

Tesis de Posgrado

Determinación de la composición analítica de los productos industriales resultantes de la cloración de mezclas de ácido acético y anhídrido acético

Saggese, Oscar Héctor

1959

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

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

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

Cita tipo APA:

Saggese, Oscar Héctor. (1959). Determinación de la composición analítica de los productos industriales resultantes de la cloración de mezclas de ácido acético y anhídrido acético. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1011_Saggese.pdf

Cita tipo Chicago:

Saggese, Oscar Héctor. "Determinación de la composición analítica de los productos industriales resultantes de la cloración de mezclas de ácido acético y anhídrido acético". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1959.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1011_Saggese.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

I. 19-3

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD ~~NACIONAL~~ DE BUENOS AIRES

1011

DETERMINACION DE LA COMPOSICION ANALITICA DE LOS PRODUCTOS INDUSTRIALES RESULTANTES DE LA CLORACION DE MEZCLAS DE ACIDO ACETICO-ANHIDRIDO ACETICO

RESUMEN DE TESIS

OSCAR HECTOR SAGGESE

1959

1011

CONCRETA

El objeto del trabajo es la resolución analítica de los productos resultantes de la cloración industrial de mezclas de anhídrido acético-ácido acético, para obtener ácido monocloroacético industrial, y encontrar métodos de control rápidos del proceso.

Dicho producto contiene aproximadamente 93-94% de ácido; 2 a 3 % de ácido dicloroacético, 0 a 0,5 % de ácido tricloroacético, 0 a 1 % de ácido acético y el resto humedad.

Ninguno de los métodos analíticos existentes dosa todos los productos directamente; existen algunos que determinan tres de ellos, pero en todos los casos el contenido en ácido monocloroacético se determina por diferencia, en función de los otros.

En la Tesis presentada se hace una descripción somera de los procesos industriales existentes, para la elaboración del producto mencionado, dándosele mayor importancia al método de cloración en presencia de anhídrido acético. En este caso es fundamental determinar la cantidad de agua que es necesario agregar a la mezcla resultante, para hidrolizar el cloruro de cloroacetilo formado. El método para ello, que hemos realizado en colaboración, ha sido motivo de una publicación reciente, razón por la cual no se incluye en esta Tesis.

En el trabajo se dan también los métodos químicos y físico-químicos existentes en bibliografía para la determinación de los cuatro productos ácidos mencionados. A cada uno de ellos le hemos agregado el fundamento teórico.

Entrando en la parte experimental se debió preparar el ácido dicloroacético y además se ha establecido un esquema de análisis que permite dosar directamente los cuatro ácidos en discusión.

a) El monocloroacético se determina por reacción con exceso de ácido tioglicólico y dosando el exceso de éste por iodometría.

Para este método se verificó experimentalmente la no influencia del tiempo de ebullición, de la acidez y de la presencia del ácido dicloroacético y la influencia de la dilución. Se dan tablas de valores.

b) El ácido acético se dosa por destilación con dibutiléter como arrastrador

Res de Tesis 1011

PREFACIO

La destilación adiabática.

Se estudia el error causado por los volúmenes de destilado recogido y se fija la influencia de la cantidad de ácido acético presente.

El ácido dicloroacético se determina transformándolo en oxalato de sodio, ~~en un medio~~ alcalino y dosando este último, precipitado con acetato de calcio por permanganimetría. Se fijan la influencia de la dilución. Se propone un método en crisol de plata que ahorra tiempo de análisis y evita la presencia de sílice que afecta la filtración y valoración final. Se ensayó un método por metilenglicol que no da mayores resultados.

Para el ácido tricloroacético se propone un método fotolorimétrico, basado en la coloración que dan los compuestos triclorados en un mismo carbono, con piridina en medio alcalino. Es superior a los existentes, porque disminuye el error y simplifica técnica y aparatos, ya que evita calentamiento a reflujo y extracciones con solventes.

Se establece la influencia de los tiempos de cada operación, para lo cual se dan tablas y curvas con los resultados experimentales. Se verifica la no influencia del ácido monocloroacético y dicloroacético.

Por último se ha estudiado la posibilidad de resolución potenciométrica de mezclas de los ácidos citados.

Se trabajó en solventes no acuosos. Ello implicó una paciente tarea de preparación de los reactivos.

Dada la poca difusión del tema en el país se ha incluido una pequeña introducción teórica y se ensayaron distintas mezclas de los ácidos, aunque no fuera el objeto fundamental del trabajo.

Se hicieron alrededor de 250 valoraciones, incluyendo en la redacción, para que no resultara demasiado larga, los gráficos y tablas más interesantes.

Se emplearon como solventes metanol, isopropanol, metil-etil-cetona, metil-isobutil cetona, benceno, acetonitrilo, piridina y mezclas de ellos y como titulantes hidróxido de potasio en metanol y en isopropanol, morfolina en acetonitrilo, metóxido de potasio en benceno e hidróxido de tetrautilamonio en benceno-metanol.

FOOTNOTES

- 3 -

Es posible resolver mezclas de monocloroacético-dicloroacético en
una sola etapa, lo cual sería importante en la última etapa de la cloración.

Es posible resolver mezclas de acético-monocloroacético en pirimidina
con metóxido de potasio en benceno. Esto es importante en la primera
etapa de la cloración.

Se han las condiciones en que pueden resolverse mezclas de ácidos tricloro-
acético y acético; tricloroacético y monocloroacético; dicloroacético y
acético, etc.

El trabajo consta además de un capítulo destinado a conclusiones y una
lista de las citas bibliográficas más trascendentes.

Organic

FCENBA

TESIS PARA OPTAR

AL TITULO DE

DOCTOR EN QUÍMICA.

ORIENTACIÓN ANALÍTICA.

TESIS: 11011

La realización del presente trabajo ha sido posible merced a la gentileza de las autoridades de ATANOR S.A.M., que me han dado el permiso necesario para el uso de las instalaciones y aparatos de su Laboratorio de Análisis, como así también, facilitaron los medios materiales para efectuar el mismo.

Vaya en especial mi agradecimiento al Dr. A. HUESCA MORENO, Jefe del Departamento de Coordinación y Controles de dicha empresa, por la colaboración y los consejos prestados y el interés demostrado para lograr los objetivos de esta Tesis, como así también, para el Dr. A. RUSPINI, titular de la Cátedra de Química Analítica Cualitativa de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, que dirigió el trabajo y corrigió los borradores del mismo.

Justo resulta mencionar además, al Sr. M. SIROTTA por la eficacia y prolijidad demostradas en la impresión de la Tesis y en la confección de todos los gráficos de las experiencias realizadas.

INDICE

	pág.
I - INTRODUCCION	1
II - CLORACION INDUSTRIAL DE ACIDO ACETICO	2-6
Cloración de acético con tricloruro de fósforo	3
Cloración de acético con azufre	3
Cloración de mezclas de acético-anhidrido acético	4
III - RESEÑA DE LOS METODOS ANALITICOS EXISTENTES	7-19
Determinación de ácido monocloroacético	8
Determinación de ácido tricloroacético	9
Método químico para la resolución de mezclas	10
Modificación de Dalin-Haimsohn	11
Método cromatográfico	14
Método cromatográfico sobre papel	16
Método polarográfico	16
Método espectrográfico	19
IV - ESTUDIO EXPERIMENTAL DE METODOS ANALITICOS PARA LA RESOLUCION DE MEZCLAS	20-41
Preparación de ácido dicloroacético	21
Determinación de ácido monocloroacético. Influencia del tiempo de ebullición, de la acidez, de la dilución y del ácido dicloroacético presente	23
Determinación de ácido acético. Influencia del arrastrador y de los volúmenes de destilado recogido	28
Determinación de ácido dicloroacético. Influencia de la dilución y de la sílice. Método del crisol de plata. Método del dietilenglicol	30
Determinación colorimétrica de ácido tricloroacético. Influencia de los reactivos, del tiempo de ebullición, de dilución y de reposo. Acción de los ácidos monocloroacético y dicloroacético	32
V - ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA POSIBILIDAD DE RESOLUCION POTENCIOMETRICA	42-94

Introducción	43
Reactivos y aparatos	46
Titulaciones con hidróxido de potasio en metanol absoluto	48
Titulaciones con hidróxido de potasio en isopropanol	51
Titulaciones con metóxido de potasio en benceno	54
Titulaciones con morfolina en acetonitrilo	73
Titulaciones con hidróxido de tetrabutilamonio en benceno-metanol	82
VI - CONCLUSIONES	95-98
VII - BIBLIOGRAFIA	99-101

INTRODUCCION

El ácido monocloroacético es un producto de gran interés industrial por su empleo como intermediario en la fabricación de diversos compuestos, entre ellos en la síntesis del índigo y de azocolorantes, en la obtención de productos farmacéuticos como veronal, ácido tioglicólico y ultimamente en la fabricación de carboximetilcelulosa y de herbicidas selectivos como el ácido 2-4 diclorofenoxiacético y 2-4-5 triclorofenoxiacético.

La mayoría de los métodos industriales para prepararlo se basan en la elaboración por cloración del ácido acético en distintas condiciones y con catalizadores diversos. Esto da origen a un producto que contiene además del ácido monocloroacético, cantidades variables de dicloroacético y también de acético, tricloroacético y eventualmente, impurezas que dependen del catalizador usado.

En el presente trabajo se considera en especial, el caso en que se efectúa la cloración de mezclas de ácido acético-anhidrido acético, lo cual no agrega ninguna sustancia extra al producto final. El objeto del mismo es la resolución analítica de dichas mezclas.

Ha sido dividido en varios capítulos.

En el primero de ellos se describen someramente los procesos industriales más comunes para la obtención de ácido monocloroacético.

En el segundo, se indican los métodos existentes para la determinación de los ácidos mencionados.

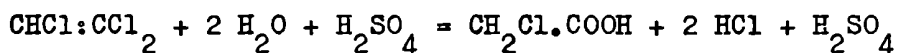
En el capítulo siguiente, puramente experimental, se establecen los métodos para la determinación directa de los cuatro ácidos en la proporción en que se hallan en el producto industrial y se fijan sus limitaciones.

Un capítulo entero se ha dedicado al estudio experimental de la titrimetría de los ácidos en solventes no acuosos obteniéndose una serie de curvas potenciométricas de las cuales se han incluido en el texto, las que ofrecen mayor interés.

**I - DESCRIPCION SOMERA DE LA CLORACION INDUSTRIAL DEL ACIDO ACETICO
PARA LA ELABORACION DEL ACIDO MONOCLOROACETICO**

Los métodos de fabricación de ácido monocloroacético son varios y la mayoría de ellos tienen como fundamento la cloración de ácido acético.

Uno solo digno de mención, escapa a esta regla general y es el que se basa en la hidrólisis del tricloroetileno, por pasaje de sus vapores a través de ácido sulfúrico de 74 %, calentado a 140°C



MÉTODOS DE CLORACION

Los catalizadores empleados son diversos y comprenden iodo, azufre, fósforo y sus haluros, anhídrido acético, etc.

a) Cloración de ácido acético utilizando tricloruro de fósforo

Se emplea ácido acético glacial y tricloruro de fósforo. La relación de carga es de 165 Kg de ácido y 5,5 Kg de catalizador.

En las operaciones subsiguientes la cantidad de catalizador necesaria es algo menor.

La cloración se inicia a razón de unos 10 Kg/h de cloro; después de una hora se aumenta a 20 Kg/h y luego se llega hasta 30 Kg/h.

El calor de reacción hace subir la temperatura hasta 100°C y esta temperatura debe mantenerse durante toda la cloración, por pasaje de agua o vapor a través de la camisa del reactor.

El sistema de condensación comprende un refrigerante a reflujo y un condensador de retorno, a salmuera. El primero evita el escape de acético y el segundo asegura la condensación del cloruro de acetilo formado. El cloruro de hidrógeno pasa a través de ellos al sistema de absorción.

Con este método pueden obtenerse rendimientos de hasta 93% sobre acético, trabajando con exceso de cloro. En estas condiciones aumenta el contenido en ácido dicloroacético del producto final, que alcanza al 7 - 8%.

b) Cloración de ácido acético con azufre

En este caso se emplean acético de 98 - 100% y azufre en la relación del 4% sobre el ácido.

El azufre puede reemplazarse por cloruro de azufre, ya que éste, que se forma durante el proceso, es el verdadero catalizador.

La cloración se efectúa a 90°C y con caudal necesario para terminarla en unas 70 horas, comenzando el pasaje de cloro a la mi tad del caudal previsto y aumentándolo lentamente después de la primera hora. Es necesario mantener un estricto control de temperatura ya que por debajo de 90°C aumenta notablemente el tiem po de cloración y por encima se favorece la formación de ácido dicloroacético.

Terminado el pasaje de cloro se hace burbujear nitrógeno para eliminar el ácido clorhídrico y el cloruro de azufre formado durante el proceso.

El ácido monocloroacético que se obtiene presenta 6 - 7 % de di cloroacético, 0,5 % de tricloroacético y algunas décimas por ciento de cloruro de azufre y azufre.

o) Cloración de mezclas de ácido acético-anhidrido acético

Las cargas contienen 70 % de ácido y 30 % de anhidrido.

El ácido acético se almacena en tanques de aluminio, de acero inoxidable o bien en depósitos emplomados y se conduce al tanque medidor, también de aluminio, por cañerías del mismo metal y usando bombas de acero inoxidable o de Wërthite.

El clorador es un reactor, vidriado o emplomado, con agitador y camisa de vapor. La tapa tiene conexiones para ácido acético, anhidrido acético, cloro, gases de escape, agua, condensado y descarga.

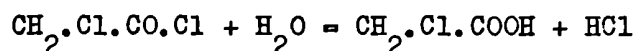
El sistema de condensación comprende un refrigerante a reflujo total, enfriado con agua y conectado en serie, con un condensador a salmuera. A su vez, éste, se encuentra en serie con una trampa a 0°C de la cual retorna el condensado al reactor. De esta ma nera se evitan escape de ácido acético y de cloruro de cloro ace tilo; el ácido clorhídrico formado pasa por todo el sistema antes de ir a absorción.

La cloración se efectúa a 80°C y tarda menos de 30 horas en completarse debiendo llegarse paulatinamente a una velocidad de pasaje de cloro de 120 - 130 Kg/h.

En este método, entre los productos de reacción se encuentra el

cloruro de cloroacetilo en concentraciones de hasta el 20%.

Al final de la cloración es necesario agregar una cantidad medida de agua para transformar dicho producto en ácido monocloroacético

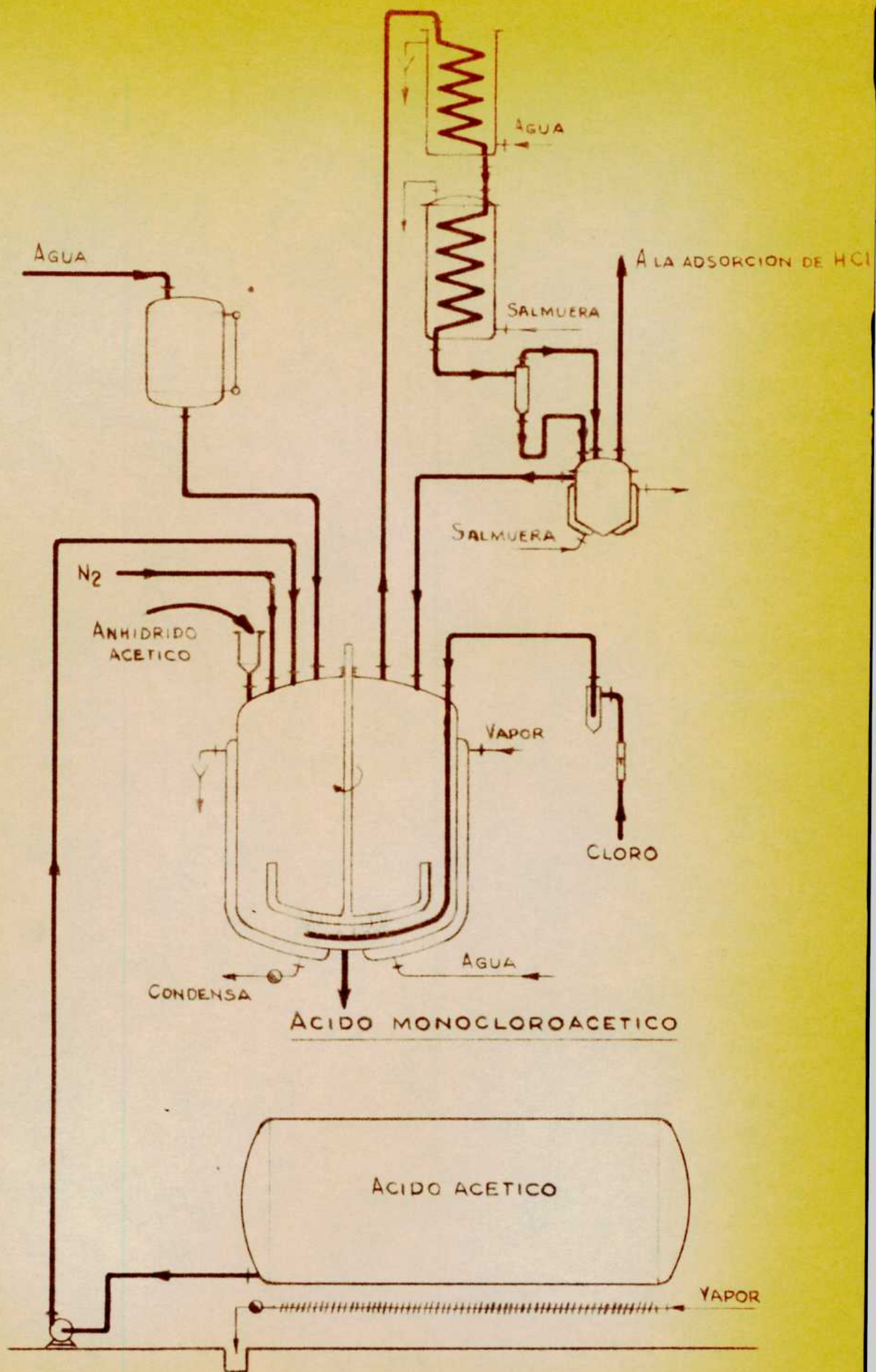


La cantidad de agua necesaria debe ser determinada con exactitud, pues un ligero exceso produce un descenso del título real del ácido. El método para ello ha sido motivo de un trabajo anterior realizado colaborando con el Dr. A. Huesca Moreno. (INDUSTRIA Y QUI-MICA Vol XIX. N° 3. Pag. 166 - 1959).

La hidrólisis se efectúa a 80°C y terminada la misma se sopla la mezcla con aire seco o nitrógeno, para eliminar el ácido clorhídrico formado.

En cualquiera de los procesos industriales descriptos si se desea obtener ácido monocloroacético de mayor pureza, debe dejarse enfriar y cristalizar en cristalizadores tubulares. Las aguas madres pueden servir para la elaboración de cloroformo.

Para obtener el ácido escamado, con fines de almacenaje o envasamiento, se lo funde y se lo pasa por un "Flaker" con cilindro de moneñ o níquel refrigerado a agua, con bandeja emplomada.



ESQUEMA ELABORACION ACIDO MONOCLOROACETICO

**II - RESEÑA DE LOS METODOS ANALÍTICOS EXISTENTES PARA LA DETERMINACION
DE ACIDOS ACETICO, MONOCOLOROACETICO, DICOLOROACETICO, TRICLDROACE-
TICO Y SUS MEZCLAS**

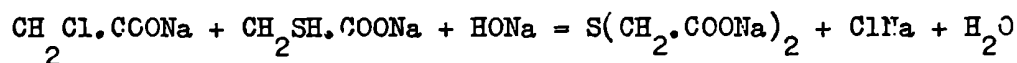
En la búsqueda bibliográfica realizada no se ha encontrado ningún método analítico que resuelva mezclas de los cuatro ácidos citados.

Hay métodos puramente químicos o métodos que emplean procedimientos físicos, para la resolución de tres ácidos, incluyendo siempre el monocloroacético que es el de mayor importancia industrial.

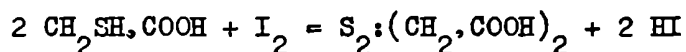
A pesar de que en dicha búsqueda se ha encontrado un método que permite el dosaje directo de monocloroacético en presencia de cloruros solubles, ninguno de los métodos químicos existentes lo dosa directamente en mezclas, sino que en todos los casos su porcentaje se halla por diferencia.

1- DETERMINACION DE ACIDO MONOCLOROACETICO. METODO DE FRENKIEJ. Y ROMBAU.

Se basa en la reacción del ácido monocloroacético como sal de sodio con tioglicolato alcalino, en presencia de álcali suficiente para neutralizar la acidez resultante en la reacción



El ácido tioglicólico posee fuerte poder reductor de manera que puede dosarse iodométricamente.



