sensibilidad necesaria para nuestros fines; se deberían obtener pesadas con las cuatro decimales constantes.

medida de refracción.

Se midió el índice de refracción de los alcoholes absolutos
refractados a 20°C.

Después de adicionar cantidades crecientes de agua, obtenidos
resultados que expresan las variaciones del índice de refracción
dilución del alcohol.

Alcohol absoluto comercial a 20 ° C.

1) 1.3615

2) 1.3615

Alcohol absoluto destilado a 20 ° C.

1) 1.3615

2) 1.3615

Se agregó a estos alcoholes 0.5 % de agua en volumen.

Índices de refracción obtenidos:

Alcohol absoluto comercial a 20 ° C.

1) 1.3615

2) 1.3615

Alcohol absoluto destilado a 20 ° C.

1) 1.3615

2) 1.3615

Como no se observa diferencia entre el alcohol comercial absoluto
y el alcohol absoluto destilado, se continuaron las diluciones y medi-
ciones del índice de refracción sobre este último.

Alcohol destilado mas 1.0 % de agua en volumen, a 20 ° C.

1) 1.3615

2) 1.3615

Alcohol destilado mas 2.0 % de agua en volumen, a 20 ° C.

1) 1.3620

2) 1.3620

Alcohol destilado mas 4.0 % de agua en volumen, a 20 ° C.

1) 1.3625

2) 1.3625

Recién en la dilución al 2 % de agua varió la tercera decimal, de modo que este no resulta un método sensible para determinar el porcentaje de agua en el alcohol.

Determinación de agua en alcohol por gasometría.

(10 Boletín de informaciones petroleras Abril 1944 nº 236)

El método está basado en que el agua contenida en el alcohol se hace reaccionar con C_2Ca seco, produciéndose C_2H_2 cuyo volumen se mide en una bureta calibrada. (Prácticas realizada en Lab. Investigaciones de Yac. Pet. Fiscales).

El aparato consta (fig. 4) de una cámara de reacción G donde se coloca el C_2Ca . En C se coloca el alcohol, y por presión se hace entrar en G teniendo la llave F cerrada. Previamente se ha eliminado todo el aire de la bureta B maniobrando con la ampolla de Hg D.

Se cierra la llave que comunica con C y se abre la llave E de modo que el C_2H_2 producido según la reacción $\text{C}_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{OCa}$ pasa a la bureta. Luego de 20 minutos de reacción a temperatura ambiente, se introduce la cámara G en un baño a 80°C (suficiente para hacer hervir el alcohol). Los vapores de alcohol se condensan en el refrigerante A

vuelven a G mientras el C_2H_2 pasa a B. Esta va provista también de baño refrigerante y termómetro para conocer la temperatura del gas.

Transcurridos los 20 minutos se deja G a temperatura ambiente, leyendo el volumen en B y la presión ambiente.

Experiencia sobre 10 ml de alcohol absoluto comercial (recipiente abierto en el momento).

Volumen leído de gas: 16.8 ml, a los que se descuenta el volumen de aire desalojado por los 10 ml de alcohol, o sea:

V C_2H_2 : 6.8 ml

Presión corregida: 718.8 mm de Hg.

T gas : 21°C .

Corrección del volumen a condiciones normales.

$$V_0 = \frac{6.8 \times 718.8 \times 273}{760 \times 294} = 6.04 \text{ ml.}$$

CONDA.

- 15 -

1 ml H₂O ----- 623 ml C₂H₂
 x ----- 6.04
 x : 0.0097 ml H₂O

10 ml alcohol ----- 0.0097 ml H₂O

100 ml ----- 0.097 % en volumen, de agua

Alcohol destilado.

Volumen de alcohol 10 ml.

Presión corregida : 718.8 mm Hg.

T alcohol : 21° C.

V total de gás : 12.7 ml.

V desalojado por el alcohol : 10 ml.

V C₂H₂ : 2.7 ml.

Corrección del volumen a condiciones normales:

$$V_0 : \frac{2.7 \times 718.8 \times 273}{760 \times 294} ; 2.37 \text{ ml}$$

1 ml H₂O ----- 623 ml C₂H₂

x ----- 2.37

x : 0.0038 ml H₂O

10 ml alcohol ----- 0.0038 ml H₂O

100 ml " ----- 0.038 % en volumen, de agua.

De las experiencias se deduce que el alcohol absoluto comercial tiene 0.1 % en volumen de agua y el absoluto redestilado 0.06 % de agua.

4) ENSAYOS REALIZADOS PARA DETERMINAR SENSIBILIDAD DE SOLVENTES
NO MISCIBLES CON EL AGUA.

Como líquido solvente del agua se usó alcohol absoluto comercial.

20 ml de alcohol mas cantidades progresivas de agua, mas 20 ml de Cl_3CH , se enfriaron hasta aparición de turbidez. Se hizo un blanco previo con alcohol y Cl_3CH sin agregado de agua: no se obtuvo turbidez aún enfriando a -10°C . Luego se ensayó el sistema:

alcohol 20 ml
 Cl_3CH 20 ml
 H_2O n ml

variando n de 0.2 a 0.5 ml: no se obtuvo turbidez.

Ya el agregado de 0.5 ml de agua representaría un aumento de dilución del alcohol respecto al original, de un 10 % en volumen. Al no obtener turbidez con esta concentración de agua, el sistema o bien la proporción de sus componentes no resulta sensible.