Por lo tanto adicionando un exceso medido de ácido tioglicólico a una solución alcalina de monocloroacetato de sodio y valorando el exceso de ácido por retorno con solución de iodo de normalidad conocida se puede determinar el título del ácido monocloroacético.

El método puede generalizarse para el dosaje de otros halógenos móviles en las moléculas orgánicas.

Reactivos

a) Acido tioglicólico 0,1 N. El reactivo para análisis es una solución acuosa al 80%, porque en esa zona es máxima la estabilidad del ácido. Se pipetea 7ml de reactivo y se diluyen a 1 litro con agua destilada, en matraz aforado.

b) Carbonato de Sodio Anhidro P.A.

c) Hidróxido de Sodio 36° Bé.

ch) Acido clorhídrico 22° Bé.

d) Iodo 0,1 N

e) Solución de Almidón al 5 %

Técnica

Valorar 20ml de ácido tioglicólico 0,1 N con solución de Iodo 0,1N usando almidón como indicador. Sean a los ml de iodo consumidos.

Colocar en un Erlenmeyer respetando el orden: 20ml de solución titulada de ácido tioglicólico, 0,5 g de carbonato de sodio anhidro pa. 5 ml de hidróxido de sodio 36° Bé, 20ml de monocloroacetato de sodio a analizar, conteniendo de 1 a 1,5 milimoles de sal.

Calentar a ebullición 1 minuto. Enfriar y agregar 5 ml de ácido clorhídrico 22° Bé. Se asegura que el medio esté ácido y se titula con la solución de iodo 0,1N. Sean b los ml de iodo consumidos.

El porcentaje de ácido se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{MCA \%} = \frac{(a - b) \cdot f \cdot 94,5}{100 \cdot p}$$

donde: p = peso de ácido

f = factor de normalidad de la sol. de I_2 0,1 N.

2- METODO COLORIMETRICO PARA LA DETERMINACION DE ACIDO TRICLOROACETICO DE MILLS

Este método se basa en la observación de Fujiwara y Ross, de que los compuestos del tipo $R_3.CX_3$, donde X es un halógeno, dan intensa coloración roja cuando se hierven con soda caústica en piridina.

El procedimiento fué adaptado por Cole para la determinación cuantitativa de cloroformo, aunque no permite obtener valores perfectamente reproducibles.

El hecho conocido de que la sal de sodio del ácido tricloroacético se descompone rápidamente por calentamiento, con formación de cloroformo ha permitido establecer varios métodos para el dosaje cuantitativo de dicho ácido.

Frant y Westendorp lo hicieron para su determinación en orina, con errores del orden del 5 %; Mills lo reexaminó y generalizó su aplicación, disminuyendo el error del mismo.

Reactivos

a) Hidróxido de Sodio 30 % P/V

b) Piridina Técnica

c) Sulfato de Sodio Anhidro P.A.

ch) Mezcla Alcohol-Benceno Alcalina: A 200 ml de etanol absoluto se le agregan 2 ml de hidróxido de sodio al 20% P/V y se completa a 250 ml con benceno.

Aparatos

Aparato de absorción fotoeléctrico Spekker, con filtro verde chance 091 y espesor de célula de 4 cm.

Técnica

Se pipetea los ml de muestra (en solución acuosa) necesarios para tener del orden de 5 mg de ácido tricloroacético y se colocan en un tubo de ensayo de 25 x 150 mm. Se agregan 7 ml de solución de hidróxido de sodio al 30% P/V exactamente medidos y se completa el volumen con agua destilada hasta 14 ml. Se agregan 5 ml de piridina y se le adosa al tubo, un refrigerante a reflujo. Se sumerge en baño de salmuera a ebullición (107°C) y se calienta durante 4½ minutos contados a partir del momento en que aparece el primer tinte rosado. Se separa la mezcla del baño y se deja en reposo 10 minutos, luego de lo cual se enfría a 20°C con agitación constante. Cuando ambas fases se han separado, se elimina la inferior y la capa de piridina se seca con 5 g. de sulfato de sodio anhidro p.a. 2 ml del líquido claro rojo se transfiere a un matraz aforado de 50 ml y se llevan a volumen, con la mezcla alcohol-benceno.

La intensidad de color se mide en el fotocolorímetro.

La curva de calibración se efectúa con cantidades que varían de 0 a 5 mg de ácido tricloroacético. Es imprescindible usar la misma piridina en todos los casos. Con piridina p.a. la gráfica de calibración es una curva; con la técnica resulta una recta.

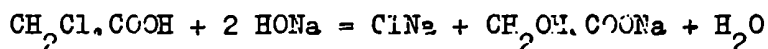
3- MEZCLAS DE ACIDOS

A- METODO QUIMICO DE J. J. A. Pocl

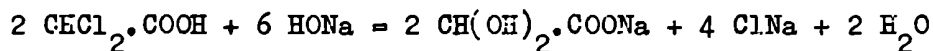
Este método propuesto en 1905 se aplica a mezclas de ácidos acético, monocloroacético y dicloroacético. Se basa en:

a) El distinto comportamiento de los cloroacéticos en medio fuertemente alcalino.

El ácido monocloroacético produce glicolato, según:



El dicloroacético produce difloxilato, que con exceso de álcali da oxalato:



El oxalato de sodio formado se precipita como sal de calcio que se valora con solución de permanganato de potasio 0,1 N en medio sulfúrico, con lo cual se conoce el porcentaje de dicloroacético.

f) La determinación del cloro total, liberado durante la hidrólisis alcalina, mediante el método Volhard.

Restando del cloro total el cloro del dicloroacético determinado según a) se conoce el cloro del monocloroacético. El método supone que no existe ácido tricloroacético.

c) La determinación de la acidez total de la muestra por titulación con álcali valorado. Restando del valor obtenido la acidez del monocloroacético y del dicloroacético, se puede calcular la cantidad de ácido acético presente

B- MODIFICACION DE DALIN Y HAIMSOHN

Sin variar el fundamento del método anterior han revisado su técnica, eliminando errores e introduciendo la determinación directa del ácido acético, con lo cual aumentan la precisión del análisis.

1- Determinación de ácido dicloroacético

Reactivos

a) Hidróxido de Sodio P.A. en lentejas.

b) Acido Clorhídrico P.A.

c) Amoníaco P.A.

ch) Amoníaco 1+9

d) Acetato de Calcio 5 % P/V

e) Acetato de Calcio 1% P/V

f) Acido Sulfúrico 1+9

g) Sulfato de Manganeso 0,2 % P/V

h) Permanganato de Potasio 0,1 N

Técnica

Pesar entre 2 y 3 gramos de muestra y pasarlos cuantitativamente a un Erlenmeyer, con la ayuda de 40 ml de agua destilada. Agregar 14 g de hidróxido de sodio. Hervir con refrigerante a reflujo, durante 1 hora. Dejar enfriar y acidificar con clorhídrico concentrado, neutralizando luego con amoníaco concentrado y agregando 3 ml en exceso.

En este punto puede filtrarse la sílice que precipita, pero en general, no es necesario. La solución o el filtrado se concentran hasta el punto de saturación usando perlas de vidrio para prevenir el "bumping". Cuando la solución está todavía caliente se agregan 11 ml de solución fresca de acetato de calcio al 5 % P/V y seguidamente 5 ml de amoníaco concentrado.

La mezcla se deja en reposo durante una hora, luego de lo cual se filtra a través de papel de porosidad media.

El frasco y el precipitado se lavan sucesivamente con 20 ml. de amoníaco 1 + 9 ; 20 ml de acetato de calcio al 1% P/V y 20 ml de agua destilada, pasando luego el papel con el precipitado al Erlenmeyer original, razón por la cual no es necesario eliminar totalmente el precipitado del mismo.

Se agregan 200 ml de ácido sulfúrico 1 + 9 y se calienta a 70°C. Se valora inmediatamente con permanganato de potasio 0,1 N, previa adición de 3 ml de sulfato de manganeso al 0,2 % P/V.

Simultáneamente se realiza un blanco del procedimiento total, con las mismas cantidades de reactivos.

La concentración de ácido dicloroacético se calcula con la siguiente fórmula:

$$D.C.A. \% = \frac{(a - b) \cdot f \cdot 1,2898}{p}$$

a = Volumen de sol. de MnO_4K 0,1 N gastado al valorar la muestra

b = Volumen de sol. de MnO_4K 0,1 N gastado al valorar el blanco

f = Factor de normalidad de la solución de MnO_4K 0,1 N

p = Peso de la muestra en g

2- Determinación de Ácido Acético

El fundamento del método consiste en la destilación del ácido acético.

co y la valoración alcalimétrica del destilado obtenido.

Como la destilación directa presenta inconvenientes, los autores en sayaron la adición de un material inerte de punto de ebullición inter medio entre el ácido acético (118°C) y el ácido monocloroacético (189°C) Usaron xileno (137-140°C); metil-n-amilcetona (150°C) y n-dibutiléter (142°C).

Para la destilación se emplea una columna de fraccionamiento de 60 cm de largo y 10 mm de diámetro interior, empaquetada con hélices de 1/16", con una relación de reflujo de 10 a 1. La técnica consiste en recoger pequeños volúmenes de destilado, que se extraen con agua, si el material inerte es insoluble y se valoran con álcali, expresando la acidez como ácido acético. Las fracciones se recogen hasta que la concentración de ácido en las mismas sea constante. Los valores de acidez acumulados se proyectan en función de los volúmenes recogidos también acumulados

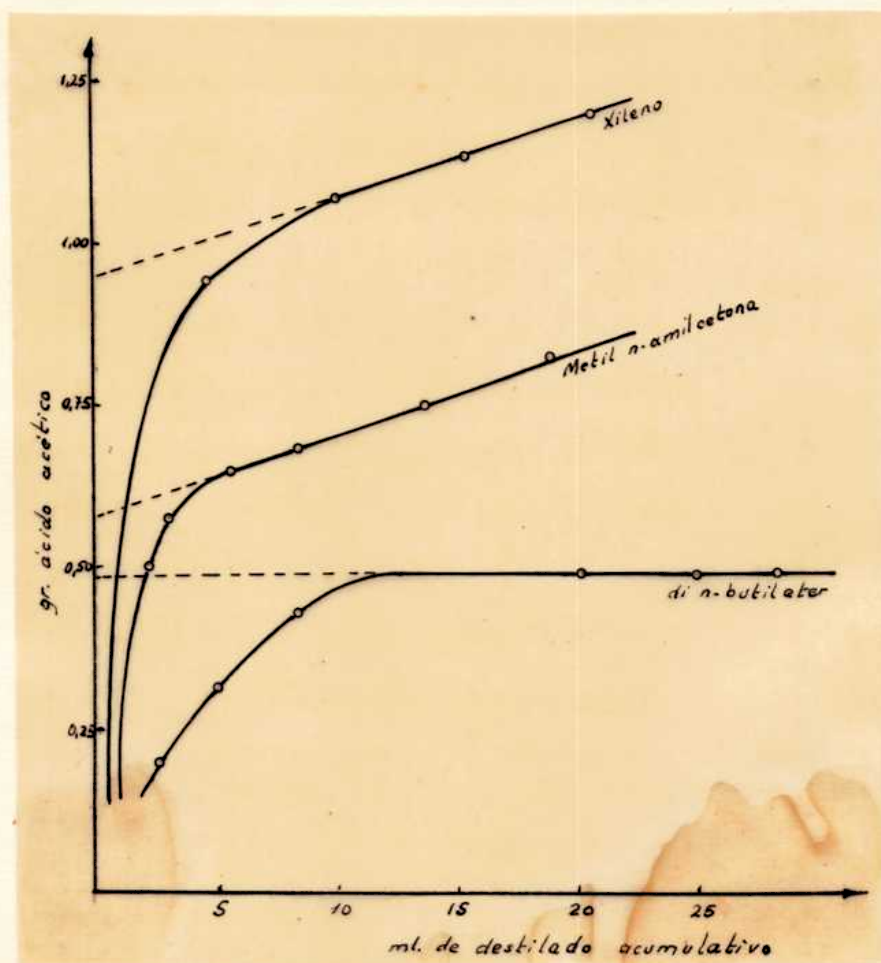


Gráfico N° 1

Los gráficos para xileno y cetona muestran que durante la destila --

ción se produce continuamente un ácido que no es acético, a velocidad constante. La concentración de acético se obtiene extrapolando la parte recta de la curva, hasta cortar al eje de abscisas.

Las relaciones utilizadas fueron 100 ml de dibutiléter para 50 g de muestra, que contienen 0,5 g de ácido acético.

3- Determinación de ácido monocloroacético

Se efectúa de la misma manera que en el método de Pool, por la determinación del cloro total al cual se le deduce el cloro del ácido dicloroacético, obtenido por el método del oxálico.

También se puede determinar mediante la acidez total a la cual se le resta la acidez correspondiente al acético y al dicloroacético.

C- METODO CROMATOGRAFICO

Ha sido aplicado a mezclas de ácidos monocloroacético, dicloroacético y acético. Los límites estudiados son, 75-100% del primero; 0-10 % del segundo y 0-20 % de acético.

La determinación se realiza en una columna de adsorción cromatográfica simple y las distintas zonas ácidas se localizan con indicador ácido-base. La separación de las zonas se efectúa cortándola mecánicamente y la determinación se completa por elución de cada una y titulación con una base valorada.

Reactivos

- a) Adsorbente: 2,5 partes en volumen de ácido silícico y una parte de "Celite" perfectamente mezclados.
- b) Benceno P.A.
- c) Solución reveladora: Eter de Petróleo que contiene 20% V/V de metilamilcetona y 2 % V/V de alcohol amílico.
- ch) Rojo Congo 1 % P/V en agua
- d) Metanol P.A.
- e) Hidróxido de Sodio 0,05 N
- f) Fenolftaleína 1 % P/V en alcohol

Aparatos

- a) Tubo de adsorción cromatográfica de 200 mm de largo por 19 mm de diámetro, empaquetado uniformemente con la mezcla adsorbente hasta llenar 120 mm de columna.

b) pHmetro.

Técnica

Se pesa un gramo de muestra con aproximación al 0,1mg y se disuelve con 100 ml de benceno en matraz aforado. 3ml de esta solución se hacen pasar a través de la columna, con ayuda de una trompa de agua. Cuando han desaparecido de la superficie, se añaden en pequeñas porciones 30ml de solución reveladora, cuidando que el principio de la columna no quede seco en ningún momento. Cuando la última porción de solución reveladora ha penetrado en la columna, se continúa la succión con la trompa durante 5-8 segundos, para secar parcialmente la columna y facilitar su extracción.

Esta se efectúa sobre un papel blanco limpio y las diversas zonas, se localizan humedeciéndola ligeramente con la solución acuosa de rojo congo.

La figura N° 2 muestra la disposición del cromatograma y las líneas de punto, el lugar por donde se debe cortar la columna, ya que el rojo congo da color con un 1 % de dicloroacético, pero requiere 5 % de ácido acético para detectarlo.

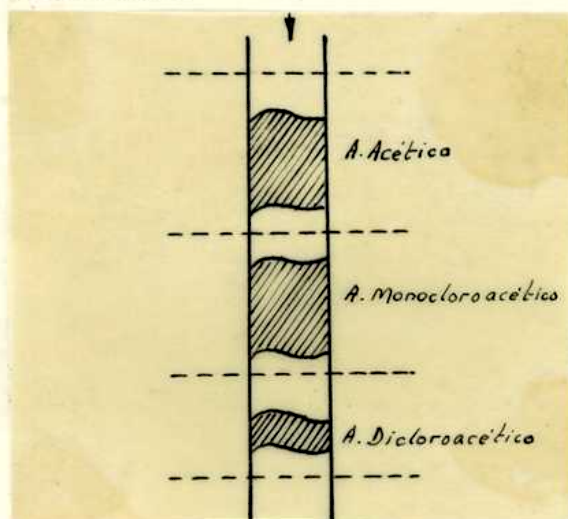


Fig. N° 2

Cada segmento de columna se coloca en una hoja de papel limpio; se desmenuza bien para facilitar la evaporación del solvente y luego de 3 minutos se llevan a la columna por separado, procediendo a la elución de cada ácido individual con 10-15 ml de metanol. Los filtrados se recogen en recipientes limpios y se diluyen con agua destilada, valorando con hipoclorito de sodio 0,05 N hasta pH 8,5. Si no se usa po -

tenciómetro puede utilizarse fenolftaleína como indicador, pero en este caso es necesario eliminar previamente el rojo congo para evitar interferencias.

Debido a que en la zona del ácido monocloroacético se retiene parte del dicloroacético, para el cálculo de los porcentajes se dan curvas de calibración, mediante las cuales, en base al porcentaje encontrado, se calcula el porcentaje real de ácido presente. (Ver gráficos 2, 3 y 4). Si la muestra no contiene ácido dicloroacético no es necesario usar la curva de calibración para el ácido monocloroacético.

D- METODO CROMATOGRAFICO SOBRE PAPEL

Se aplica a la determinación de mezclas de los cuatro ácidos, cuando se encuentran en concentraciones aproximadamente iguales.

Se basa en los distintos valores de R_f que se obtienen cuando la muestra disuelta y aplicada sobre papel, se trata con butanol amoniacal.

Reactivos

- a) Amoníaco P.A.
- b) Amoníaco 1,5 N
- c) Butanol saturado con solución amoniacal 1,5 N
- ch) Púrpura de Bromocresol 0,04 % P/V, en una solución ajustada a pH 5,0 con amoníaco que contiene 20 % V/V de formol 40 % P/V, en etanol.
- d) Papel Whatman N° 1

Técnica

Los ácidos se disuelven en agua o acetona y una muestra de 1 microlitro que contenga 40-80 gammas de cada ácido presente, se trata con un volumen igual de amoníaco concentrado y se aplica inmediatamente sobre papel. Se trata con solución de butanol amoniacal y se pulveriza con la solución de bromocresol.

Las manchas se revelan por exposición intermitente a los vapores de amoníaco concentrado. Deben tomarse las precauciones comunes para asegurar una atmósfera saturada en la cámara cromatográfica y para mantener una temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

E- METODO POLAROGRAFICO

Este método ha sido propuesto por Elving y Tang para el análisis de mezclas de ácidos tricloroacético y dicloroacético; pero, con una de-

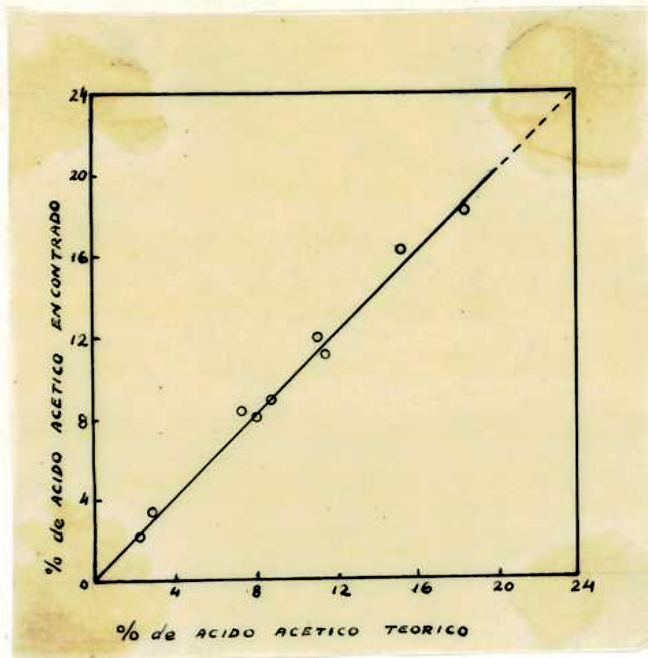


GRAFICO N°2 - Curva de calibración para la determinación cromatográfica de ácido acético

GRAFICO N°3 - Curva de calibración para la determinación cromatográfica de ácido monocloraacético

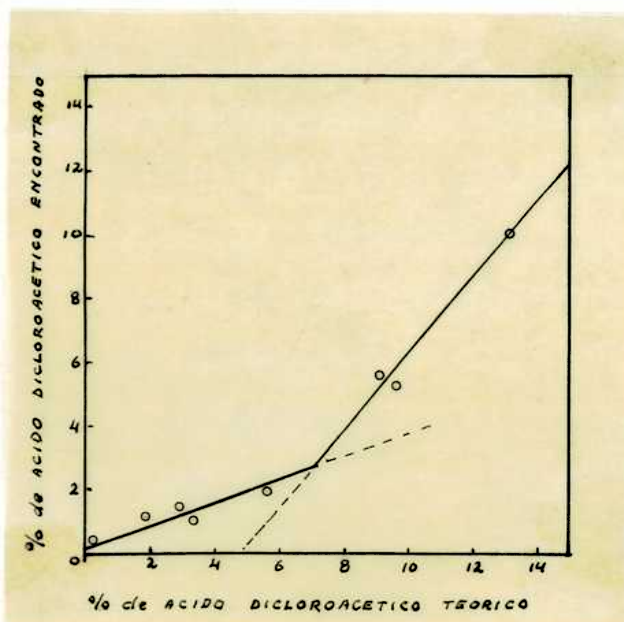
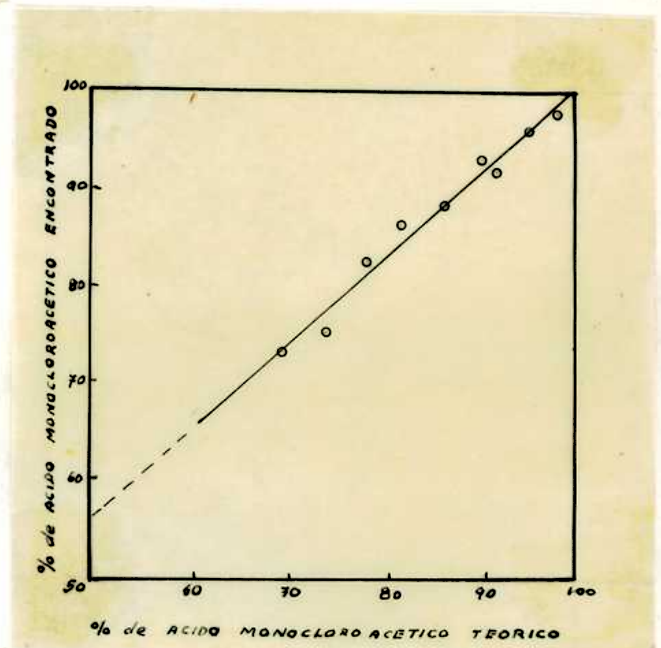


GRAFICO N°4 - Curva de calibración para la determinación cromatográfica de ácido dicloroacético

terminación adicional de acidez permite la resolución de mezclas de los tres cloroacéticos, siempre que se cumplan ciertas relaciones de concentración que se hallan lejos de las proporciones existentes en el monocloroacético industrial.