Se variaron las proporciones usando el sistema:

alcohol 10 ml
 Cl_3CH 20 ml
 H_2O n ml

para n igual 2 ml se obtuvo temperatura de turbidez de 46°C ; para n igual a 1.5 ml se obtuvo T igual 26.3°C .

Los datos anteriores se obtuvieron calentando la mezcla en baño de agua a 50°C y enfriando lentamente (siempre con camisa de aire como protección) hasta observar la clarificación. El punto de enturbiamiento, teóricamente, debiera coincidir con el punto de clarificación pero se obtuvieron para 2 ml de agua, T: 45.6°C (punto de clarificación) y para 1.5 ml de agua, 26°C .

Repetiendo la experiencia para cantidades menores de agua (0.25 y 0.5 ml) no se obtuvieron turbideces sensibles.

Se varió nuevamente el sistema usando

Alcohol 20 ml

100 ml de agua

alcohol

alcohol 20 ml

100 ml de agua

alcohol 20 ml

alcohol

alcohol

100 ml de agua

alcohol 20 ml

alcohol 20 ml

alcohol 20 ml

alcohol 20 ml

alcohol 20 ml

alcohol 20 ml

Se aumentó el agua a 0.75 ml y se obtuvo turbidez y punto de clarificación a - 8°C.

Según esto, el éter de petróleo daría resultados positivos agregando 3.75 ml de agua en volumen al alcohol original.

Ensayo con ligroína.

La bibliografía cita entre otros solventes no miscibles usados, la ligroína, aunque no es aconsejable pues siendo una mezcla de solventes de distinta velocidad de evaporación, resulta difícil de conservar.

No se consiguió en el comercio de modo que se obtuvo por fraccionamiento del éter de petróleo de escala de ebullición entre 30 y 75 °C recogiendo la fracción que destila entre 50 y 61 °C.

Se ensayó el sistema

alcohol 20 ml
ligroína 40 ml
H₂O 0.75 ml

No se obtuvo enturbiamiento aún enfriando a - 10°C.

Se ensayó el sistema

alcohol 20 ml
ligroína 20 ml
H₂O 0.75 ml

Turbidez negativa.

Con el sistema

alcohol 10 ml
ligroína 20 ml
H₂O 0.5 ml

Se obtuvo enturbiamiento y punto de clarificación a - 11°C. como para el método sería inconveniente el uso de tan pequeña cantidad de alcohol, se ensayó el sistema duplicando en alcohol y aumentando la cantidad de agua

alcohol 20 ml
ligroína 20 ml
H₂O n ml

Variando n de 0.75 a 1.25 ml. Con esta última cifra se obtuvo un ligero enturbiamiento cuyo punto de clarificación se eleva a -7°C , de modo que para la lignina el enturbiamiento se obtiene por aumento de agua en el alcohol original de 6.25 % en volumen.

Ensayos con xilol.

Se ensayó el sistema

alcohol 20 ml
xilol 40 ml
 H_2O 0.75 ml

No se obtuvo enturbiamiento enfriando a -10°C .

Repitiendo el ensayo con el mismo sistema, pero aumentando el agua a 1.0 - 1.1 - 1.2 - 1.3 tampoco dió turbidez a -10°C .

Se varió el sistema colocando partes iguales de alcohol y xilol.

alcohol 20 ml
xilol 20 ml
 H_2O n ml

se varió n de 0.75 a 1.75 aumentando de 0.25 en 0.25 ml. Con 1.75 ml de agua se obtuvo enturbiamiento y punto de clarificación de -9.8°C .

Colocando alcohol 20 ml
xilol 40 ml
 H_2O 1.75 ml

el punto de clarificación se obtuvo a 0°C . lo cual resulta más cómodo que trabajar a temperaturas bajo cero.

De modo que para este disolvente se hace sensible el enturbiamiento cuando el contenido de agua aumenta en 8.75 % en volumen respecto al agua en el alcohol original.

Ensayo de benceno.

Se ensayó el sistema alcohol 20 ml
benceno 40 ml
 H_2O 0.75 ml

Se obtuvo fuerte enturbiamiento y punto de clarificación a - 2.7 °C.

Se ensayaron los reactivos sin agregado de agua, enfriando una mezcla de 20 ml de alcohol y 40 ml de benceno obteniéndose enturbiamiento y punto de clarificación a - 7.5 °C.

Se ensayó entonces el mismo sistema pero con el agregado de 0.1 ml de agua. La temperatura de clarificación no difirió de la mezcla original. Se añadieron luego sucesivamente 0.2 y 0.3 ml de agua y recién con 0.3 hubo un salto en la temperatura de clarificación a -6.9°C de modo que puede tomarse como concentración sensible para este sistema, el aumento del contenido de agua en el alcohol original en 1.5% en volumen.

Ensayos con exano.

La mezcla de exano-alcohol (20ml de ambos) sin agregado de agua, no dió turbidez a - 10 °C. Tampoco se obtuvo con el sistema

exano 40 ml
alcohol 20 ml
agua n ml

Variando n de 0.25 a 0.75 ml.

En cambio el sistema Alcohol 20 ml
exano 40 ml
H₂O 1.0 ml

dió turbidez y punto de clarificación a 11°C o sea que la sensibilidad de este sistema corresponde a un aumento de 5 % en volumen de agua respecto al alcohol original.