La determinación se efectúa obteniendo el polarograma de los ácidos en solución buffer de pH 8. El fundamento del método radica de que en estas condiciones, el ácido tricloroacético da dos ondas, correspondientes a las sucesivas eliminación de cloro para dar ácido dicloroacético y de éste, para dar ácido monocloroacético. El dicloroacético da una sola onda que coincide con la segunda del tricloroacético y el monocloroacético no interfiere, siempre que su concentración sea menor que 5 veces la del ácido diclorado y menor que 75 veces la del triclorado. El ácido acético tampoco interfiere.

Reactivos

- a) Cloruro de Amonio P.A.
- b) Amoníaco concentrado P.A.
- c) Solución buffer: Cloruro de amonio 1,0 M ajustado a pH 8,2 por adición de amoníaco concentrado.
- ch) Hidróxido de Sodio 1 N

Aparatos

- a) Polarógrafo Sargent Modelo XXI
- b) pHmetro de Beckman Modelo G

Técnica

Pesar una muestra que contenga de 15 a 35 mg de ácido tricloroacético y entre 1,5 y 25 mg de ácido dicloroacético. El monocloroacético no debe pasar de 50 mg si hay dicloroacético presente y de 750 mg si no lo hay.

Transferir la muestra a un matraz aforado de 100ml y agregar 50 ml de solución buffer. Ajustar cuidadosamente a pH 8,2 agregando gota a gota amoníaco concentrado. Diluir con agua destilada.

Lavar la celda y el electrodo con la solución a analizar. Electroliarla usando mercurio o calomel saturado como ánodo de referencia.

Debe conocerse, o en su defecto efectuarse, la curva electrocapilar de la solución base para corregir la obtenida con la muestra.

Se mide la corriente de difusión de las dos primeras ondas. El método tiene un error del 2 % .

Si la cantidad de ácido dicloroacético excede cuatro veces la del tricloro acético, es necesario adicionar cantidades conocidas de este último para obtener resultados aceptables. Para determinar el porcentaje de monocloroacético, sobre una fracción nueva de muestra se efectúa una acidez total con hidróxido de sodio 1 N. Restando de ella la acidez correspondiente al ácido tricloroacético y dicloroacético calculadas a partir de la determinación polarográfica se obtiene el monocloroacético presente.

F- METODO ESPECTROGRAFICO

Ha sido aplicado por Jorge y Barceló a la resolución de mezclas de los tres cloroacéticos empleando el espectro de Raman. Se basa en que el espectro de dichos ácidos presentan una serie de líneas características de cada uno de ellos.

El logaritmo de la relación de intensidades de dos de ellas, es proporcional al logaritmo de la relación de las concentraciones de los ácidos que las emiten. Concentraciones variables de un tercer ácido, no alteran, la relación de intensidades de líneas adecuadas de los otros dos. De esa manera con una determinación de acidez total es posible resolver mezclas terciarias, aceptando que no haya ningún otro ácido presente. El aparato usado es un espectrógrafo Zeiss con tres prismas y lámpara de mercurio a baja presión como fuente de excitación. Se emplea además un tubo de Raman y un calentador eléctrico, para fundir la muestra. Por este método no son apreciables cantidades de ácido menores que el 10 % del total. Para evitar que las impurezas presentes den en el espectro un fondo continuo que impida distinguir las líneas, es conveniente destilar la muestra a presión reducida, aprovechando que la vecindad de los puntos de ebullición de los cloroacéticos impide que varíe la proporción relativa de los mismos en la mezcla.

**III - ESTUDIO CRITICO EXPERIMENTAL DE METODOS ANALITICOS PARA LA RESO-
LUCION DE MEZCLAS DE ACIDOS ACETICO, MONOCLOROACETICO, DICLORO-
ACETICO Y TRICLOROACETICO**

Los métodos descritos en el capítulo precedente han sido estudiados experimentalmente y fijadas sus limitaciones.

Para los métodos químicos se han introducido modificaciones de técnica cuando se creyó necesario. Para la resolución de mezclas se han empleado para todos los casos la determinación directa de monocloroacético por el método del ácido tioglicólico, lo cual no figura citado en la bibliografía con ese fin. Por tal razón se ha hecho un estudio minucioso de ese método.

Para el caso del ácido tricloroacético se ha establecido un método colorimétrico con piridina, ajustando tiempos y concentraciones y se han hecho ensayos, para determinar su aplicabilidad en presencia de los otros ácidos halogenados.

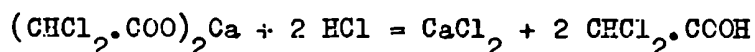
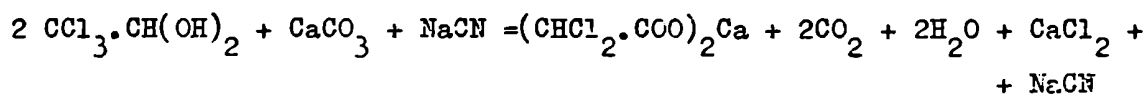
Con respecto al ácido dicloroacético se ha intentado rebajar el tiempo que requiere el método del ácido oxálico, respetando su fundamento.

También se estudió experimentalmente el método de destilación del ácido acético.

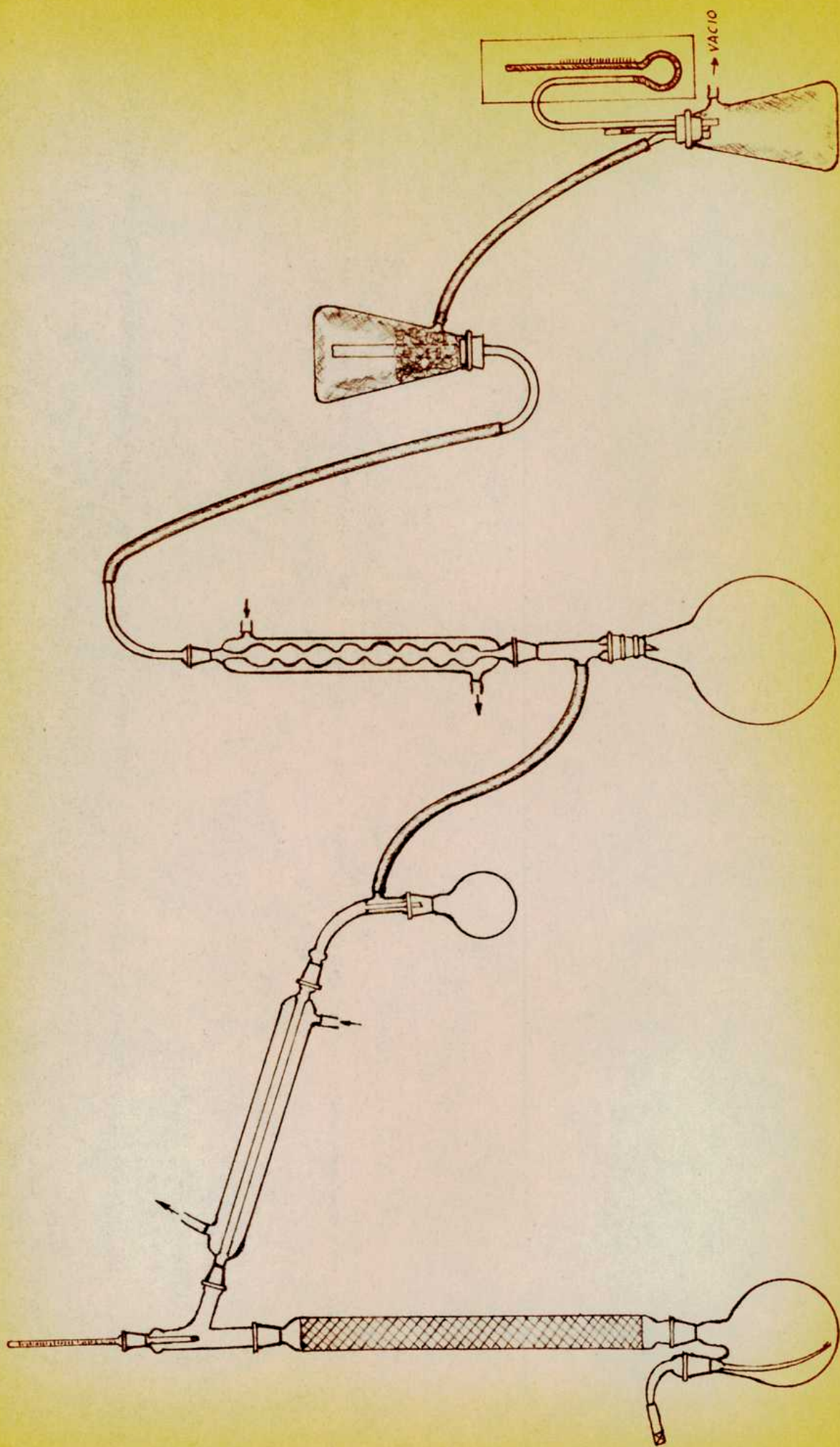
De los cuatro ácidos necesarios para preparar las mezclas sintéticas fué necesario elaborar el ácido dicloroacético, ya que no se lo consiguió en el comercio. En los otros tres casos se usó la droga analítica; el ácido acético se llevó a título 100 % agregándole la cantidad necesaria de anhídrido acético.

PREPARACIÓN DE ACIDO DICLOROACETICO

Se obtuvo a partir de hidrato de cloral, de acuerdo a las siguientes reacciones:



En un balón de 3 litros con refrigerante a reflujo y termómetro se coloca una solución que contiene 250 g de hidrato de cloral en 450 ml de agua a 60°C; 152,5 g de carbonato de calcio precipitado; 2 ml de alcohol amílico para decrecer la espuma y una solución de 10 g de cianuro de sodio en 25 ml de agua.



PURIFICACION DEL ACIDO DICLOROACETICO

La mezcla se calienta a llama baja de manera que alcance 75°C en 10 minutos. En ese punto se suspende el calentamiento. Como la reacción es exotérmica la temperatura sigue aumentando hasta $80-85^{\circ}\text{C}$.

Cuando comienza a descender, se calienta a ebullición durante 20 minutos; luego de ello la mezcla se enfría a $0-5^{\circ}\text{C}$ en un baño de hielo y se acidifica con 215 ml de ácido clorhídrico concentrado $d=1,19$.

Se extraen con 5 porciones de éter de 100 ml cada una.

Los extractos etéreos combinados se secan con 20 g de sulfato de sodio anhidro y se elimina el éter por destilación con baño de vapor.

El residuo se destila al vacío, (Ver Figura N° 3) recogiendo la fracción que pasa a 100°C a 23mm de presión, usando una columna de fraccionamiento de 60 cm de largo y 2 cm de diámetro interno, empaquetada con Rashig de 5 x 5 mm.

La destilación a presión atmosférica descompone al producto.

Se obtienen alrededor de 160 g.

A- DETERMINACION DE ACIDO MONOCLOROACETICO

Reactivos

a) Acido tioglicólico 0,1 N: 7 ml del reactivo analítico (85% P/V en agua) se diluyen a 1 litro en matraz aforado.

b) Hidróxido de Sodio 1 N

c) Hidróxido de Sodio 10 N

ch) Carbonato de Sodio Anhidro P.A.

d) Acido Clorhídrico P.A.

f) Fenolftaleína 1% P/V en alcohol

g) Almidón: Triturar 1 g de almidón soluble y 5 mg de ioduro mercurico con muy poca agua y volcarlo en 500 ml de agua a ebullición. Continuar hirviendo hasta obtener una solución límpida.

h) Iodo 0,1N.

Aparatos

a) Titrimetro Metrohm

b) Buretas de 50 ml graduadas al 0,1 ml

c) Matraz aforado, Erlenmeyers, probetas, pipetas.

Técnica

Pesar alrededor de 0,6 g de muestra con aproximación al 0,1 mg; neu

tralizarlo a la fenolftaléina con hidróxido de sodio 1 N y pasarlo - cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml. Llevar a volumen con agua destilada.

Colocar en un Erlenmeyer 20 ml. de ácido tioglicólico 0,1 N, exactamente medidos con bureta; 0,5 g de carbonato de sodio anhidro p.a.; 20 ml de agua destilada; 5 ml de hidróxido de sodio 10 N y 20 ml de la solución de monocloroacetato de sodio exactamente medido.

Llevar a ebullición durante 1 minuto. Enfriar y acidificar con ácido clorhídrico concentrado. Titular el exceso de ácido tioglicólico con solución de iodo 0,1 N usando almidón como indicador, hasta que el color violeta perdure 30 segundos.

Hacer un blanco en las mismas condiciones, reemplazando los 20 ml de solución de monocloroacetato por 20 ml de agua destilada.

La concentración de ácido monocloroacético se calcula de acuerdo con

$$M.C.A.\% = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,945}{p}$$

V_1 = Volumen de iodo gastado en la valoración del blanco

V_2 = Volumen de iodo gastado en la valoración de la muestra

f = Factor de normalidad de la solución de iodo 0,1 N

p = peso de muestra que hay en los 20 ml de solución de monocloroacético.

a) Influencia del tiempo de ebullición

Para verificar la acción del tiempo de ebullición para el ácido tioglicólico en medio alcalino y sobre el compuesto que forma con el monocloroacético, se hicieron diversos ensayos con el blanco y con la muestra empleando la técnica descripta, pero variando los tiempos de ebullición desde 1 hasta 10 minutos.

No se observaron diferencias, dentro de los límites experimentales, en los títulos del blanco y del ácido monocloroacético.

En cambio, el ácido tioglicólico hervido en medio alcalino tiene un título ligeramente superior al que se obtiene cuando se lo valora sin la ebullición previa. Desde el punto de vista del método, este hecho indica la necesidad de efectuar el blanco en las mismas condiciones que la muestra. Los resultados se indican en las Tablas N° 1 y 2.

TIEMPO Min.	VOLUMEN DE ACIDO TIOGLICOLICO 0,1 N ml	VOLUMEN DE I ₂ 0,1N PROMEDIO ml
1	20	20,10
2	20	20,10
3	20	20,12
4	20	20,09
5	20	20,09
7	20	20,12
10	20	20,10

TABLA N° 1 - Influencia del tiempo de ebullición sobre el blanco

TIEMPO Min.	A.M.C.A. AGREG. g	A.M.C.A. HALLADO PROMEDIO g	DIFERENCIA	
			g	%
1	0,1612	0,1610	0,0002	0,12
2	0,1612	0,1611	0,0001	0,06
3	0,1612	0,1611	0,0001	0,06
4	0,2048	0,2050	0,0002	0,10
5	0,2048	0,2047	0,0001	0,05
7	0,1816	0,1819	0,0003	0,18
10	0,1816	0,1815	0,0001	0,06

TABLA N° 2 - Influencia del tiempo de ebullición sobre el título del ácido monocloroacético

b) Influencia de la acidez clorhídrica

Se hicieron diversos ensayos para verificar si el exceso de acidez clorhídrica, al neutralizar la muestra antes de la valoración con iodo producían variaciones en los resultados analíticos, por acción sobre el sulfuro y el disulfuro formados por el ácido tioglicólico durante la reacción. Para ello, luego de neutralizar las muestras se adicionaron cantidades crecientes de ácido clorhídrico, determinando antes de cada valoración con iodo, el pH de la solución empleando un titrimetro Metrohm, con electrodos de vidrio y calomel saturado.

No se observaron variaciones en los títulos obtenidos.

Los resultados se muestran en las Tablas siguientes.

pH	VOLUMEN DE ACIDO TIOGLICOLICO 0,1N ml	VOLUMEN DE IODO 0,1N PROMEDIO ml
6	20	20,10
3	20	20,08
2	20	20,12
1	20	20,07
0,5	20	20,08
0,1	20	20,10

TABLA Nº 3 - Influencia de la acidez clorhídrica sobre el blanco

pH	A.M.C.A. AGREG. g	A.M.C.A. HALLADO PROMEDIO g	DIFERENCIA	
			g	%
6	0,1613	0,1615	0,0002	0,12
4	0,1613	0,1612	0,0001	0,06
3	0,1915	0,1916	0,0001	0,05
2	0,1915	0,1913	0,0002	0,10
1	0,1998	0,1996	0,0002	0,10
0,5	0,1998	0,2000	0,0002	0,10

TABLA Nº 4 - Influencia de la acidez clorhídrica sobre el título del ácido monocloraético

c) Influencia del volumen de agua agregado antes de la ebullición

Algunos resultados anormales que no encontraron justificación por los ensayos anterior nos llevaron a verificar si el volumen de agua agregado antes de hervir la solución tiene influencia.

Para ello se efectuaron ensayos con la técnica común, pero agregando inmediatamente antes de hervir, cantidades crecientes de agua.

Hemos observado que ello tiene influencia en los consumos de iodo especialmente en el caso del blanco, notándose un consumo mayor del iodo cuanto mayor es la cantidad de agua a agregar.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 5 y 6 , como así también, el error que se comete en el título del ácido monocloraético, cuando para el mismo consumo de iodo con la muestra, se toman como referencia blancos realizados con distintos volúmenes de agua.

VOLUMEN DE AGUA AGREGADA ml	VOLUMEN DE TIOGL. 0,1N ml	VOLUMEN DE IODO 0,1N ml
20	20	19,50
50	20	19,65
80	20	19,1

TABLA Nº 5 - Influencia del Volumen de agua agregada al blanco

VOL. AGUA AGREG. AL BLANCO ml	VOL. AGUA AGREG. A LA MUEST. ml	VOL. DE A. TIOGLICOL. EMPLEADO ml	A.M.C.A. AGREG. g	A.M.C.A. HALLADO g	DIFERENCIA	
					g	%
20	20	20	0,1224	0,1226	0,0002	0,2
50	20	20	0,1224	0,1240	0,0016	1,3
80	20	20	0,1224	0,1249	0,0025	2,0

TABLA Nº 6 - Error que se comete en el título del A.M.C.A. cuando se usan blancos con distintos volúmenes de agua

ch) Influencia de la cantidad de ácido dicloroacético presente

Ya que el método del ácido tioglicólico puede ser generalizado para la determinación de otros halógenos móviles en moléculas orgánicas, y

A.M.C.A. AGREG. g	A.M.C.A. HALLADO g	DIFERENCIA		ACIDO DICLOROACETICO AGREGADO %
		g	%	
0,1324	0,1328	0,0004	0,3	1
0,1324	0,1323	0,0001	0,08	2
0,1324	0,1327	0,0003	0,2	4
0,1678	0,1674	0,0004	0,2	6
0,1678	0,1676	0,0002	0,1	8
0,1678	0,1677	0,0001	0,06	10
0,1851	0,1854	0,0003	0,2	12
0,1851	0,1853	0,0002	0,1	15

TABLA Nº 7 - Influencia de la concentración de ácido dicloroacético en el título del ácido monocloraacético

como en este caso se destina a la determinación de ácido monocloraacético que contiene dicloroacético, se realizaron experiencias para establecer si cantidades variables de éste, alteran el título del primero. Se prepararon mezclas sintéticas conteniendo hasta 15 % de ácido dicloroacético. Dentro del error experimental no se encontraron dife-

rencia en los títulos del ácido monocloroacético. Los resultados se indican en la Tabla n° 7.

B- DETERMINACION DE ACIDO ACETICO EN MEZCLAS, POR DESTILACION

Reactivos

a) Eter n-dibutílico: La droga técnica se lava 5 veces con solución de carbonato de sodio al 10 % P/V para eliminar acidez; 3 veces con solución de sulfato ferroso al 5 % P/V para eliminar peróxidos y 3 veces con agua. Se decanta el éter y se seca con sulfato de sodio anhidro. Se fracciona empleando una columna de 1,20m de largo por 3 cm de diámetro interno, empaquetada con anillos de Rashig de 5 mm por 5 mm y con una relación de reflujo de 15 a 1, recogiendo la fracción que pasa a 142°C, a presión atmosférica.

b) Hidróxido de Sodio 0,1 N

c) Fenolftaleína 1 % P/V en alcohol de 96°

Aparatos

a) Columna de fraccionamiento: De Todd, de destilación adiabática, de 1m de largo y 12 mm de diámetro, empaquetada con hélices de 1/16" con equipo de resistencia para calentamiento del balón, de la base y de la cabeza de la columna.

b) Probeta de 10 ml graduada al 0,1 ml

c) Bureta de 50 ml graduada al 0,1 ml

ch) Erlenmeyers.

Técnica

Pesar del orden de los 30 g de muestra con aproximación al mg y pasarlo cuantitativamente al balón de 500 ml de la columna, con la ayuda de 150 ml de éter dibutílico. Agregar perlas de vidrio o capilares para evitar el "bumping".

Calentar el balón y la columna y cuando se alcanzaron las condiciones de equilibrio, destilar con una relación de reflujo de 15 a 1.

Recoger un volumen de 5 ml exactamente medidos y transvasarlo a un Erlenmeyer cuantitativamente, con 60 ml de agua destilada. Valorar con hidróxido de sodio 0,1 N empleando 2 ó 3 gotas de fenolftaleína como indicador. Repetir el mismo procedimiento sobre volúmenes sucesivos de 5 ml de destilado hasta que el consumo de soda en dos fracciones suce-

sivas, sea constante.

Para calcular la cantidad de ácido acético, sumar los consumos de soda, sin contar el volumen gastado en la valoración de la última fracción. Se emplea la siguiente fórmula:

$$\text{Acido Acético \%} = \frac{V \cdot F \cdot 0,6005}{p}$$

V = Volumen total de hidróxido de sodio 0,1 N

F = Factor de normalidad del hidróxido de sodio 0,1 N

p = Peso de muestra

Ensayos realizados

Ya se sabía por la bibliografía consultada, que empleando dibutiléter es posible alcanzar un valor constante en el consumo de soda, va le decir que durante la destilación no se produce ningún ácido. Ese valor constante de soda consumida, da la acidez del éter empleado.

Por esta razón se efectuaron ensayos en los cuales en lugar de recoger volúmenes parciales de destilado, se recogió un único volumen total, equivalente a los dos tercios del volumen de dibutiléter cargado.

Se trabajó sobre mezclas sintéticas conteniendo hasta 5 % de ácido acético y se observó que se comete un error mayor que con el método de recolección de volúmenes parciales.

Para mezclas conteniendo hasta 2 % de ácido acético el error es más o menos igual en ambos métodos, pero por encima de esa concentración, el error por defecto se va haciendo mayor en el método del volumen único; este hecho puede atribuirse a que cuando el volumen de éter dibutílico es grande con respecto al agua empleada en la valoración, la extracción del ácido acético de la capa éter por la capa agua, se hace deficiente.

En el método de los volúmenes parciales la relación agua - éter es mucho mayor y la extracción es cuantitativa.

Los resultados obtenidos se indican en las tablas N° 8 y 9.

ACIDO ACETICO %			ACIDO MONOCLOROACET. %	ACIDO DICLOROACET. %
ADICIONADO	HALLADO	DIFERENCIA		
0,5	0,4	0,1	99,5	- -
1,0	0,8	0,2	99,0	- -
1,5	1,3	0,2	98,5	- -
2,5	2,2	0,3	96,0	1,5
3,5	3,3	0,2	95,0	1,5
4,7	4,5	0,2	93,3	2,0
7,0	6,7	0,3	91,0	2,0
9,0	8,7	0,3	89,0	2,0
10,0	9,6	0,4	90,0	- -

TABLA N° 8 - Determinación de ácido acético por volúmenes parciales

ACIDO ACETICO %			ACIDO MONOCLOROACET. %	ACIDO DICLOROACET. %
ADICIONADO	HALLADO	DIFERENCIA		
0,5	0,4	0,1	99,5	- -
1,0	0,75	0,25	97,0	2,0
2,0	1,7	0,3	96,5	1,5
2,5	2,1	0,4	96,5	1,0
3,0	2,3	0,7	97,0	- -
4,0	3,2	0,8	96,0	- -
5,0	3,9	1,1	94,0	1,0

TABLA N° 9 - Determinación de Acido Acético por volumen único

C - DETERMINACIÓN DE ACIDO DICLOROACETICO, EN MONOCLOROACETICO

Para la determinación de ácido dicloroacético se han ensayado la técnica de Dalin y Haimsohn que se indica en la página 11, sin mayores variantes. Se ha certificado que el volumen de reactivo y de líquido de lavado tienen influencia en los resultados analíticos.

Los autores del método, en base a sus experiencias, han confeccionado la tabla que se transcribe con el N° 10.

De cualquier manera, la mayor dificultad del método radica en la gran cantidad de sílice que se separa por el ataque alcalino del Erlenmeyer. Ello origina inconvenientes en el lavado del precipitado de oxalato de calcio y también en la valoración, en la cual no se obtienen puntos netos y es fácil cometer error por exceso.

Filtrar la sílice al neutralizar la muestra, no permite eliminarla completamente y además diluye mucho la solución, lo que obliga a una

pérdida de tiempo mayor al concentrar. Por otra parte, durante esta etapa, se insolubiliza una nueva cantidad de sílice. La solución puede ser, trabajar en Erlenmeyer de plata; como se careció de ellos se intentaron dos modificaciones.

MULTIPLO DE LOS VOL. DE REACT. DADOS EN EL METODO	Nº DE DUPLICADOS	A.DICLOROACET. AGREGADO %	A.DICLOROACET. HALLADO %
1	6	2,40	2,38 $\pm$ 0,02
1	4	2,06	2,09 $\pm$ 0,04
1	5	100	102
1	5	2,40	2,30 $\pm$ 0,02
1	4	2,05	2,05 $\pm$ 0,02
1	3	3,50	3,48 $\pm$ 0,02
4,5	4	2,05	1,76 $\pm$ 0,04
4,5	5	3,00	2,52 $\pm$ 0,13
5	2	2,00	0,72 $\pm$ 0,04
4	3	3,50	0,50

TABELA Nº 10 - Influencia de la dilución en la determinación ácido dicloroacético

a) Modificación del dietilenglicol

Teniendo en cuenta los excelentes resultados que da el dietilenglicol en los métodos de saponificación, permitiendo una notable reducción del tiempo de trabajo, se creyó oportuno ensayarlo en este caso.

Se aplicó el mismo método citado, reemplazando los 40 ml de agua iniciales por 20 ml de dietilenglicol y usando 10 g de soda cáustica en lentejas.

La muestra se mantuvo en ebullición durante media hora. Se siguió la técnica común previa dilución con agua, para precipitar, lavar y valorar el oxalato de calcio.

En estas condiciones, la cantidad de sílice fué menor pero se obtuvieron resultados bajos, indicando que la saponificación o bien la precipitación del oxalato de calcio, no son completas.

b) Modificación del crisol de plata

Se emplean los mismos reactivos que en el método original y un crisol de plata que tenga 7 cm de alto por 3,5 cm de diámetro mayor.

Pesar 2 g de muestra con aproximación al 0,1 mg, agregar 3 ml de agua y 10 g de hidróxido de sodio en lentejas. Calentar muy suavemente hasta

que comience la reacción. En ese momento colocar rápidamente el crisol en un baño frío, porque la reacción es muy violenta. Cuando ha cesado la obullición tumultuosa, calentar el crisol durante 8 - 10 minutos, con la precauciones necesarias para el manipuleo del material de plata.

Dejar enfriar y pasar cuantitativamente el contenido del crisol a un Erlenmeyer, ayudándose con la menor cantidad posible de solución diluída de ácido clorhídrico 1 + 10, tibio.

Luego de ello neutralizar la muestra con clorhídrico concentrado, usando fenolftaleína como indicador.

Llevar a medio alcalino con amoníaco concentrado. La precipitación, filtración, lavado y valoración del oxalato de calcio se efectúan como en el método original. Los resultados obtenidos se indican en la tabla siguiente:

ACIDO DICLOROACETICO %			A. MONOCLOROACET. %
ADICIONADO	HALLADO	DIFERENCIA	
0,5	0,4	0,1	99,5
1,0	0,8	0,2	99,0
1,5	1,4	0,1	98,5
2,0	2,1	0,1	98,0
2,5	2,7	0,2	97,5
3,0	2,8	0,2	97,0
4,0	3,7	0,3	96,0
5,0	5,1	0,1	95,0

TABLA N° 11 - Determinación de ácido dicloroacético, método del crisol de plata

Ch) DETERMINACION DE ACIDO TRICLOROACETICO EN MONOCLOROACETICO

Reactivos

- a) Piridina P.A. incolora
- b) Metanol P.A.
- c) Hidróxido de Sodio 10 % P/V
- ch) Hidróxido de Sodio 1 N
- d) Papel de Tornasol
- e) Acido Tricloroacético P.A.

Aparatos

- a) Fotocolorímetro LCC. 220 V 0,8 A CF 1267
- b) Cronómetro
- c) Baño a Ebullición
- ch) Baño a 20°C
- d) Matraces aforados de 100 ml, probetas graduadas de 100 ml, pipetas

Técnica

Pesar dos gramos de ácido monocloroacético con aproximación al mg., neutralizar exactamente con hidróxido de sodio 1 N utilizando papel - de tornasol y pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml. Llevar a volumen con agua destilada.

Colocar 5 ml de dicha solución, exactamente medidos con pipeta de doble aforo, en una probeta calibrada de 100 ml. Agregar 5 gotas de hidróxido de sodio 10 % P/V.

Adicionar 15 ml. de piridina incolora, exactamente medidos, mezclar bien y colocar la probeta durante 3 minutos ($\pm$ 5 segundos) en un baño de agua a ebullición.

Retirar la probeta del baño y colocarla durante 6 minutos ($\pm$ 5 segundos) en un baño de agua a 20°C.

Eliminar la probeta del baño y llevar a volumen con metanol p.a. Mezclar bien y dejar en reposo la solución 5 minutos. Medir la absorción con el fotocolorímetro, usando filtro verde (525 m.micrones) y tomando como referencia agua destilada.

Hacer un blanco en las mismas condiciones reemplazando los 5 ml de solución de la muestra por 5 ml de agua destilada. Si aparece color o turbidez, deben redestilarse los reactivos.

Los tiempos establecidos deben respetarse estrictamente.

Curva de calibración

Pesar un gramo de ácido tricloroacético con aproximación de 0,1 mg, con las precauciones necesarias para los materiales higroscópicos, llevar a 1000 ml con agua destilada, en matraz aforado.

Preparar una serie de patrones, en probetas calibradas de 100 ml, que contengan:

0,1 ml de sol. de á. tricloroacético	+ 4,9 ml de agua destilada
0,2 " " " " "	" " " " "
	+ 4,8 ml " " "

0,3 ml de sol. de a. Tricloroacético + 4,7 ml de agua destilada
 0,4 " " " " " " " + 4,6 " " " "
 0,5 " " " " " " " + 4,5 " " " "
 0,6 " " " " " " " + 4,4 " " " "
 0,7 " " " " " " " + 4,3 " " " "
 0,8 " " " " " " " + 4,2 " " " "
 0,9 " " " " " " " + 4,1 " " " "
 1,0 " " " " " " " + 4,0 " " " "

A los 5 ml de solución resultante en cada caso agregar 5 gotas de solución de hidróxido de sodio 10 % P/V y continuar como se indica en Técnica a partir del agregado inclusive de 15 ml de piridina .

Los datos que hemos obtenido son los siguientes

A. TRICLOROACETICO mg	% DE TRANSMISIÓN OPTICA	DENSIDAD OPTICA
0,052	92	36
0,1549	79	102
0,2583	67,5	212
0,3616	58,5	233
0,5165	46	334
0,7747	31,7	500
0,8264	29,3	535
0,8781	27	570
0,9297	25,5	593
0,9814	24,3	615
1,033	23,2	635

TABLA Nº 12 - Curva de calibración

Efectuar los gráficos tomando como ordenadas % de transmisión óptica y como abscisas, cantidad de ácido tricloroacético, empleando papel semilogarítmico o bien, en papel milimetrado, tomando como ordenadas - los valores de la densidad óptica.

Las curvas respectivas se representan en los gráficos 5 y 6.

A.D.0

600

500

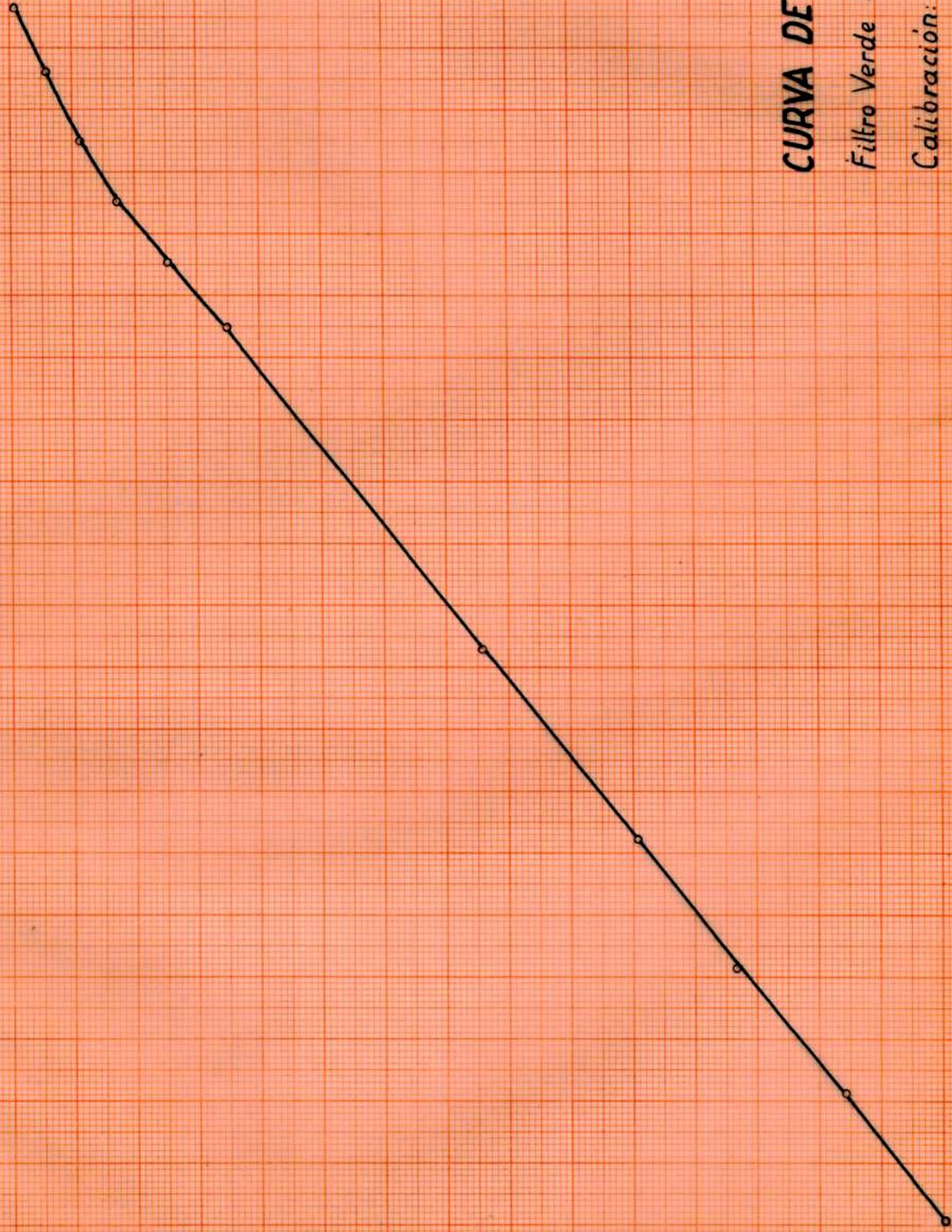
400

300

200

100

0

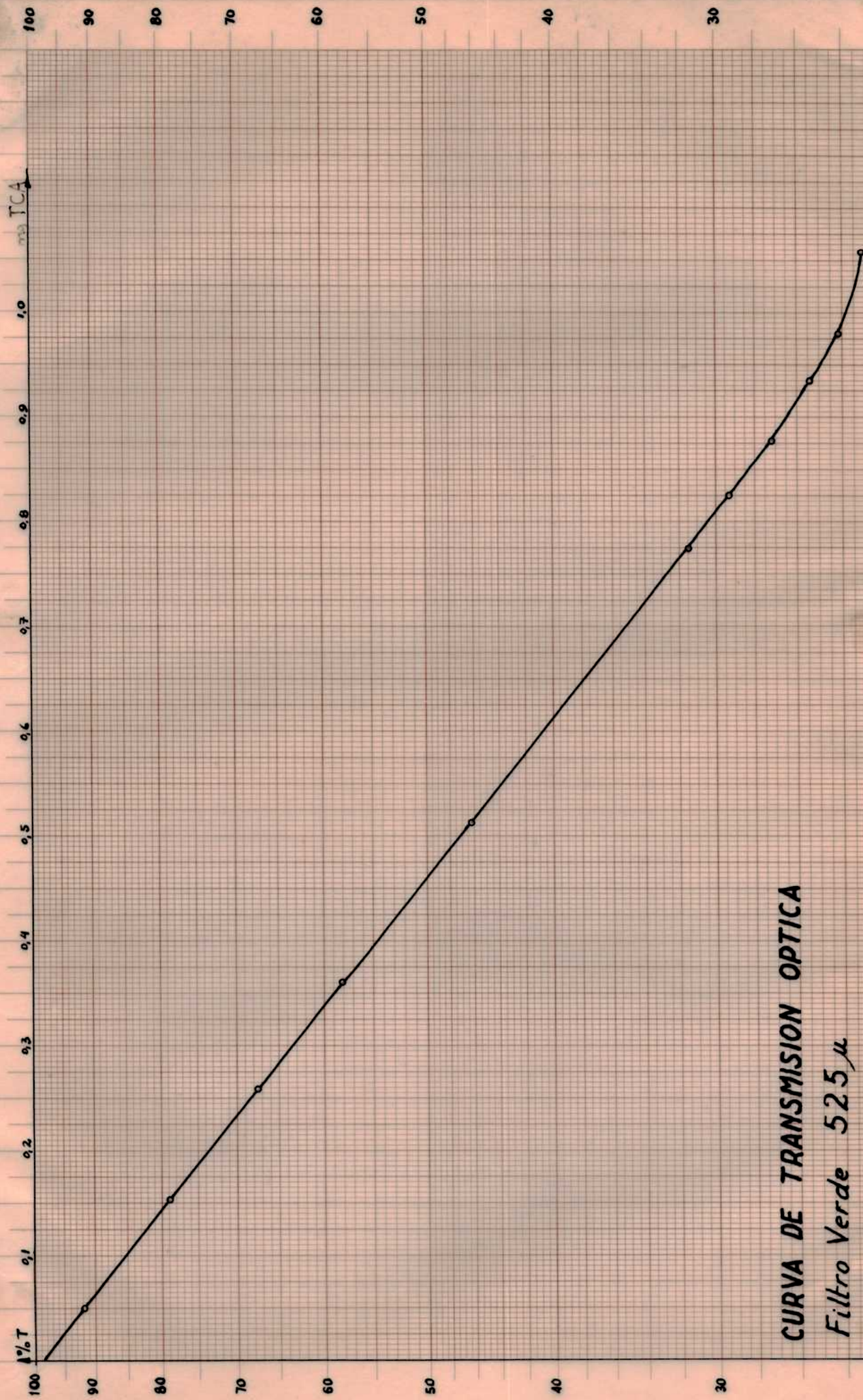


CURVA DE DENSIDAD OPTICA

Filtro Verde 525 μ

Calibración: Agua Destilada

mg T.C.A.