Conclusión: De los ensayos realizados se deduce que el solvente no miscible con agua que con mas facilidad dá turbidez en el sistema en ensayo, es el benceno. Se preparó un stock de benceno con Cl₂Ca para evitar su hidratación.

5) CONSTRUCCION DE CURVAS

Se puede trabajar a distintas temperaturas, vale decir, construir gráficos empíricos de temperaturas de enturbiamiento o clarificación (prácticamente las mismas) en función del agua agregada; o bien construir isotermas a 20, 25, 30 °C. etc., colocando en ordenadas volumen de agua agregada y en abscisas, cantidad de agua contenida en el solvente (a determinar).

En el primer caso, a la solución alcohol-agua, obtenida por agregado de cantidades conocidas de agua al alcohol absoluto se le hecha un tercer disolvente no miscible con el sistema alcohol-agua y se determina la temperatura de enturbiamiento o bien la temperatura de clarificación T_c . Mediante el gráfico se lee en ordenadas el contenido de agua.

En el segundo caso, para cada sistema alcohol-agua-solvente no miscible a temperatura determinada, hay un volumen mínimo de agua que agregado produce turbidez. De modo que para cada isoterma se lee en ordenada, volumen de agua agregado, obteniéndose en abscisa la cantidad de agua contenida en el extracto alcoholico. Este es un método sumamente usado para determinar contenido de agua en acetótrópicos obtenidos en la industria del alcohol: benceno-alcohol-agua, xilol-alcohol-agua, etc.

Ormand y Craven han realizado mediante este método numerosas determinaciones (8 Solubilidad de compuestos orgánicos, Seidell, Vol. 2 Pag. 138)

En esta tesis se ha usado el primer método manteniendo fijas en el sistema las cantidades de alcohol absoluto y solventes no miscibles y variando las cantidades de agua.

Las curvas fueron construidas del siguiente modo: al alcohol absoluto se le agrega desde una bureta controlada de 1 ml, graduada al 0.01 ml, cantidades progresivas de agua (de 0.25 ml en 0.25 ml). Para concentración mayor de agua se utilizó bureta de 10 ml graduada en 0.02 ml.

A la mezcla de alcohol-agua se le agrega el solvente no miscible y se determina T_c . Las cantidades en que se agregan los componentes

del sistema varían para cada mezcla y dependen en particular del solvente no miscible.

Curva correspondiente al sistema Xilol-alcohol-agua.

Poseyéndose un stock de xileno de calidad homogénea, tratado con Cl_2Ca , se comenzó la determinación de puntos de la curva correspondiente a este sistema

Alcohol 20 ml
 xilol 40 ml
 agua n ml

tiene la ventaja de dar turbidez a temperaturas algo mayores que los demás solventes.

Se ensayó con el alcohol absoluto comercial y con el destilado obtenido según se explicó anteriormente. Como la diferencia de contenido de agua entre ellos es sólo 0.04 % en volumen, los puntos obtenidos pueden considerarse como duplicados.

Se comenzó con el límite de sensibilidad encontrado en los ensayos de solventes no miscibles.

n (ml de H_2O)		Temperaturas de clarificación	
Valor tomado	Volumen corregido	Alcohol comercial	Alcohol destilado
1.75	1.75	0°C	0°C
2.00	1.99	13.6°C	13.8°C
2.25	2.25	25.25°C	25.75°C
2.50	2.49	35.73°C	36.03°C
2.75	2.75	41.32°C	41.22°C
3.00	2.99	53.99°C	54.19°C
3.25	3.24	62.38°C	62.38°C
3.50	3.49	73.35°C	73.85°C
3.75	3.74	Hirvió sin aclarar	

Esta escala de valores corresponde al gráfico Nº 1

Nota: Las temperaturas de clarificación están corregidas de acuerdo a la escala de temperaturas anotadas anteriormente para el termómetro Nº 6

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 53

Ancho: 33

Descripción: Gráfico n°1

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Curva correspondiente al sistema Benceno-alcohol-agua.

Las proporciones en que se usaron los productos arriba citados son

Alcohol 20ml

benceno 40 "

agua n "

Es el sistema mas sensible y se tomó como punto inicial el obtenido para n : 0 ml.

n (ml de agua)		Temperaturas de clarificación °C	
Volumen	Volumen corregido	Alcohol comercial	Alcohol destilado
0.5	0.476	- 2.9	- 2.9
0.6	0.572	- 2.7	- 2.7
0.7	0.665	- 2.5	- 2.5
0.8	0.760	- 2.3	- 2.3
0.9	0.855	- 2.2	- 2.2
1.0	0.953	- 2.1	- 2.1
1.4	1.334	- 1.6	- 1.5
2.0	1.906	- 0.9	- 0.9
2.5	2.383	- 0.8	- 0.8
2.75	2.621	- 0.7	- 0.7
2.80	2.668	- 0.2	- 0.2
2.85	2.716	1.4	1.4
2.90	2.764	3.3	3.3
2.95	2.811	5.1	5.1
3.25	3.097	13.77	13.77
3.50	3.335	23.45	23.45
3.75	3.574	30.34	30.54
4.00	3.812	38.22	38.11
4.25	4.050	46.81	46.81
4.50	4.288	55.79	55.79
4.75	-	Hierva sin aclarar a 65.4 ° C	

Esta escala de valores corresponde al gráfico nº 2

Nota: Como se puede observar para los valores de n; 2.75 ml hasta n ; 2.90 ml los agregados de agua se hicieron de 0.05 ml en 0.05 ml ya que la curva en esta zona requería mayor número de puntos.

Una vez obtenidos los puntos de esta curva se realizaron ensayos con sales. En primer lugar se tomaron 10 gr. de SO_4K_2 secado a peso constante, a los cuales se les agregó 3.81 ml de H_2O . Se agregó a la sal húmeda 40 ml de alcohol absoluto y se le hizo hervir en un erlenmeyer de 125ml provisto de tapón atravesado por un tubo de vidrio de 1.5 m que hace las veces de refrigerante. A los 10 ' de ebullición se sacó y se colocó a enfriar hasta 18 °C.

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 33

Ancho: 53

Descripción: Gráfico n°2

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Del líquido sobrenadante se pipetearon 20 ml; en el tubo de determinación de temperatura de clarificación se hizo el ensayo, obteniéndose un punto de congelación que, según los valores de la tabla benceno-alcohol-agua, daría un contenido de agua de 1.906 ml.

Como esta pareciera haberse obtenido un excelente resultado pero se debe tener en cuenta que la curva anterior se hizo agregando a 20 ml alcohol cantidades crecientes de agua; por lo tanto en ella no se produjeron modificaciones de volumen por contracción. En cambio para la determinación con la sal, se tomaron 20 ml de una solución alcohólica en la que ya había tenido lugar la contracción de volumen. Es necesario pues hacer las correcciones de volumen.

Cálculo: Temperatura leída: - 0.9 °C
V agua-curva: 1.906 ml
V agua agregada a los 40 ml alcohol: 3.812 ml
T en °C de la muestra al pipetear: 18 °C

La densidad del agua a 18 °C es 0.9986. De modo que siendo, de acuerdo a la curva, el volumen de 1.906, el peso del agua es: $0.9986 \times 1.906 = 1.903$ gr.

O sea que en los 20 ml de solución pipeteada hay 1.903 gr de agua. Ahora bien, para ese punto de la curva habíamos puesto 20 ml de alcohol absoluto cuya densidad a 18 °C es:

0.79358 (E alc. abs.) + 0.00102 (correc. por temp.) = 0.79461
y su peso será $20 \times 0.79461 = 15.892$ gr.

El peso de la solución es: $15.892 + 1.903 = 17.795$ gr.; contiene 15.892 gr. de alcohol o sea que en 100 gr de solución habrá 89.31 % de alcohol en peso.

Cálculo de su densidad: 89 % ----- 0.82523
90 % ----- 0.82260

----- 0.00263
 $0.11 \times 0.00263 = 0.00029$
Después $0.82523 - 0.00029 = 0.82494$

Peso de los 20 ml pipeteados:

$$20 \times 0.82442 = 16.4884 \text{ gr.}$$

$$100 - 89.31 = 10.69$$

$$100 \text{ gr. sol.} \text{ ----- } 10.69 \text{ gr. agua}$$

$$16.4884 \text{ ----- } x = 1.763$$

$$16.488 - 1.763 = 14.725$$

Cálculo en los 40 ml pipeteados

$$40 \times 0.79491 = 31.79 \text{ gr.}$$

$$14.725 \text{ alc.} \text{ ----- } 1.763$$

$$31.796 \text{ ----- } x = 3.807 \text{ ml}$$

Volumen agua agregado

Volumen agua

Con un cálculo semejante pueden usarse ambas curvas (de benceno y xilol) presentando la ventaja que puede utilizarse cualquier cantidad de muestra y tratarla con cualquier cantidad de alcohol. Esto es útil en caso de sales con porcentaje pequeño de humedad ya que se tomaría una cantidad apreciable de alcohol, supongamos 50 gr. con 80 ml de alcohol. Luego se pipeteaban 20 ml del líquido sobrenadante. Se haría la determinación de T_0 y el cálculo como en el caso anterior.

Obtención de nuevas curvas teniendo en cuenta la variación del volumen por contracción:

Curva correspondiente al sistema xilol-alcohol-agua.

Se coloca en erlenmeyer seco 40 ml de alcohol al cual se van agregando desde una bureta de 10 ml controlada, cantidades crecientes de agua, en este caso, desde 3.0 ml hasta 7.0 ml de agua.

Se homogeneiza el líquido por agitación y se pipetean 20 ml de la solución tomando la temperatura de la misma.

En el tubo de determinación de T_0 se colocan los 20 ml de solución alcohol-agua y se agregan 40 ml de xilol. Se mezclan con el agitador y se determina T_0 .