De los gráficos obtenidos se ve que es conveniente que la cantidad de ácido tricloroacético no pase de 0,9 mg, porque a partir de allí la curva de calibración deja de ser una recta..

Ensayos realizados

De los métodos colorimétricos para el dosaje de ácido tricloroacético, encontrados en bibliografía el más general y riguroso es el de Mills, ya descripto en el presente trabajo.

Dicho método presenta varios inconvenientes y por ello trató de simplificarse, para lo cual se ensayó y adaptó un nuevo método basado en el mismo principio teórico, pero que evita el calentamiento a reflujo, la agitación mecánica y la separación en fases de la solución.

Los resultados obtenidos fueron correctos, pero deben tenerse en cuenta los siguientes hechos:

a) Respetar estrictamente los tiempos indicados

En este aspecto es particularmente importante el tiempo que se mantiene la muestra en el baño a ebullición. Se efectuaron ensayos con cantidades constante de ácido, mantenidas distintos tiempos en el baño a 100°C. El tiempo óptimo resultó de 3 minutos, luego de lo cual el color comienza a destruirse.

Los datos obtenidos fueron los siguientes:

TIEMPO min.	% DE TRASMISSION OPTICA	DENSIDAD OPTICA
1	82,3	84
2	41,2	385
3	31,5	501
4	36,2	440
5	44,2	353
6	50,1	300
7	53,7	271
10	58,1	235

TABLA N° 13 - Influencia del tiempo de ebullición sobre la intensidad de color

Las curvas respectivas se representan en los gráficos N° 7 y 8.

También se estudió la influencia del tiempo de enfriamiento de la muestra, al retirarla del baño a ebullición y colocarla en el baño a 20°C. Para ello manteniendo constante la concentración de ácido tri-

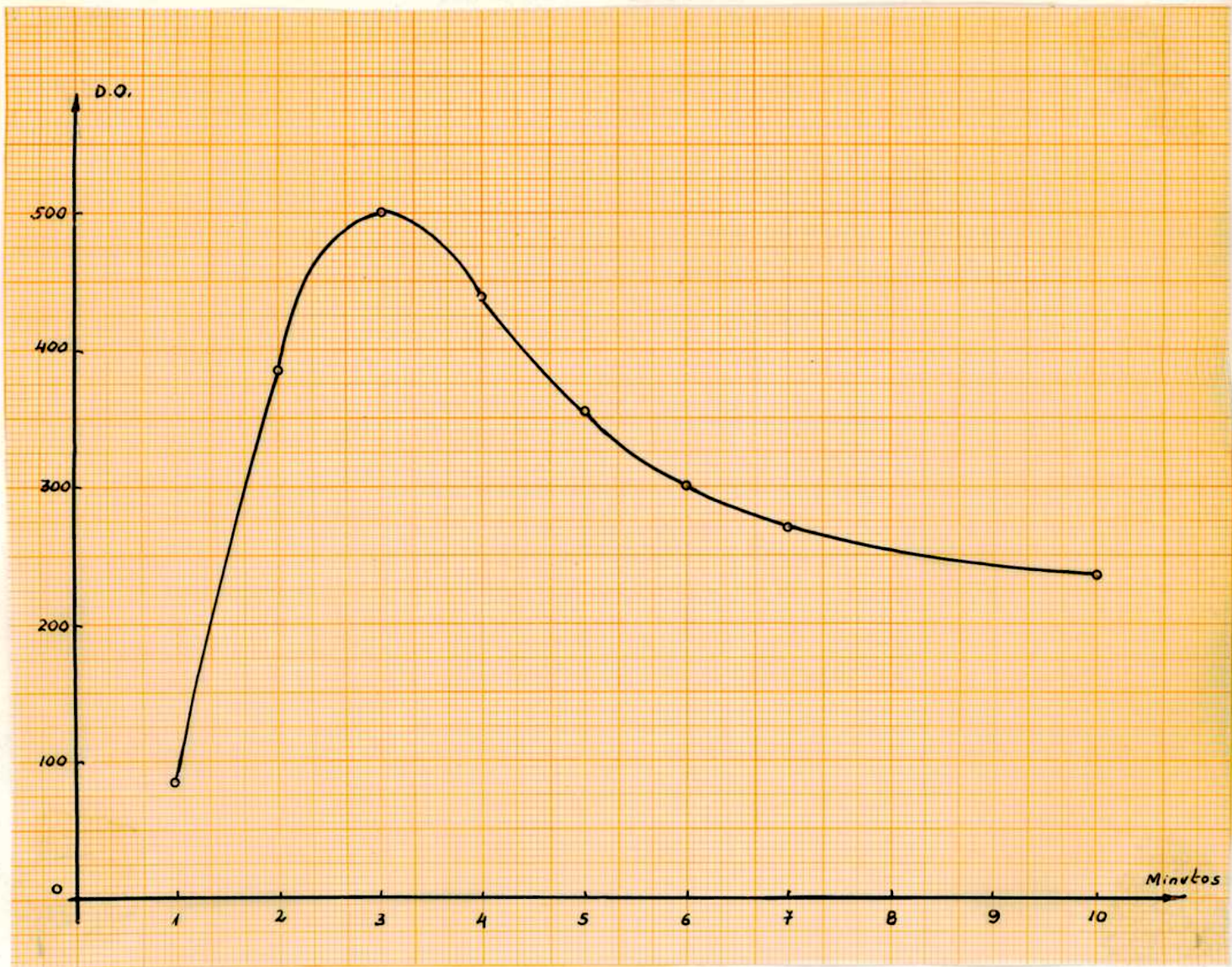


GRAFICO N°7 - Influencia del tiempo de ebullición. Curva de densidad óptica

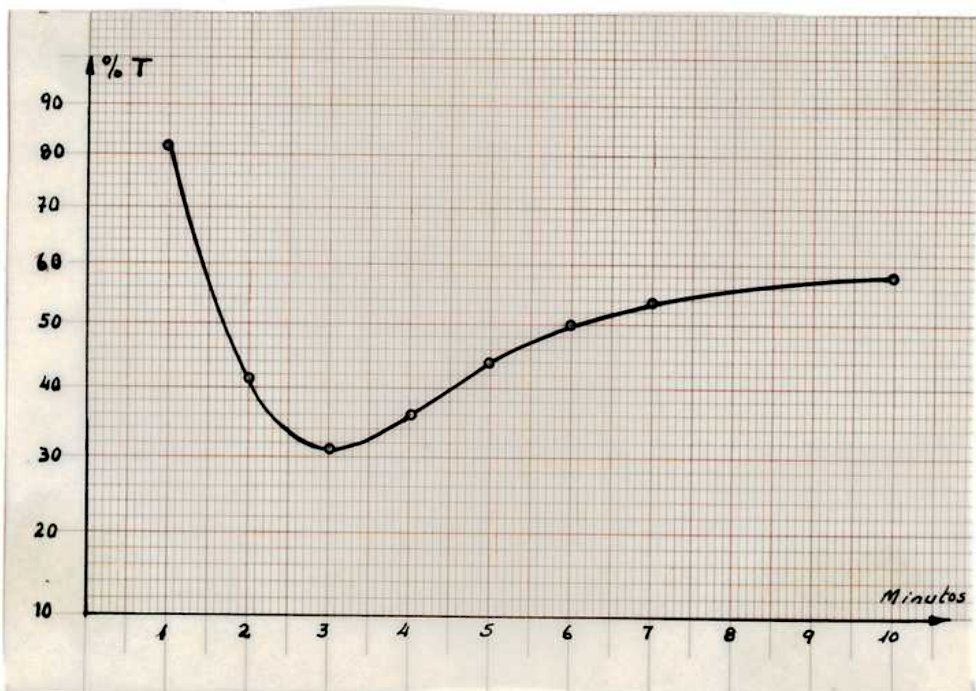


GRAFICO N°8 - Influencia del tiempo de ebullición.
Curva de transmisión óptica

oloroacético, el tiempo de ebullición y el tiempo de reposo luego de la dilución metanólica, se variaron los tiempos de enfriamiento desde 2 hasta 10 minutos.

Aquí el tiempo óptimo resultó de 6 minutos, luego de lo cual la intensidad de color disminuye.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla N° 14 y en los gráficos 9 y 10

TIEMPO Min.	DENSIDAD OPTICA	% DE TRASMISION
2	340	45,8
3	355	44,2
4	365	43,1
5	371	42,6
6	373	42,4
7	370	42,7
8	365	43,1
9	362	43,4
10	358	43,9

TABLA N° 14 - Influencia del tiempo de enfriamiento
antes de la dilución metanólica

Por último, también se estudió si el tiempo de reposo luego de la dilución y antes de la lectura en el fotolorímetro ejercía efecto más o menos grande sobre la intensidad de color.

En este caso se notó que la intensidad decrece proporcionalmente - con el tiempo hasta los 20 minutos, luego de lo cual la destrucción del color se hace un poco más lenta.

Se adoptó como tiempo de reposo 5 minutos, porque es un tiempo adecuado para homogeneizar la muestra, enjuagar cubetas y poner en cero el fotolorímetro.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 15 y gráfico N° 11

b) Deben cuidarse la cantidad y concentración de solución de hidróxido de sodio agregada, porque influye en el desarrollo de color. De la misma forma debe medirse con pipeta el volumen de piridina.

c) Es conveniente realizar una curva de calibración nueva cuando se cambia la piridina, porque se han encontrado pequeñas diferencias para distintas clases de reactivos para análisis.

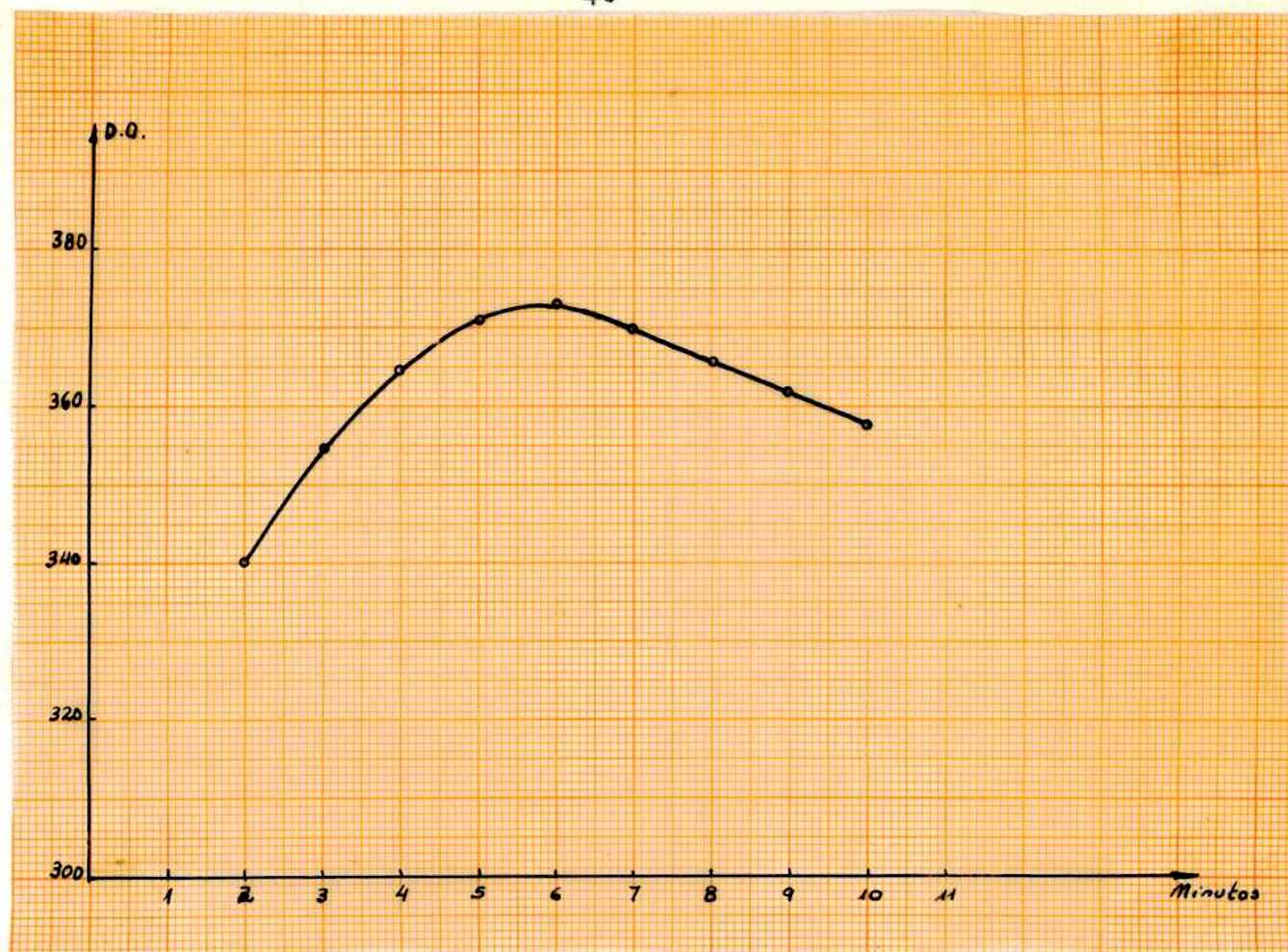


GRAFICO N° 9 - Influencia del tiempo de enfriamiento antes de la dilución metanólica-Curva de densidad óptica

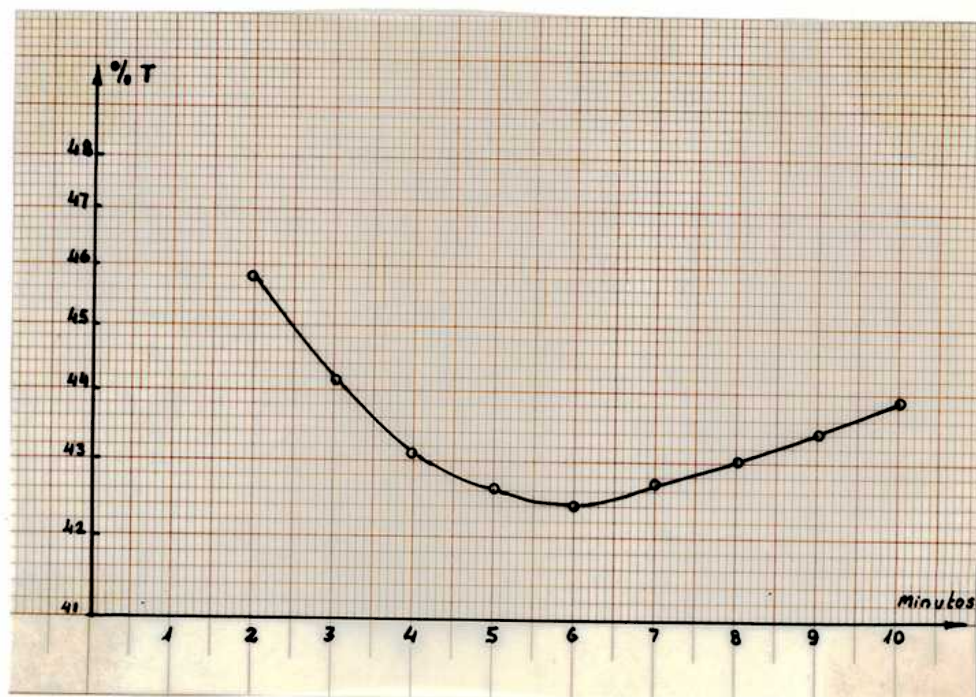


GRAFICO N° 10 - Influencia del tiempo de enfriamiento antes de la dilución metanólica-Curva de transmisión óptica

TIEMPO Min.	DENSIDAD OPTICA	% DE TRASLISION
3	486	32,7
4	480	33,2
5	474	33,7
6	468	34,1
7	462	34,6
8	455	35,1
10	440	36,3
15	408	39,1
20	376	42,0
30	332	46,6
35	313	48,7

TABLA N° 15 - Influencia del tiempo de reposo luego de la dilución metanólica.-

Influencia de los ácidos monocloroacéticos y dicloroacético

Se hicieron ensayos con los ácidos individuales exentos de tricloroacético para certificar si en las condiciones del método producían color o enturbiamiento. Al no aparecer estos inconvenientes, se prepararon muestras sintéticas de los tres ácidos y se determinó, con el método descrito, el contenido en ácido tricloroacético.

Los resultados obtenidos, que se indican en la tabla siguiente, muestran que el método es reproducible.

A.T.C.A. AGREG. mg	A.T.C.A. HALLADO mg	DIFERENCIA mg	A.M.C.A. g	A.D.C.A. g
3,124	3,100	0,024	2	0,04
4,165	4,200	0,035	2	0,04
5,207	5,240	0,033	2	0,06
6,248	6,200	0,048	2	0,06
7,289	7,320	0,041	2	0,06
8,330	8,300	0,030	2	0,08
10,413	10,400	0,013	2	0,08

TABLA N° 15 - Determinación de ácido tricloroacético en ácido monocloroacético

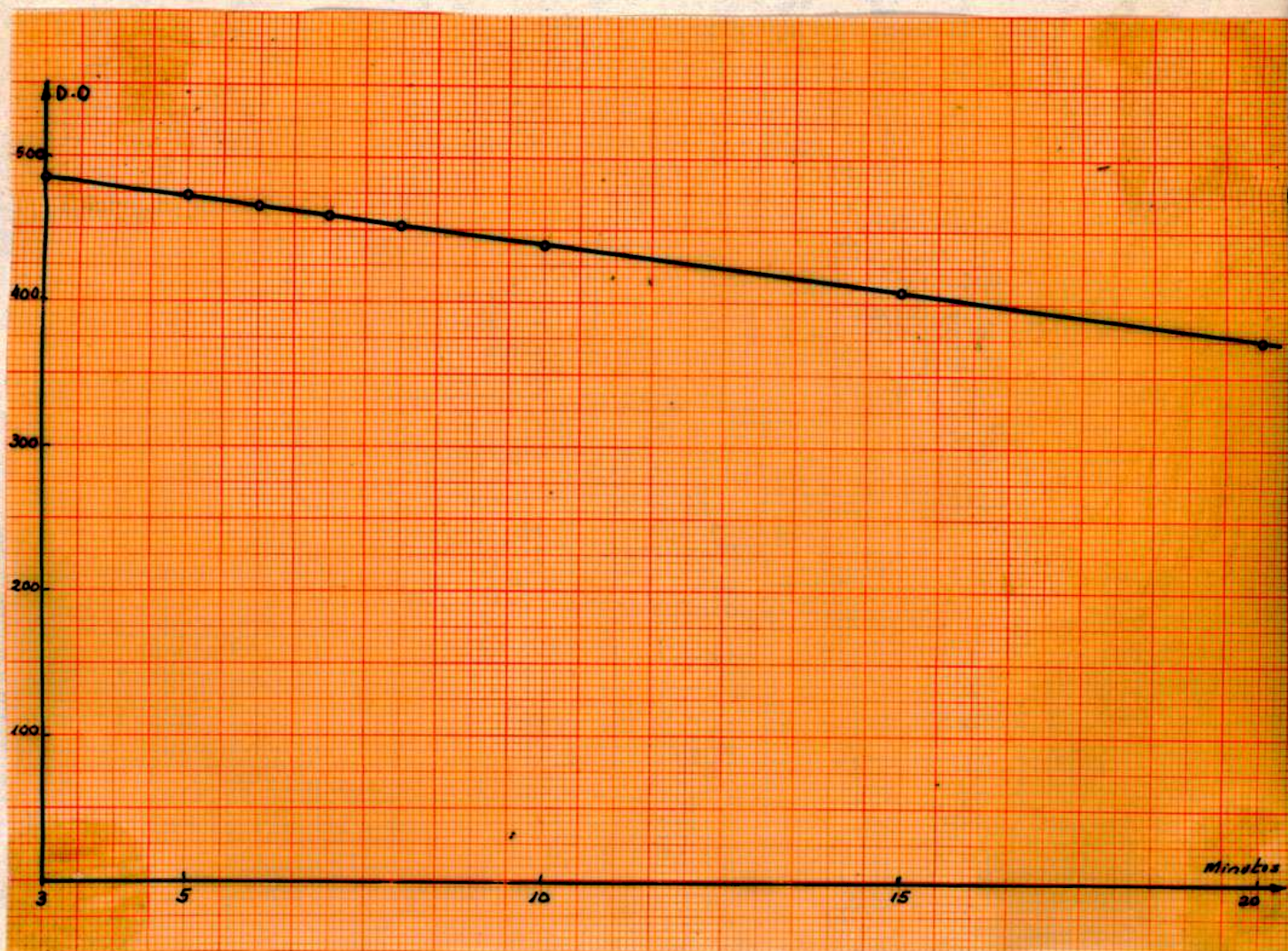


GRAFICO N° 11 - Influencia del tiempo de reposo luego de la dilución metanólica-Curva de densidad óptica

IV - ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA POSIBILIDAD DE LA RESOLUCION POTENCIONE-
TRICA

A- INTRODUCCION

Ya en 1924 Auerbach y Smolczky fijaron teóricamente que en la titulación potenciométrica de ácidos polibásicos se obtiene una sola inflexión cuando la relación de la primera a la segunda constante de ionización (K_1 a K_2) es menor que 16.