Para la construcción de la curva se tiene en cuenta que sólo se han pipeteado 20 ml de la solución alcohólica de modo que se deben calcular los ml de agua contenidos en los 20 ml de solución teniendo en cuenta la variación de volumen por contracción. Se calcula del siguiente modo:

Si a 40 ml de alcohol absoluto de densidad 0.79453 (de acuerdo a la temperatura a que se pipeteó la solución) se agregan 6.795 ml de agua, el peso de la solución total será:

$$\begin{aligned} 6.795 \times 0.9988 &= 6.787 \text{ gr.} \\ 40 \times 0.79453 &= \underline{31.781} \text{ "} \\ &38.568 \text{ "} \end{aligned}$$

En 38.568 gr de solución hay 31.781 gr de alcohol luego en 100 gr habrá 82.40 %. O sea que la solución obtenida tiene en peso 82.40 % de alcohol y su densidad según las tablas será 0.84211. El volumen real de la solución es: $38.568 \div 0.84211 = 45.80 \text{ ml.}$

En 45.80 ml de solución hay 6.795 ml de agua luego en los 20 ml pipeteados hay 2.967 ml.

La siguiente tabla (3) contiene, volúmenes de agua en los 20 ml de solución pipeteados en cada caso y temperaturas de clarificación obtenidas.

Volumen de agua (ml)	T ₀ en °C
1.403	- 8.0
1.515	- 1.5
1.625	4.49
1.734	9.57
1.840	17.26
1.950	21.65
2.048	26.15
2.153	32.34
2.254	38.63
2.361	43.41
2.455	48.49
2.556	52.89
2.652	57.78
2.756	62.37
2.835	68.16
2.942	74.25

Esta escala de valores corresponde al gráfico N° 3

De la misma manera se construyó la curva correspondiente al sistema:

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: None

Alto: 33

Ancho: 53

Descripción: Gráfico n°3

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

POLYMA

- 27 -

Benceno 40 ml

Alcohol 30 ml

Agua 1 ml

A los 30 ml de alcohol orgánico se les fue agregando la sustancia igual hasta el 2.18 ml.

Valores obtenidos:

ml	g
0.250	3.15
0.300	3.0
0.400	2.800
0.500	2.80
0.600	2.80
0.800	2.80
1.000	2.80
1.200	2.80
1.250	2.80
1.300	2.80
1.500	2.80
1.600	2.80
1.800	2.80
1.900	2.80
2.000	2.80
2.100	2.80
2.150	2.80
2.180	2.80
2.200	2.80
2.300	2.80
2.400	2.80
2.500	2.80
2.600	2.80
2.700	2.80
2.800	2.80
2.900	2.80
3.000	2.80
3.100	2.80
3.200	2.80
3.300	2.80
3.400	2.80
3.500	2.80
3.600	2.80
3.700	2.80
3.800	2.80
3.900	2.80
4.000	2.80
4.100	2.80
4.200	2.80
4.300	2.80
4.400	2.80
4.500	2.80
4.600	2.80
4.700	2.80
4.800	2.80
4.900	2.80
5.000	2.80
5.100	2.80
5.200	2.80
5.300	2.80
5.400	2.80
5.500	2.80
5.600	2.80
5.700	2.80
5.800	2.80
5.900	2.80
6.000	2.80
6.100	2.80
6.200	2.80
6.300	2.80
6.400	2.80
6.500	2.80
6.600	2.80
6.700	2.80
6.800	2.80
6.900	2.80
7.000	2.80
7.100	2.80
7.200	2.80
7.300	2.80
7.400	2.80
7.500	2.80
7.600	2.80
7.700	2.80
7.800	2.80
7.900	2.80
8.000	2.80
8.100	2.80
8.200	2.80
8.300	2.80
8.400	2.80
8.500	2.80
8.600	2.80
8.700	2.80
8.800	2.80
8.900	2.80
9.000	2.80
9.100	2.80
9.200	2.80
9.300	2.80
9.400	2.80
9.500	2.80
9.600	2.80
9.700	2.80
9.800	2.80
9.900	2.80
10.000	2.80

Lleve a 61.27 00 sin aclarar

Para efectos de control de calidad de gránulos de 4

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 33

Ancho: 53

Descripción: Gráfico n°4

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

6) SALIS ENSAYADAS

Se tomaron diversas sales (secadas a peso constante) en el caso de sales anhidras-) y sin previo secado en el caso de sales con agua de cristalización. A un peso determinado de sal, condicionado por su contenido de agua de cristalización para las sales que la poseen, se les agregó, en erlenmeyer de 125 ml, cantidades variables de agua; luego, 40 ml de alcohol absoluto (reproduciendo las condiciones de las dos últimas curvas) se llevó a ebullición, tapando con tapón provisto de tubo de reflujo. A los 10 ' de ebullición se colocó el erlenmeyer en baño de agua fría, enfriando la mezcla a alrededor de 15 °C.

Hay casos de sales que se mantienen en suspensión en el líquido sobrenadante, en esas condiciones se hace necesario pasar el líquido algo decantado a través de placa de vidrio filtrante, seca, antes de la determinación.

Se presentaron casos de sales bastante solubles en el alcohol disuélido resultante (por Ej algunos nitratos) que luego precipitan por el agregado del componente parcialmente miscible con el agua (xilol benceno). Esto dificulta la determinación de T_c .

En el caso de sales con agua de cristalización (salvo algunas excepciones) se obtiene la extracción del agua con el alcohol, en caliente pero al enfriar para pipetear, el agua vuelve a recombinarse total o parcialmente con la sal anhidra.

Resultados obtenidos:

ClNa: A 10 gr de sal seca se les agregó 0.999 ml de agua. Se realizó la experiencia explicada anteriormente y se determinó T_c con el sistema benceno-alcohol-agua. Se obtuvo $T_c = 2.8$. En el gráfico 4) corresponde a 0.953 ml de agua contenidos en los 40 ml de alcohol iniciales o sea una diferencia de - 0.046 ml

10 gr de sal seca se trataron con 3.998 ml de agua. Se repitió la experiencia y se determinó T_c con el sistema xilol-alcohol-agua. $T_c =$

38.44 °C que corresponde en el gráfico 3 a un contenido de agua de 5.68 ml. o sea una diferencia de + 0.592 ml.

LiK: 10 gr de sal seca se trataron con 2.997 ml de agua. Se repitió la experiencia y se determinó Tc con el sistema alcohol-agua-benceno. Tc obtenido -1.2 corresponde en el gráfico 4) a un contenido de agua de 3.197 ml o sea una diferencia de + 0.2 ml.

10 gr de sal seca se trataron con 4.996 ml de agua. Se hizo la extracción y se determinó Tc. con el sistema alcohol-agua-xilol.

Tc. obtenido: 51.89 corresponde en el gráfico 3) a un contenido de agua de 5.68 o sea una diferencia de + 0.68 ml

NO₃K: 10 gr de sal seca se trataron con 0.953 ml de agua. Se hizo la extracción con alcohol absoluto y luego la determinación de Tc en el sistema alcohol-agua-benceno.

Tc obtenido: - 2.5 correspondiente a un volumen de agua de 4.003 ml en los 40 ml de alcohol iniciales de 0.950 ml o sea una diferencia de - 0.003 ml.

10 gr de sal seca se trataron con 3.497 ml de agua. Se repitió la experiencia anterior determinando el Tc del sistema alcohol-agua-benceno. Tc obtenido: - 1.90 que corresponde en el gráfico 4) a un volumen de agua de 3.6 ml o sea una diferencia de + 0.103 ml.

10 gr de sal seca se trataron con 3.997 ml de agua. Se repitió la experiencia anterior determinando el Tc del sistema alcohol-agua-xilol. Tc obtenido: 51.89 que corresponde en el gráfico 3) a un volumen de agua de 5.68 ml o sea una diferencia de mas 0.68 ml.

NO₃Na: 10 gr de sal seca se trataron con 1.999 ml de agua. Se extrajo ésta con 40 ml de alcohol absoluto y se determinó sobre 20 °C la temperatura de clarificación con el sistema alcohol-agua-benceno. Tc: -1.900 correspondiente en la curva 4) a un volumen de 2.2 ml en los 40 ml de alcohol o sea una dif. de mas 0.201 ml.

NO₃Ag: 5 gr de sal seca se trataron con 1.906 ml de agua. Se procedió como en casos anteriores para el sistema alcohol agua benceno. T_c = - 2.0 °C correspondiente en la curva 4) a 1.8 ml o sea una dif. de - 0.106 ml.

(NO₃)₂Pb: 5 gr de sal seca se trataron con 3.497 ml de agua. La determinación de T_c con el sistema alcohol-agua-xilol dió - 1.3 °C correspondiente en los 40 ml de alcohol original, a 3.265 ml de agua o sea una dif. de - 0.232 ml.

(PO₄)Na₂P: A 10 gr de sal seca se agregaron 2.86 ml de agua. Se determinó T_c con el sistema alcohol-agua-benceno obteniéndose - 1.5°C que corresponde a un volumen de agua de 2.8 ml en la curva 4) o sea una diferencia de - 0.06 ml.

A 10 gr de sal seca se agregaron 3.997 ml de agua. Se determinó T_c para el sistema alcohol-agua-xilol obteniéndose 25.5 °C correspondiente a un volumen de 4.464 ml de agua en la curva 3) o sea una dif. de 0.467 ml.

(PO₄)NH₄.H₂: A 10 gr de sal seca se agregaron 2.86 ml de agua. Se determinó T_c = - 1.5 para el sistema alcohol-aguabenceno. En la curva 4 corresponde a 2.8 ml de agua o sea una diferencia de - 0.06 ml.

La misma sal con 3.497 ml de agua dió para el sistema alcohol-agua-xilol 7°C que corresponde en la curva 3) a 3.62 ml de agua o sea una dif. de 0.123 ml

(PO₄)KH₂: 10 gr de sal seca se trataron con 3.997 ml de agua. Se determinó T_c para el sistema alcohol agua xilol obteniéndose 20.6°C. corresponde a un volumen de agua de 4.187 ml en los 40 ml en la curva 3) o sea una dif de 0.190 ml.

CO₃Na₂: 10 gr de sal seca se trataron con 3.335 ml de agua. Se determinó T_c en el sistema alcohol agua benceno obteniéndose - 1.4°C correspondientes en la curva 4) a 2.97 ml. Dif.- 0.365 ml.

CaCl₂·2H₂O: 10 gr de sal seca se trataron con 3.497 ml de agua de minándose Tc para el sistema alcohol-agua-benceno. Se obtuvo 26.3°C que en la curva 4) corresponden a 3.5 ml o sea una dif. de 0.002 ml.

La misma sal con 4.197 ml de agua se ensayó para el sistema alcohol-agua-xilol obteniéndose Tc.: 26.3 °C que en la curva 5) corresponden a 4.260 ml o sea una diferencia de 0.063 ml.