Kolthoff y Stenger establecieron que sólo puede realizarse una valoración de este tipo en forma satisfactoria, cuando K_1 es por lo menos igual a 10.000 K_2 . Sin embargo en los últimos años, el empleo de solventes no acuosos como medio para las valoraciones, ha permitido establecer que, por una apropiada combinación de sistemas de electrodos solventes y titulantes, es posible titular cuantitativamente mezclas de ácidos cuya relación de constantes de ionización se aproxima al valor teórico 16.

La titulación en solventes no acuosos, es un método simple y conveniente; emplea aparatos convencionales y la determinación del punto final, que se realiza tan fácilmente como en agua, es más sensible que el empleo de métodos fotométricos y más rápida y sencilla que en los métodos conductimétricos.

Estos hechos nos llevaron a ensayar la resolución, en dichos solventes de mezclas de ácidos acético, monocloroacético, dicloroacético y eventualmente, tricloroacético, aunque éste no es importante desde el punto de vista del presente trabajo, ya que el ácido monocloroacético industrial, contiene sólo vestigios del mismo.

Las constantes de disociación de los ácidos a 25°C son:

Acido acético	$k_1 = 1,753 \times 10^{-5}$
Acido monocloroacético	$k_2 = 1,396 \times 10^{-3}$
Acido dicloroacético	$k_3 = 5,1 \times 10^{-2}$
Acido tricloroacético	$k_4 = 1$

La relación entre las constante es:

$$\frac{k_2}{k_1} = 79,6 \qquad \frac{k_3}{k_2} = 36,5 \qquad \frac{k_3}{k_1} = 2.909$$

Como surge de estos valores lo más difícil es la resolución de mezclas de ácidos monocloroacético y dicloroacético, puesto que para :

ellos la relación entre las constantes es pequeña.

Sin embargo éste no es el único problema.

En general la mayoría de los ácidos comunes pueden clasificarse como no cargados, positiva o negativamente cargados. Los miembros de una misma clase, el caso del monocloroacético y dicloroacético, pueden variar en fuerza relativa dentro de un ámbito pequeño, cuando cambia la constante dieléctrica del solvente, pero en general se conducen de manera similar.

Los ácidos de diferentes clases cambian bastante en fuerza relativa cuando se cambia el solvente, tal el caso del acético y m. cloroacético

Los solventes acuosos empleados son de cuatro tipos:

1) Apróticos o neutros: De baja constante dieléctrica e inertes; en ellos hay poca o ninguna ionización. Generalmente se adicionan a solventes que favorecen la disociación para reprimir la solvólisis y obtener puntos finales más agudos.

2) Protofílicos o básicos: Estos solventes son aptos para la valoración de ácidos. De acuerdo con la teoría de Brönsted una base es tanto más fuerte cuanto más fácilmente acepta protones. Al disolver ácidos débiles en estos solventes, ceden más fácilmente protones cuanto más básico sea el solvente, por lo tanto dan puntos finales más agudos.

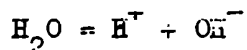
Con los ácidos fuertes, como se disocian mucho, este efecto no se nota, sino por el contrario tienden a igualar sus fuerzas; es el llamado efecto nivelante del solvente.

3) Protogénicos o ácidos: Se emplean para valorar bases, cuya fuerza exaltan por un proceso análogo al anterior. A su vez estos solventes, ejercen efecto nivelante sobre las bases fuertes.

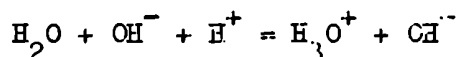
4) Anfipróticos: Son líquidos poco ionizables como el agua, el ácido acético y los alcoholes.

Tienen acción protogénica y protofílica.

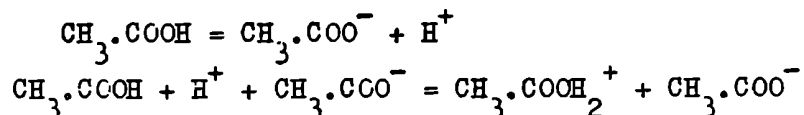
El agua funciona como ácido, según la ecuación



y como base según



Análogamente, el ácido acético se comporta de acuerdo con



Para la valoración de mezclas de ácidos, un solvente debe ser suficientemente básico como para exaltar su fuerza, sin llegar a ejercer efecto nivelante, o si se trata de ácidos fuertes y débiles, carecer de propiedades ácidas que interfieran con el más débil de la mezcla.

Los más empleados son:

Benceno - metanol en proporciones de 10 a 1

Dimetilformamida: es básico y permite valorar fenoles con indicador visual.

n Butilamina y etilendiamina: son más básicos que el anterior.

Piridina: Es básica y no ejerce tanto efecto nivelante como los anteriores.

Acetonitrilo: Es prácticamente neutro y muy apto para la resolución de mezclas

Metil-etil-cetona y metil-isobutil-cetona: Ambas han demostrado ser los solventes más versátiles para titulaciones no acuosas.

La primera da inflexiones pobres para mezclas de ácidos débiles, pero es excelente para la resolución de ácidos fuertes.

La metil-isobutilcetona, en cambio, es un excelente solvente para cualquier tipo de mezcla, pero presenta para ácidos fuertes, una interacción soluto-solvente que produce pequeños errores.

Con respecto a los titulantes la variedad ensayada ha sido grande. El hidróxido de potasio en isopropanol anhidro ha sido muy empleado - desde antiguo, al igual que los metóxidos de litio, potasio y sodio en benceno.

Otros titulantes básicos son el aminoetóxido de sodio en etilendiamina, el hidruro de litio, el sodio trifeníl metano en benceno-éter, etc.

Para ciertos métodos especiales, la bibliografía indica como agente de neutralización bases orgánicas, como por ejemplo, piridina, aminas morfolina, etc.

Sin embargo los titulantes que han dado mejor resultado son los hidróxidos de amonio cuaternarios y de ellos, el hidróxido de tetrabutíamónio. Varias son las razones que así lo determinan:

- a) Es una base suficientemente fuerte
- b) No afecta la sensibilidad del electrodo.
- c) No da, en general, precipitados gelatinosos con los ácidos.
- ch) Permite obtener soluciones en medio estrictamente anhidro.
- d) Es bastante más estable que la mayoría de los titulantes no acuosos usados hasta el presente.

De todos los sistemas de electrodos usados: antimonio-calomel; antimonio-vidrio; hidrógeno-antimonio; hidrógeno-calomel; platino-calomel; etc., el sistema vidrio-calomel resulta el más simple, reproducible y versátil.

B - PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

a) Metanol absoluto: En un balón de destilación de 3 litros se colocan dos litros de metanol 99 % P/P y 20 g de sodio, que se agregan en pequeñas fracciones. Una vez terminada la reacción, se destila empleando una columna de fraccionamiento de 1,10 m de largo y 3 cm de diámetro, empaquetada con anillos de Rashig de 5 x 5 mm y usando una relación de reflujo de 15 a 1. Se recoge la fracción que destila entre 64,6°C y 65°C a 760 mm de Hg. Se corrige el intervalo de destilación por variación de la presión atmosférica con la ecuación:

$$C = 0,033 (760 - P)$$

donde P es la presión barométrica en mm de Hg.

b) Isopropanol anhidro: Se parte de isopropanol P.A., y se absoluta de manera igual al metanol.

c) Benceno P.A.

ch) Metil-etilcetona P.A.

d) Metil-isobutilcetona comercial

e) Piridina P.A.

f) Dioxano anhidro: Absolutado de acuerdo con la técnica de Vogel

g) Acetonitrilo puro

h) Hidróxido de Potasio 0,1 N en isopropanol: se prepara disolviendo 5,61 g de hidróxido de potasio y se lleva a volumen en matraz aforado de litro. Se determina el factor valorándolo con una fracción pesada de ácido bórico P.A., previamente fundido.

- i) Hidróxido de Potasio 0,1 N en metanol: Se prepara igual que h)
- j) Metóxido de Potasio 0,1 N en benceno: A una mezcla de 40 ml de metanol y 50 ml de benceno en un frasco tapado, agregar 4 g de potasio recién cortado, en pequeños trozos por vez. Cuando el potasio se ha disuelto, adicionar el metanol necesario para obtener una solución clara. Agregar lentamente y con agitación, benceno hasta que la mezcla enturbie. Repetir alternativamente la adición de metanol y benceno hasta diluir a 1 litro. Usar siempre la mínima cantidad de metanol necesario para obtener una solución clara. El factor de la solución se determina con ácido benzoico disuelto en 25 ml de benceno-metanol 10 a 1, empleando potenciómetro y electrodos de vidrio y calomel.
- k) Hidróxido de tetrabutylamonio: Disolver 40 g de ioduro de tetrabutylamonio en 90 ml de metanol absoluto. Colocar en un baño de hielo y adicionar 20 g de óxido de plata puro, en polvo finamente dividido, tapar el frasco y agitar intermitentemente durante 1 hora. Centrifugar unos pocos ml de la mezcla y ensayar el líquido sobrenadante para ioduros. Si el ensayo es positivo, agregar 2 g de óxido de plata y agitar 30 minutos más. Filtrar a través de un embudo filtrante de poro fino y lavar frasco y precipitado con 3 porciones de 50 ml cada una, de benceno seco y frío y adicionarlo al filtrado. Diluir a 1 litro con el mismo benceno. Burbujear la solución con nitrógeno 5 minutos. El factor se determina potenciométricamente con ácido benzoico.
- l) Morfolina 0,1 N en acetonitrilo se disuelven 8,71 g de morfolina en acetonitrilo, y se diluyen a 1 litro en matraz aforado. El factor se determina con ácido benzoico.

Aparatos

- a) Titrimetro Metrohm Tipo E 166
- b) Electrodos de vidrio y calomel. En el electrodo de calomel se reemplazó la solución acuosa saturada de cloruro de potasio, por solución saturada de la misma sal en metanol absoluto. De esta manera, el electrodo aumenta su sensibilidad y al mismo tiempo, se evita la precipitación de sal al trabajar en medio no acuoso.
- c) Bureta de 25 ml graduada al 0,05 ml, con esmeril standard adaptable al vaso de titulación y tubo esmerilado para deshidratante.

ch) Matraces aforados, pipetas de doble aforo y pesafiltros.

Ensayos realizados

En todos los ensayos realizados, se hicieron soluciones de los ácidos individuales en los diversos solventes, pesando una cantidad adecuada de los mismos y llevando a volumen en matraz aforado con el solvente particular empleado. Para cada determinación, se colocó en el vaso de titulación el volumen de solución correspondiente, o la mezcla de la misma, medidos con bureta y completando a 25 ml con el solvente.

En todas las valoraciones se trató como fundamental, lograr la resolución de mezclas de ácidos acético-monocloroacético, para el control rápido de la primera etapa de la cloración y de mezclas de ácidos monocloroacético-dicloroacético, para el control de la última parte del proceso industrial.

Con fines teóricos se ensayó la valoración de otras mezclas.

En primer lugar, se buscó obtener curvas potenciométricas con sales que permitan la determinación de todos los ácidos presentes en la mezcla. Cuando se encontraron el titulante y el solvente más adecuados para lograrlas, pudo intentarse el dosaje de los ácidos presentes.

Por ello, para no hacer demasiado largo este texto (se realizaron alrededor de 130 valoraciones, con cantidades pesadas de ácidos) sólo se incluyen los gráficos más interesantes, que permitieron seleccionar solventes y titulantes y se reserva la inclusión de tablas, para aquellos casos en que puede intentarse la resolución cuantitativa de todos los ácidos presentes.

1 - TITULANTE: KOH 0,1 N EN METANOL ABSOLUTO

a) Empleando alcoholes como solvente

Aunque los alcoholes no han demostrado ser solventes favorables para la titulación de ácidos débiles, resultan útiles para los ácidos fuertes.

Las curvas de valoración obtenidas para los ácidos individuales, ver Gráfico N° 12, muestran que el isopropanol anhidro es más apto que el metanol, pues da saltos más amplios.

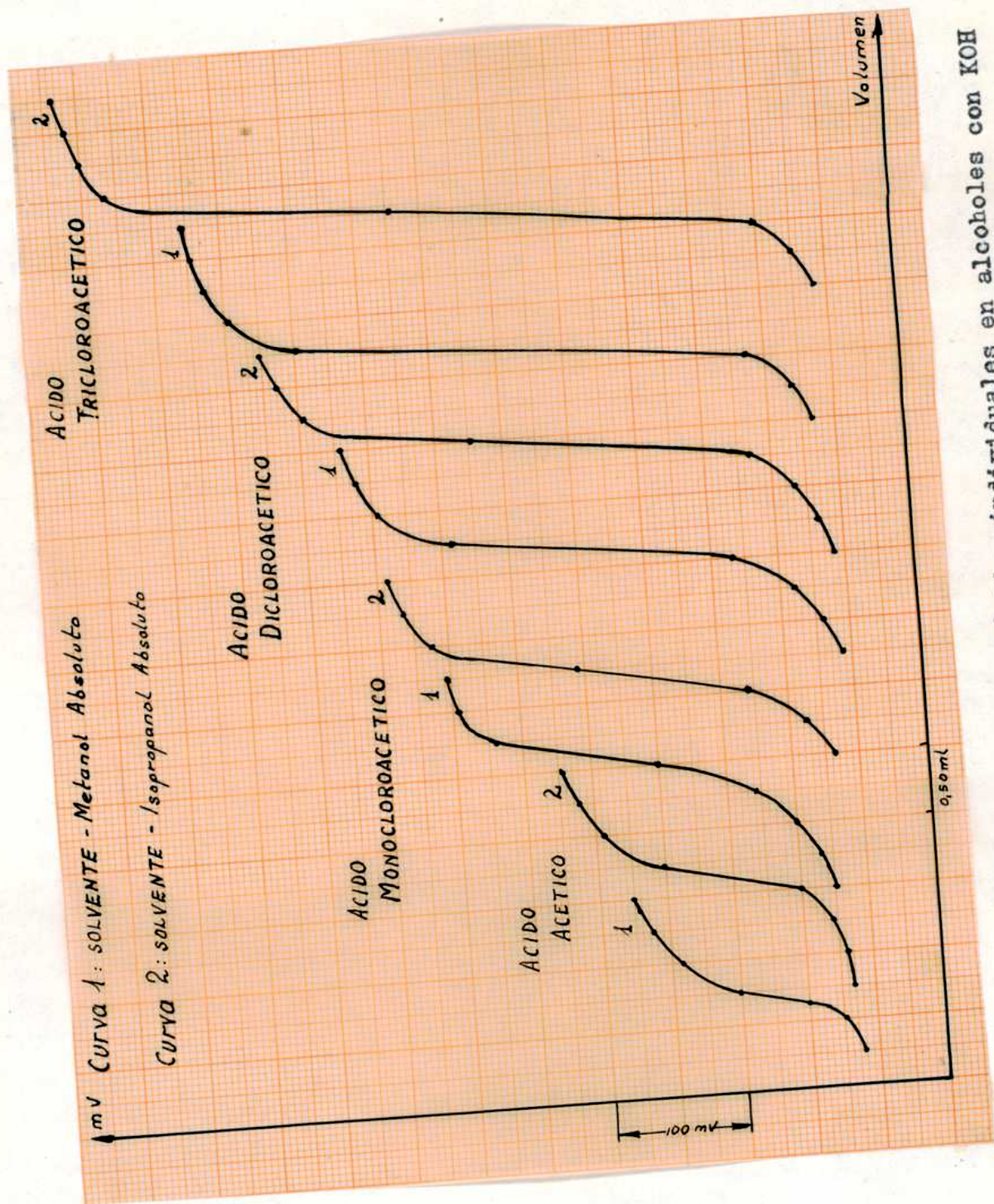


GRAFICO Nº 12 - Valoración de los ácidos individuales en alcoholes con KOH
0,1 N en metanol absoluto

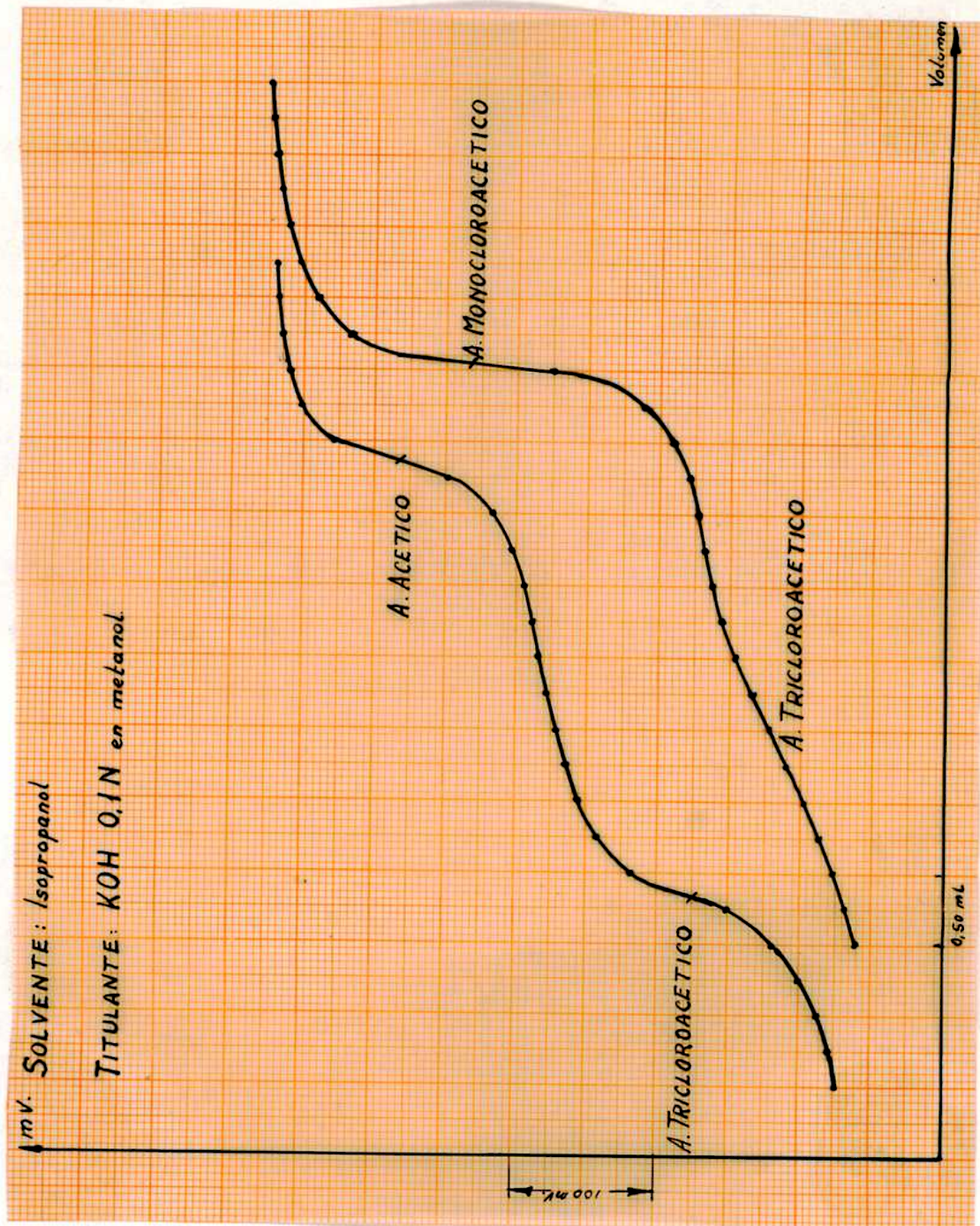


GRAFICO N° 13 - Valoración de mezclas de ácidos en isopropanol con KOH 0,1 N en metanol absoluto

Al hacer la valoración de mezclas de los ácidos se encuentra que - las de acético-monocloroacético. monocloroacético-dicloroacético; acético-dicloroacético presentan una sola inflexión.

Dos saltos netos se obtienen cuando se valora acético-tricloroacético. Las mezclas de monocloroacético-tricloroacético presentan una inflexión bien definida y una muy pequeña, apenas perceptible. Ver Gráfico N° 13.

b) Empleando cetonas como solvente

Se utilizaron metil-etilcetona (Butanona) y metil-isobutilcetona.