OPb; 5 gr de sal seca se trataron con 3.498 ml de agua. Se determinó Tc para el sistema alcohol-agua-xilol obteniéndose 1.99 °C correspondientes a un volumen de agua de 3.40 ml o sea una diferencia de - 0.098 ml.

Ensayo de sales con agua de cristalización.

Cl₂Hg·6H₂O: 2 gr de sal con un contenido de agua de cristalización de 1.06 ml se ensayaron para el sistema alcohol-agua-benceno obteniéndose un Tc -2.4°C correspondiente a un volumen de agua de 1.4 ml en la curva 4) o sea una diferencia de 0.34 ml.

Cl₂Ba·2H₂O: 5 gr de sal con contenido de agua de 0.74 ml de cristalización se trataron con 40 ml de alcohol absoluto y se determinó Tc para el sistema alcohol-agua-benceno obteniéndose -2.5°C que en la curva 4) corresponde a un volumen de 0.78 ml o sea una dif. de 0.04 ml.

10 gr de la misma sal (1.47 ml de agua de cristalización) se trataron con 3.497 ml de agua. El contenido total es de 4.97 ml de H₂O. Se determinó Tc para el sistema alcohol-agua-xilol obteniéndose 22.1°C que corresponde a 4.26 ml o sea una dif. de - 0.51 ml.

SO₄Na₂·10H₂O: Esta sal, cuyo contenido total de agua es 55.86 % determinado por secado, se ensayó tomando 5 gr (o sea 2.79 ml de H₂O) extrayendo con alcohol absoluto y determinando Tc para el sistema alcohol-agua-benceno. Se obtuvo -1.4°C que corresponden en la curva 4) a 2.8 ml o sea una diferencia de 0.01 ml.

SO₄Mg·7H₂O: 5 Gr de sal conteniendo 2.6 ml de agua de cristalización se extrajeron con alcohol absoluto y se hizo la determinación de

Tc para el sistema alcohol-agua-benceno se obtuvo -2.9°C comprobándose que corresponde a 0.78 ml en la curva 4) o sea que la deshidratación fué sólo parcial.

$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2.9\text{H}_2\text{O}$: 10 gr de sal con un contenido de 2.88 ml de agua se ensayaron para el sistema alcohol-agua-benceno obteniéndose T_c -1.5 que en la curva 4) corresponden a 2.8 ml en los 40 ml de alcohol iniciales o sea una diferencia de -0.08 ml .

$(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2.18\text{H}_2\text{O}$: 10 gr de sal con un contenido de 4.86 ml de agua de cristalización se ensayaron para el sistema alcohol-agua-benceno obteniéndose T_c : -3.0°C que corresponden en la curva 4) a un contenido de agua de 0.76 ml , en los 40 ml de alcohol original. También en este caso la deshidratación fué parcial.

La misma cantidad de sal pero con agregado de 1.75 ml de agua de ensayó para el sistema alcohol-agua-xilol obteniéndose T_c : 23.4°C que en la curva 3) corresponde a un volumen de agua de 4.1 ml o sea una diferencia con el contenido total de 2.51 ml .

$\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$: 20 gr de sal conteniendo 7.2 ml de agua de cristalización se ensayaron para el sistema alcohol-agua-benceno obteniéndose T_c -0.7 que en la curva 4) corresponde a 2.85 ml de agua. La deshidratación, que en caliente es total ya que la sal pasa a sulfato de cobre anhidro blanco, al enfriarse es solo parcial pues el sulfato de cobre retoma el agua del alcohol coloreándose de azul.

La misma sal pero con el agregado de 0.4 ml de agua se ensayó para el sistema alcohol-agua-xilol obteniéndose T_c . 13.5°C que en la curva 3) corresponde a un volumen de 3.9 ml o sea que también en este caso la deshidratación fué parcial.

$(\text{NO}_3)_2\text{Ca}.4\text{H}_2\text{O}$: 5 gr de muestra con un contenido de agua de cristalización de 2.07 ml a los que se agregó 3.997 ml de agua, se ensayaron para el sistema alcohol-agua-xilol obteniéndose T_c 19.5°C que en la curva 3) corresponde a un contenido de agua en los 40 ml de 3.86 ml .

Parece ser que el agua de cristalización no fué extraída.

$\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: se ensayó el sistema alcohol-agua-benceno para 3 gr de sal o sea un contenido de agua de cristalización de 1.8 ml. Se obtuvo T_c : - 1.1 °C que en la curva 4) corresponden a 3.5 ml de agua para los 40 ml de alcohol original o sea un exceso de 1.8 ml.

Otros 3 gr de sal se ensayaron para el sistema alcohol-agua-xilol; T_c : 5.8°C que en la curva 3) corresponde a 3.06 ml. Parece ser que la sal contiene además del agua de cristalización un alto porcentaje de humedad.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 5 gr de sal con un contenido de 3.34 ml de agua se ensayaron para el sistema alcohol-agua-benceno obteniéndose T_c : -3.9°C que corresponden a un volumen de 0.76 ml de agua; La deshidratación fué sólo parcial.

7) RESUMEN Y CONCLUSIONES

Sal Ensayada	H ₂ O	Conten. To(G3)°C	mlH ₂ O	Dif. ml	To(G4)°C	mlH ₂ O	dif. ml
Cl Na	0.999				- 2.8	0.953	-0.046
Cl Na	3.998	28.44	4.59	0.592			
Cl K	2.997				- 1.2	3.192	0.2
Cl K	4.996	51.89	5.68	0.68			
SO ₄ K ₂	0.953				- 2.8	0.950	-0.003
SO ₄ K ₂	3.497				- 1.0	3.6	0.103
SO ₄ K ₂	3.997	21.0	4.207	0.21			
NO ₃ Na	1.999				- 1.9	2.2	0.201
NO ₃ Ag	1.906				- 2.0	1.8	-0.106
(NO ₃) ₂ Pb	3.497	- 1.3	3.265	-0.232			
(PO ₄)Na ₂ H	2.860				- 1.5	2.8	-0.06
(PO ₄)Na ₂ H	3.997	25.5	4.464	0.467			
(PO ₄)H ₂ .NH ₄	2.860				- 1.5	2.8	-0.06
(PO ₄)H ₂ .NH ₄	3.497	7.0	3.68	0.123			
(PO ₄)H ₂ .K	3.997	20.6	4.187	0.190			
CO ₃ Na ₂	3.335				- 1.4	2.97	-0.365
CO ₃ HNa	3.498				- 1.2	3.5	-0.002
CO ₃ HNa	4.197	26.3	4.260	0.063			
OPb	3.498	1.99	3.40	-0.098			

Sales con agua de cristalización

Cl ₂ Mg. 6H ₂ O	1.66				- 2.4	1.4	0.34
Cl ₂ Ca. 2H ₂ O	0.74				- 2.9	0.78	0.04
Cl ₂ Ca. 2H ₂ O	4.97	22.1	4.26	-0.51			
SO ₄ Na. 10H ₂ O	3.79				- 1.4	2.8	0.01
SO ₄ Mg. 7H ₂ O	2.3				- 2.9	0.78	-1.82
(SO ₄) ₂ Fe. 9H ₂ O	2.83				- 1.5	2.80	-0.08
(SO ₄) ₂ Fe. 12H ₂ O	4.36				- 3.0	0.76	-4.1
(SO ₄) ₂ Al. 6H ₂ O	6.61	23.4	4.1	-2.51			
SO ₄ Ca. 2H ₂ O	7.2				- 0.7	2.85	-4.35
SO ₄ Ca. 2H ₂ O	7.6	13.5	3.9	-3.7			
(SO ₄) ₂ Ca. 4H ₂ O	5.97	19.5	3.86	-2.21			
(SO ₄) ₂ Ca. 12H ₂ O	1.1				- 1.1	3.6	1.8
(SO ₄) ₂ Ca. 12H ₂ O	1.8	5.8	3.56	1.76			
SO ₄ Ca. 10H ₂ O	3.54				- 3.0	0.76	-2.78

En la tabla anterior se anotaron las diferencias por exceso sin signo y las diferencias por defecto con signo negativo.

CONCLUSIONES

El método es aplicable, en general, a sales anhidras. Como condiciones se pueden señalar:

- 1) Que la sal no sea mas ávida de agua que el alcohol absoluto.
- 2) Que no sea apreciablemente soluble en alcohol, ya que su precipitación posterior con el agregado al sistema del componente parcialmente miscible con agua, dificulta la observación del punto de clarificación.

3) que el contenido de agua en la cantidad de sal ensayada sea igual o mayor que el límite apreciado por el sistema usado. En caso de sales con poca humedad se debe tomar una cantidad grande de sal, Tratar con la cantidad necesaria de alcohol absoluto y mediante los gráficos 1 y 2, haciendo las correcciones ya explicadas de variación de volumen por contracción, determinar T_c y el contenido de agua.

De los ensayos realizados se puede observar que el sistema alcohol-agua-benceno dá resultados mas próximos a los reales que el sistema alcohol-agua-xilol, siendo tambien mas nítido el punto de clarificación.

Sales con agua de cristalización: En terminos generales el método no resulta aplicable.

De los 14 ensayos realizados 7 son francamente negativos por deficiencia en la extracción. Esta es en muchos casos completa en caliente pero por enfriamiento la sal retoma su agua de cristalización. Tambien en este caso interviene la mayor o menor avidez por el agua que presente el producto deshidratado.

W. J. J. Clara de Jansen

BIBLIOGRAFIA

- 1) Angewante Chemi 1932 T 45 N° 14 Pag 266 Abril 2
- 2) Journal Of American Chemical Society 2 48 - 1926 Pag 1929
- 3) Industrial and Engeneering Chemistry 16-380-5 1924
- 4) Industrial and Engeneering Chemistry Analytical Edition V 10 Pag 517
518 1938.
- 5) Zeitung Angewante Chemie 1927 T 40 N° 36 p. 1011 Sept 30
- 6) Angewante Chemie 1932 T 45 n° 14 Pag 266-7 Abril 2
- 7) Chemical Apparatus 1929 T 16 N° 13-14 pag 137-9 y 151-3 Julio 10 y 25
- 8) Solubilidad de comp.Org.Seidell V2 Pag.1938
- 9) Jurnal of The Chemical Society 1936 Pl33 De Salas, Ingold, Wilson
- 10) Boletin de Informaciones Petroleras Abril de 1944 N° 236
- 11) Chemical Abstract 1935-43
- 12) Tables annuelles de Constantes Numeriques
- 13) Manual de Constantes Fisicas y Quimicas de Honigman
- 14) Chemical Year Book