Las curvas de valoración obtenidas con los ácidos individuales demuestran que los saltos de potencial son más amplios que cuando se emplean alcoholes. Prácticamente, las dos cetonas usadas se comportan de manera similar, aunque la metil-isobutilcetona mejora un poco los saltos que da el ácido acético.

De cualquier manera la valoración de mezclas no permiten la resolución más que de aquéllas formadas por acético y tricloroacético (Ver Gráfico N° 14).

Las curvas de mezclas de dicloroacético-acético presentan una inflexión muy débil y otra neta, al igual que las de monocloroacético-tricloroacético.

2 - TITULANTE: KOH 0,1 N EN ISOPROPANOL ANHIDRO

En general mejora los saltos obtenidos empleando como titulante MOH en metanol. Es un poco más inestable; con el tiempo enturbia y baja su título .

a) Empleando alcoholes como solvente

Los resultados son similares a los obtenidos trabajando con KOH en metanol absoluto. Los saltos son un poco más amplios y se cumple también el hecho que el isopropanol es más apto como solvente que el metanol.

b) Empleando cetonas como solvente

También en este caso los resultados son más favorables que con el titulante anterior.

Cuando se valora una mezcla de ácidos acético-monocloroacético con

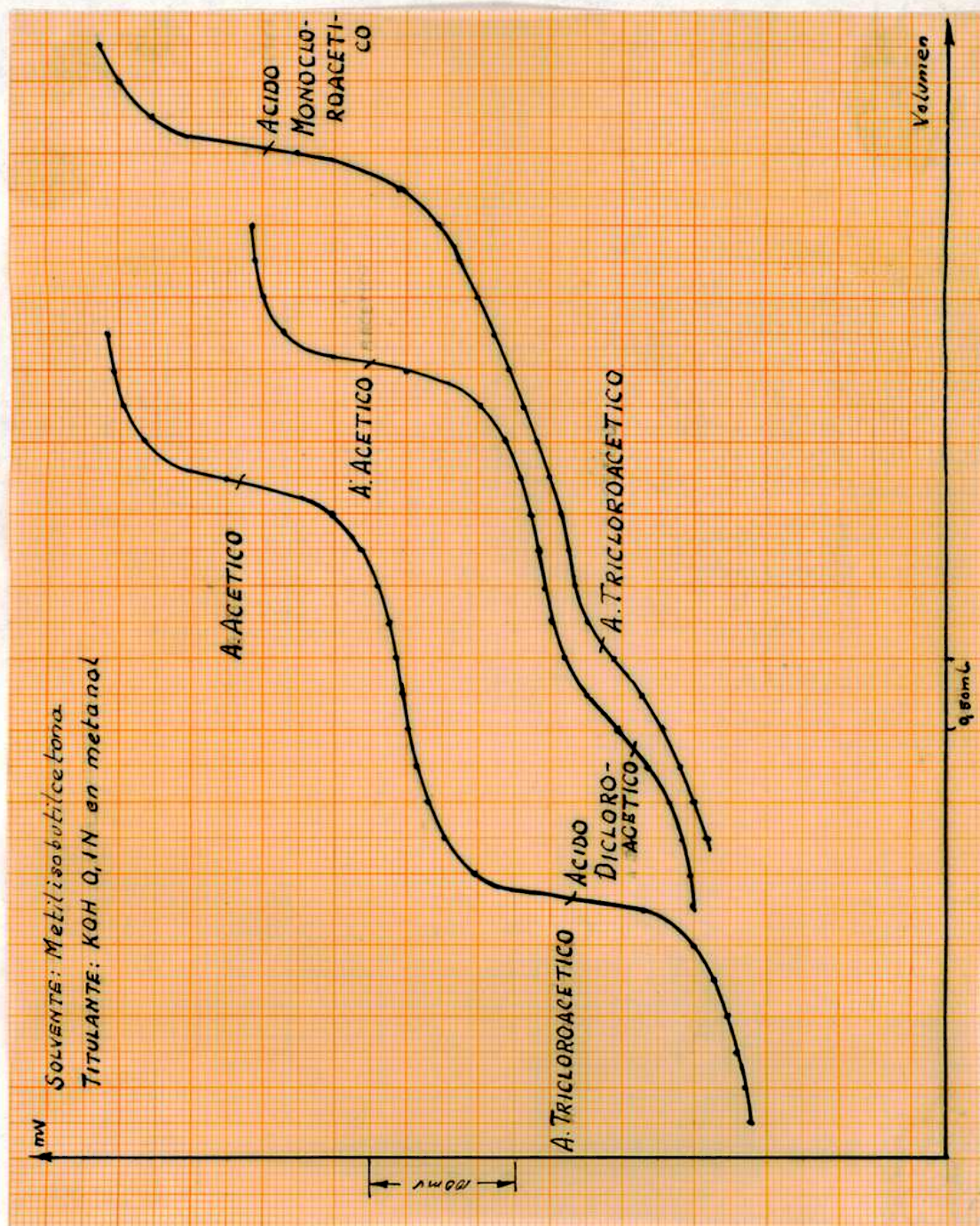


GRAFICO N° 14 - Valoración de mezclas de ácidos en cetonas con KOH 0,1 N en metanol absoluto

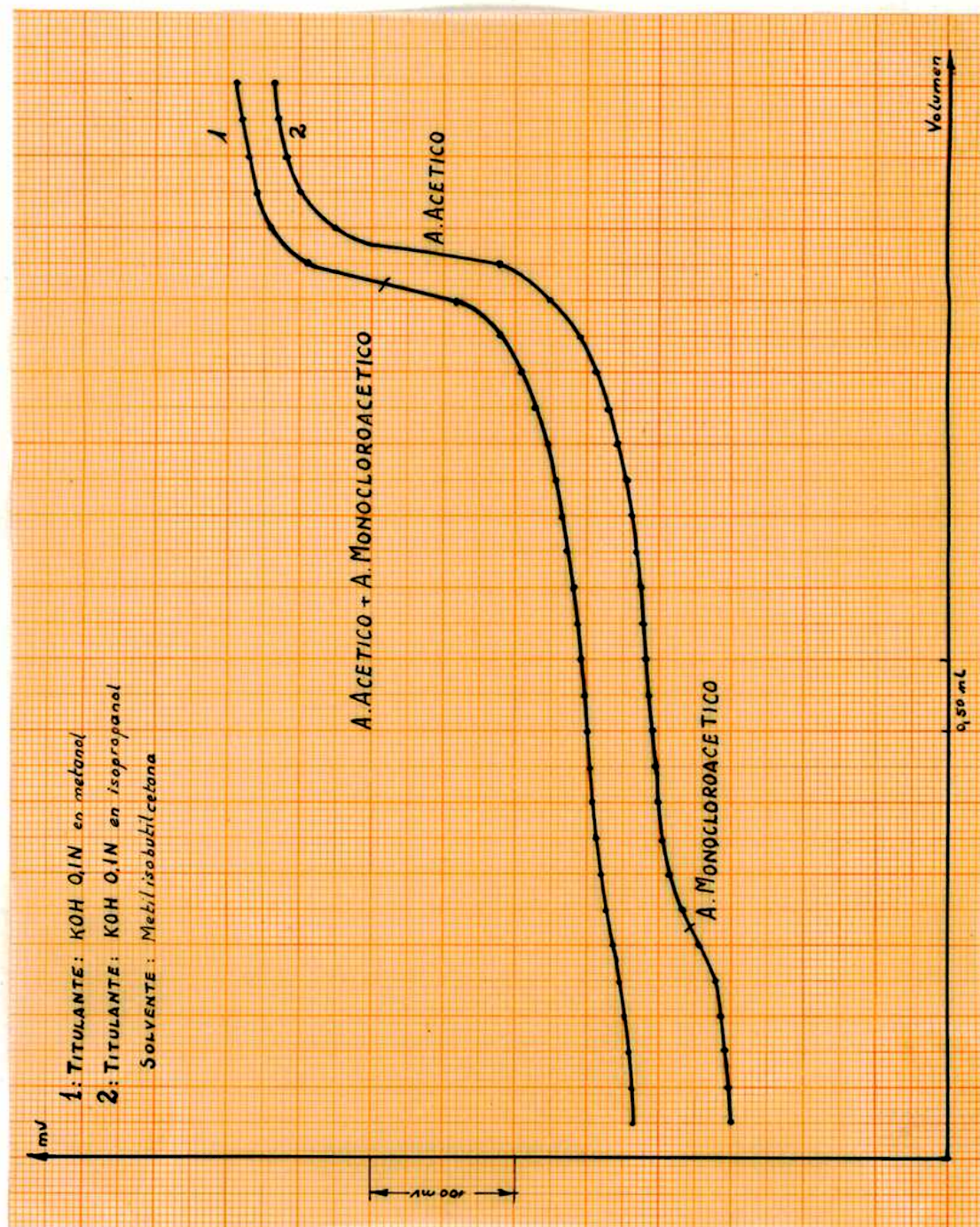


GRAFICO N° 15 - Valoración de mezclas de acético-monocloroacético en metil-isobutil cetona

hidróxido de potasio en metanol, aparece una sola inflexión; cuando se emplea hidróxido de potasio en isopropanol, se insinúa una ligera inflexión correspondiente al monocloroacético y el salto final correspondiente a la acidez total (Ver Gráfico N° 15).

Para las mezclas acético-tricloroacético, acético-dicloroacético y monocloroacético-tricloroacético se mejora el poder de resolución aunque salvo para la primera de ellas, no es posible la determinación cuantitativa de los dos ácidos con suficiente seguridad.

c) Empleando acetónitrilo como solvente

Los resultados obtenidos son mejores que cuando se emplean cetonas para valorar las mezclas de ácidos dicloroacético-acético y monocloroacético-tricloroacético. En estos casos la primera inflexión aparece más marcada.

Cuando se valoran soluciones de tricloroacético-acético aparecen 2 inflexiones netas que permiten la determinación cuantitativa de ambos ácidos. Las soluciones de monocloroacético-acético no se mejoran mayormente en este solvente. Ver Gráfico N° 16.

ch) Empleando piridina como solvente

Resultó el más apto de los solventes ensayados con este titulante, para la resolución de mezclas.

En el caso de monocloroacético-acético aparecen dos inflexiones, aunque la primera no es del todo precisa. Ver Gráfico N° 17.

Para las otras mezclas que ya dan dos inflexiones en los solventes anteriores, el empleo de piridina mejora la resolución, sobre todo porque los saltos son más netos, es decir, que en la equivalencia, la curva se aproxima más a la vertical.

Los mejores resultados se obtienen cuando las valoraciones se efectúan en atmósfera de nitrógeno, con lo cual se evita la absorción de anhídrido carbónico del aire.

En algunos casos se produce enturbiamiento o precipitación, que con una buena agitación no altera los resultados.

3 - TITULANTE: METOXIDO DE POTASIO 0,1 N EN BENCENO

En general los saltos son más amplios que con los otros titulantes

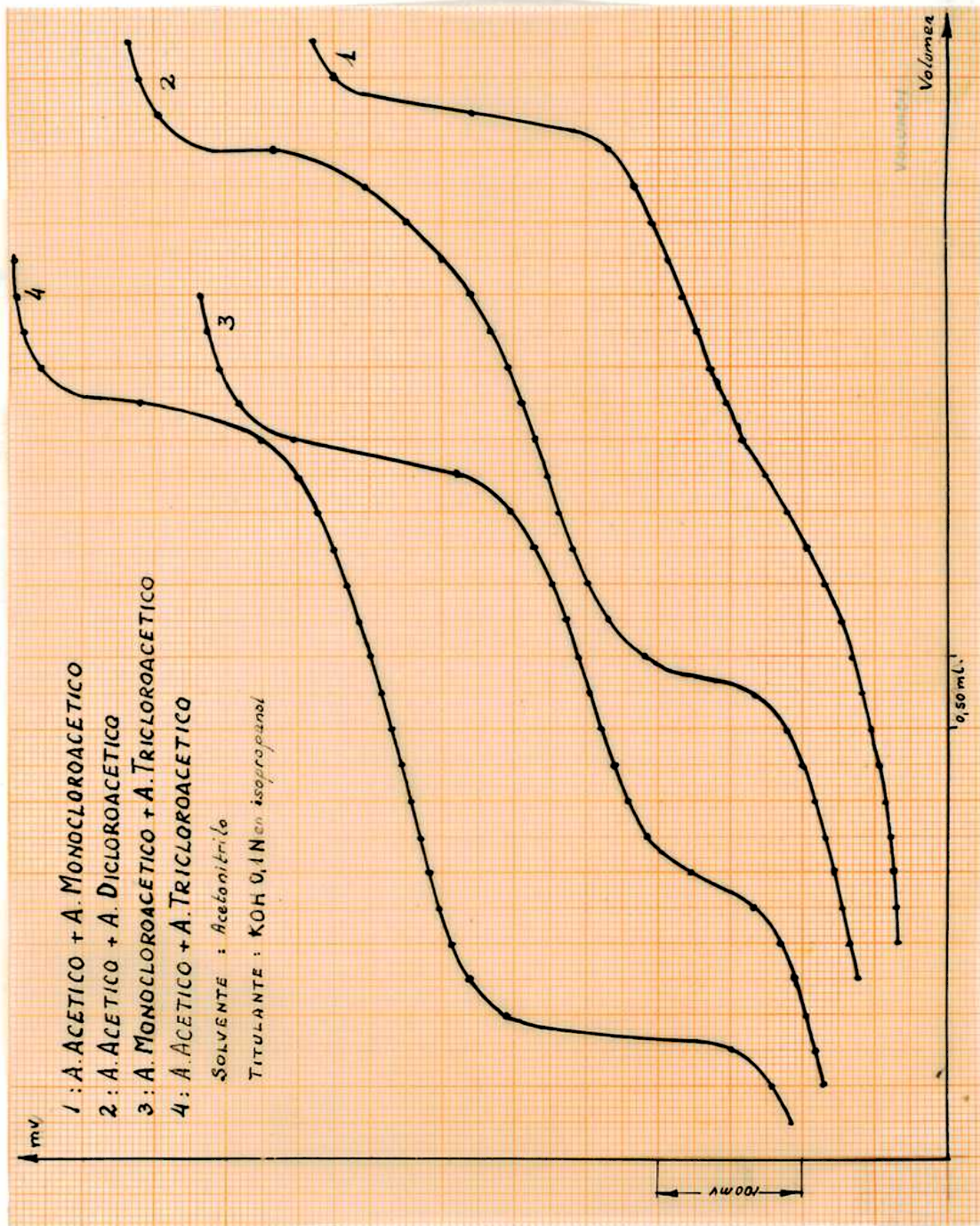


GRAFICO N° 16 - Valoración de mezclas de ácidos en acetonitrilo con KOH en isopropanol

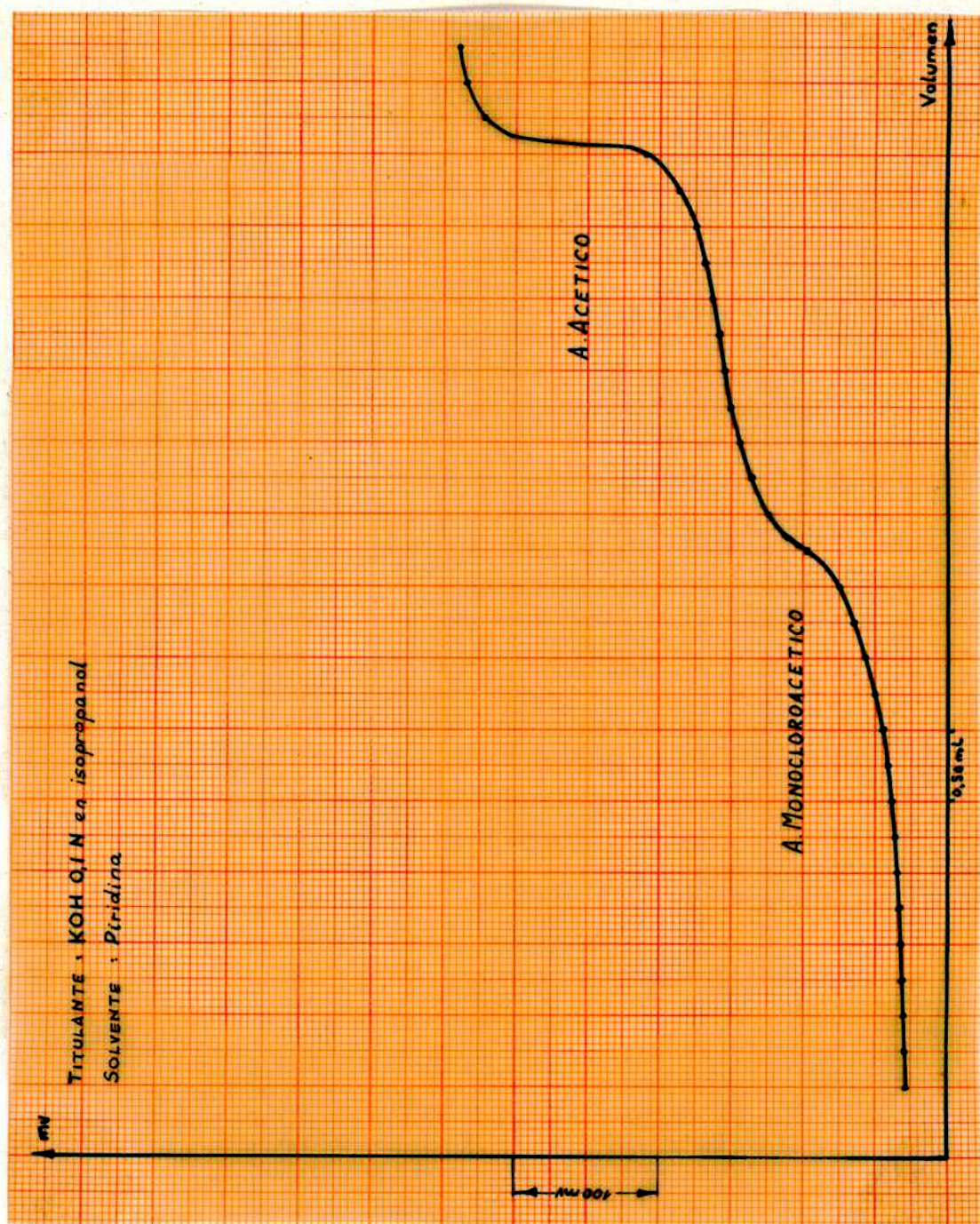


GRAFICO N° 17 - Valoración de mezclas de acético-monocloroacético en piridina
con KOH en isopropanol

ensayados hasta este momento.

Puede suceder que produzca precipitaciones o enturbiamiento, pero ello no altera los resultados.

Con el tiempo suele separar una segunda capa muy pequeña en el recipiente donde se guarda; ese inconveniente se soluciona agregando una pequeñísima cantidad de metanol absoluto y repitiendo el factor con ácido benzoico.

a) Empleando alcoholes como solvente

Se mejoran las inflexiones obtenidas con los titulantes anteriores. Esa mejora se destaca por el hecho que para la mezcla acético-monocloroacético, aparece una pequeña inflexión correspondiente al ácido monocloroacético, además de la que indica la acidez total.

En el Gráfico N° 18 se comparan las curvas obtenidas cuando se valoran dichas mezclas en isopropanol usando hidróxido de potasio en metanol y metóxido de potasio en benceno.

b) Empleando cetonas como solventes

Ya que prácticamente no hay diferencia entre la butanona y la metil-isobutilcetona, los ensayos se hicieron con ésta.

Al valorar los ácidos clorados aparece un punto de inflexión en la equivalencia, cosa que no sucede en la valoración del ácido acético (Ver Gráfico N° 19). Por esa razón esta irregularidad se atribuye a que el metóxido de potasio, que es base fuerte, al llegar a la neutralidad produce la excisión de algún átomo de cloro de la molécula halogenada.

Para certificar este hecho se realizaron las valoraciones de los ácidos individuales en un solvente no polar, como el benceno. En este caso las inflexiones son más amplias y no aparece ninguna irregularidad. Lamentablemente el benceno no presenta poder de resolución para las mezclas razón por la cual debe desecharse (Ver Gráfico N° 20).

Con respecto a la valoración de mezclas en metil-isobutilcetona se mejoran las inflexiones obtenidas con los titulantes anteriores.

De cualquier manera desde el punto de vista del presente trabajo, las que más interesan, son las de ácido monocloroacético-dicloroacético y acético-monocloroacético. La primera de ellas se comporta como

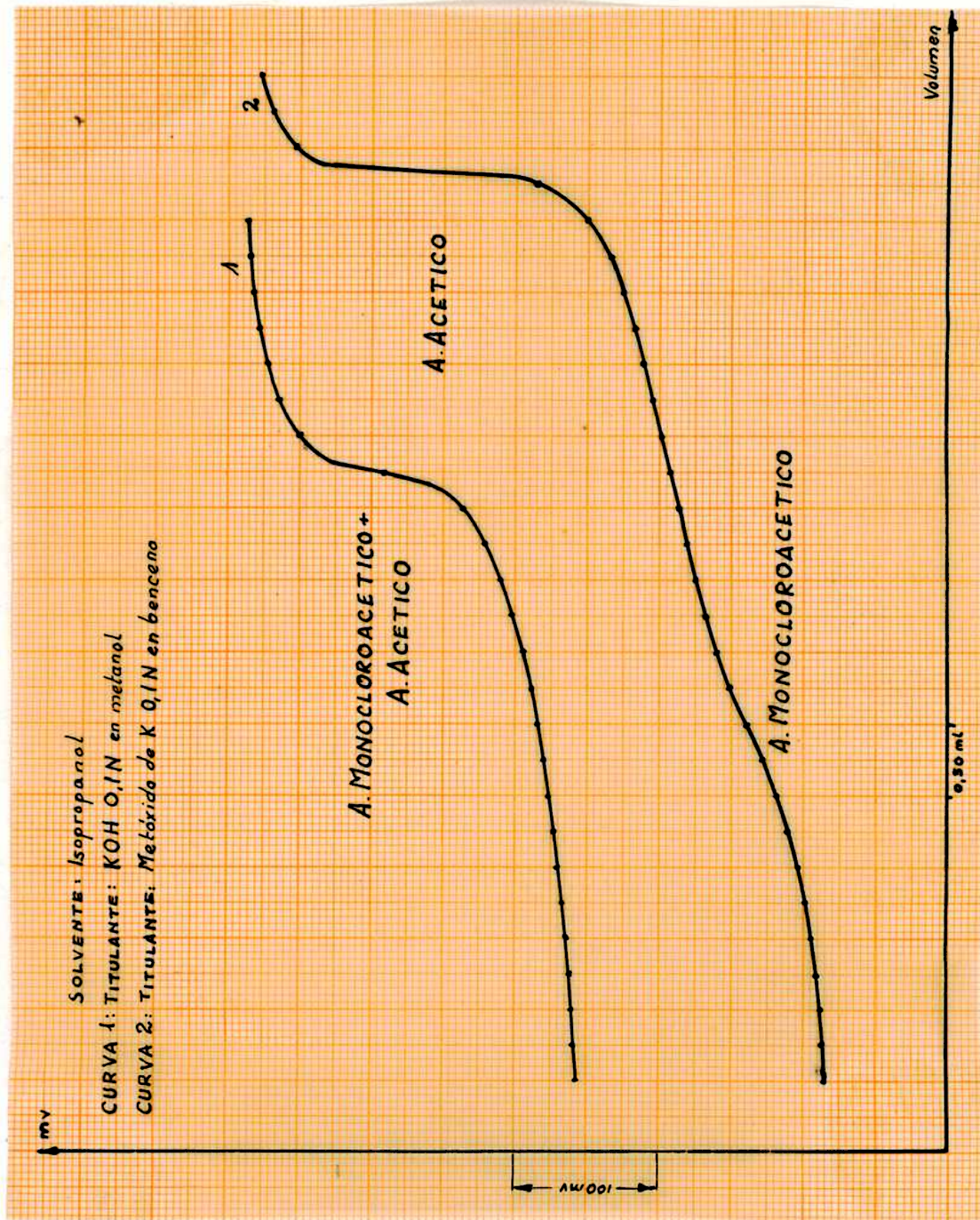


GRAFICO N° 18 - Valoración de mezclas de acético-monocloroacético en isopropanol con distintos solventes

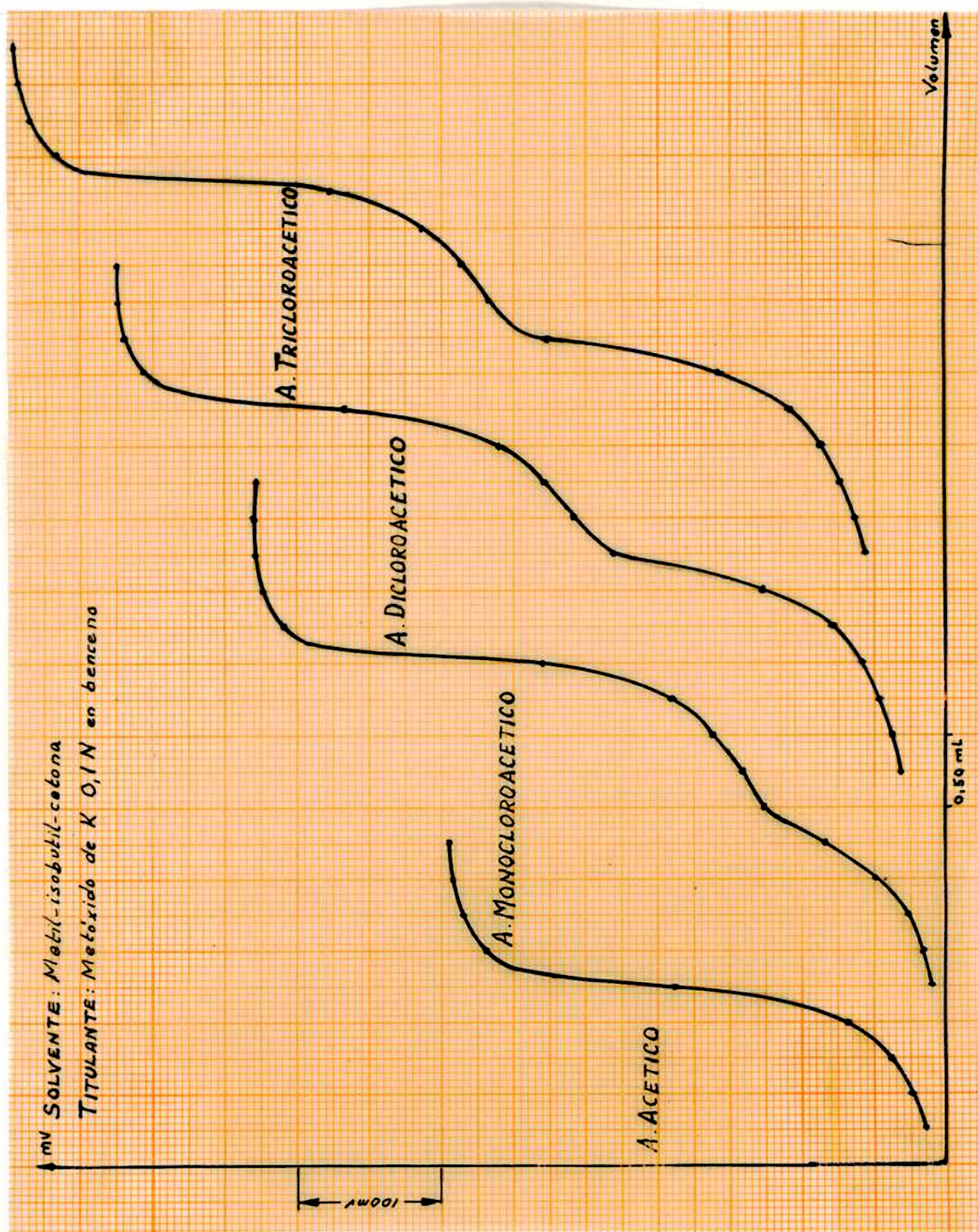


GRAFICO N° 19 - Valoración de ácidos aislados en metil-isobutil-cetona con metóxido de K en benceno

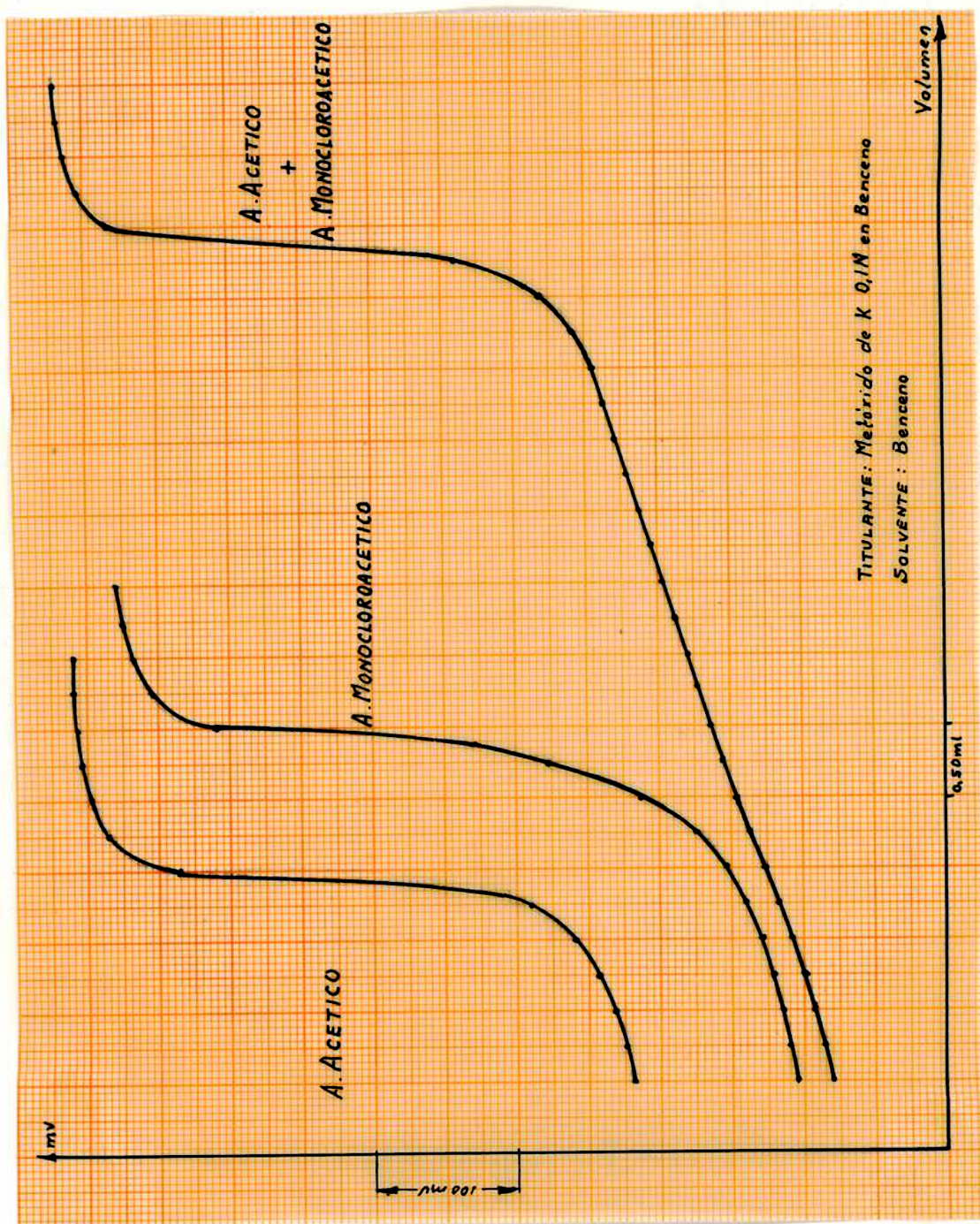


GRAFICO N° 20 - Valoración de ácidos y mezclas en benceno con metóxido de K

monobásica en la presente titulación. La segunda, da curva con dos inflexiones. La primera de ella no es muy precisa y varia con la relación de concentraciones de ambos ácidos (Ver Gráfico N° 21). Para este caso no aparece el punto de irregularidad mencionado cuando se valoran los ácidos halogenados en metil-isobutilcetona con metóxido de potasio; probablemente ello es debido a que al neutralizar al monocloroacético todavía hay acidez libre suficiente correspondiente al ácido acético de la mezcla.

Con respecto a estas valoraciones es interesante hacer notar que una pequeña cantidad de agua hace desaparecer la primera inflexión. La valoración de una mezcla con 70 % de ácido monocloroacético y 30 % de ácido acético da una sola inflexión, cuando se emplea metil-isobutilcetona a la que se agregó 3 % V/V de agua y el metanol absoluto necesario para homogeneizar ambas capas.

c) Empleando acetonitrilo como solvente

En este caso aparecen irregularidades en las curvas potenciométricas tanto de los ácidos individuales, como de las mezclas. La valoración en blanco del solvente acusa un consumo de titulante de 0,5 ml aproximadamente, pero da una curva normal. (Ver Gráfico N° 22)

Los saltos de potencial son más amplios que con los solventes anteriores. De cualquier manera para mezclas monocloroacético-dicloroacético, la curva da una sola inflexión y para mezclas de acético-monocloroacético da dos inflexiones, pero la primera de ellas, menos precisa que cuando se emplea cetonas.

El acetonitrilo favorece notablemente la resolución de mezclas de monocloroacético-tricloroacético. De no ser por la irregularidad que aparece en el punto de equivalencia permitiría el dosaje cuantitativo de ambos ya que para el tricloroacético da un salto total de 300 mv y para el monocloroacético de 400 mv. (Ver Gráfico N° 23)

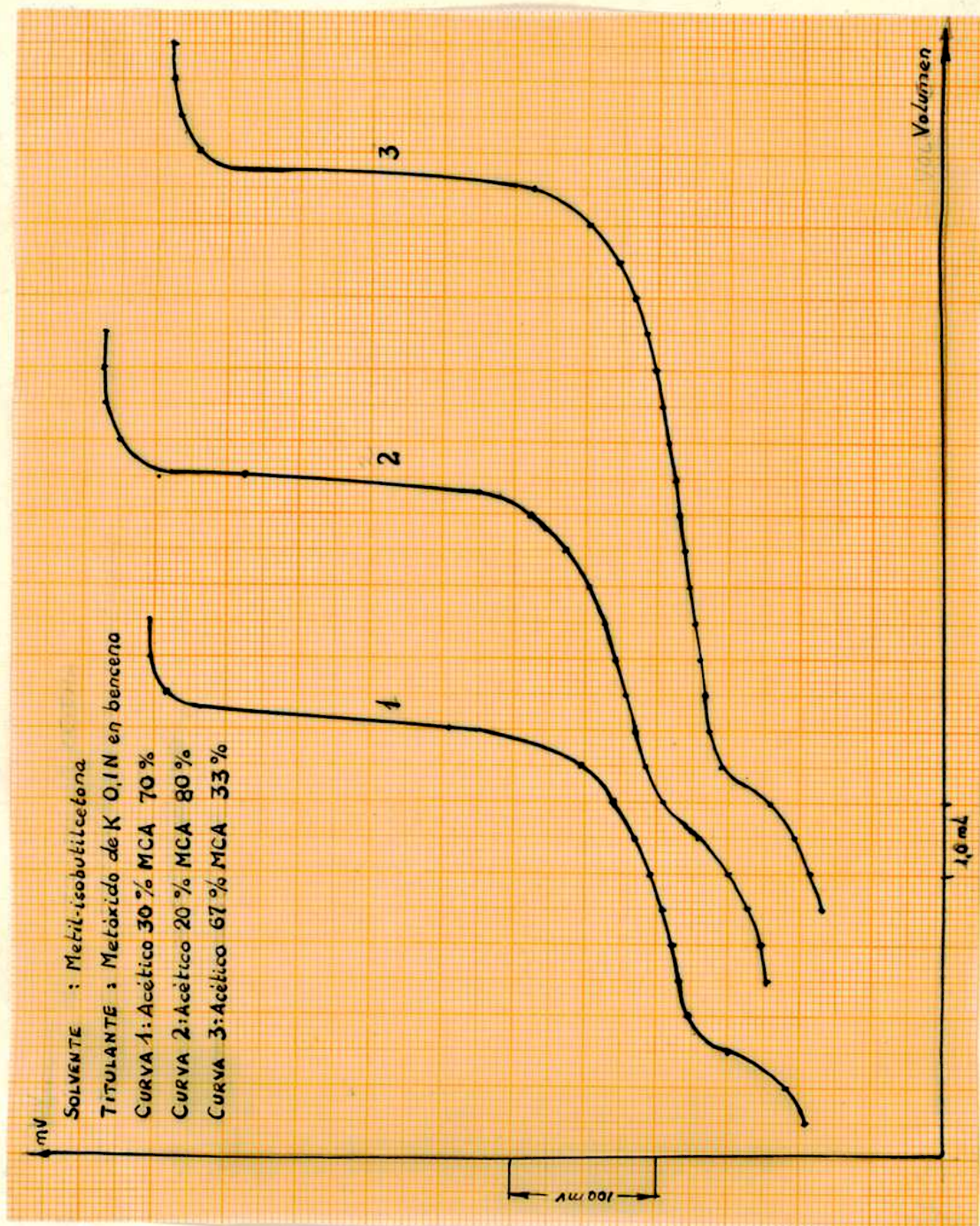


GRAFICO N° 21 - Valoración de distintas mezclas de ácidos monocloroacético y acético en metil-isobutil-cetona



GRAFICO Nº 22 - Valoración de mezclas de ácidos en acetonitrilo con metóxido de K en benceno

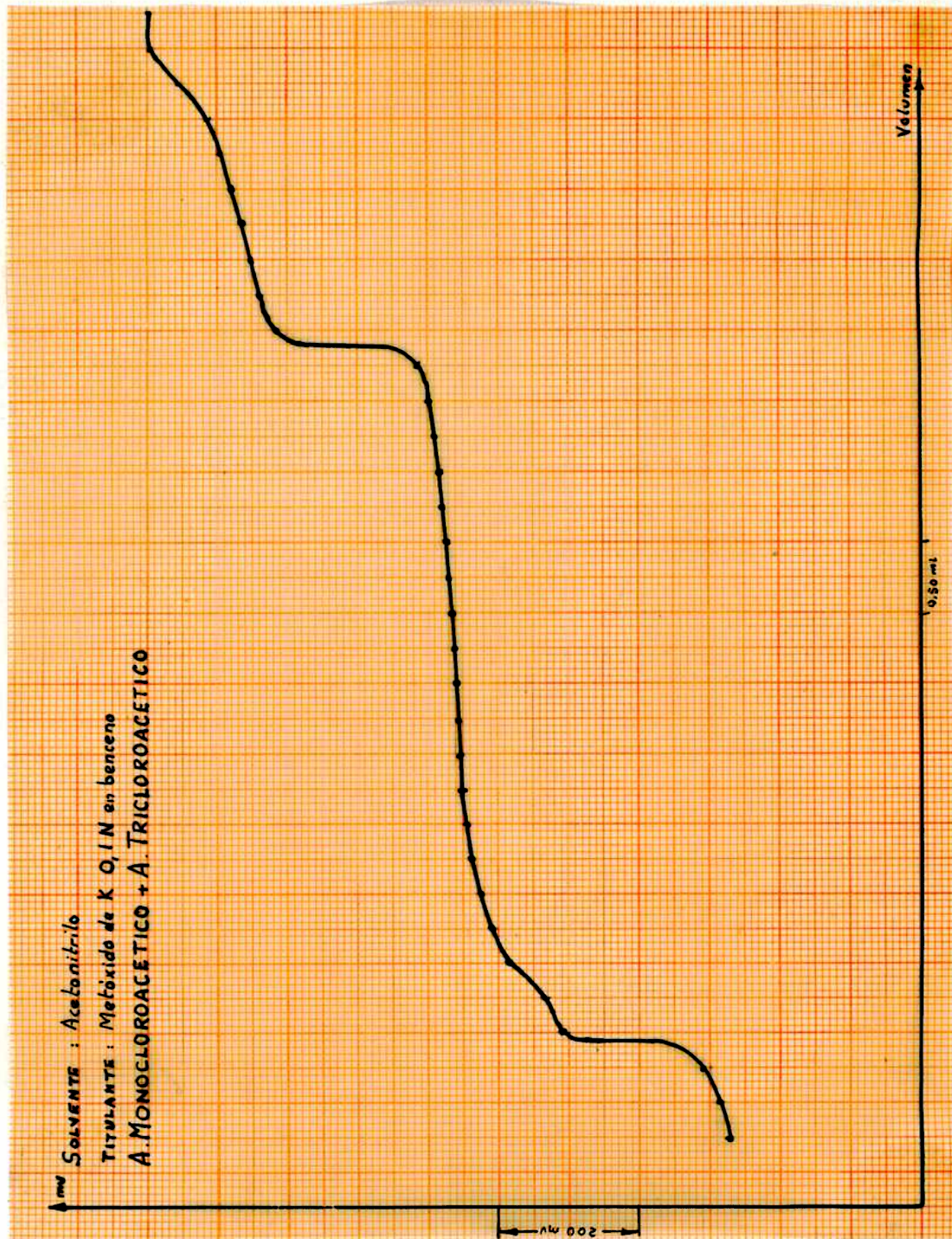


GRAFICO N° 23 - Valoración de mezclas de ácidos monocloroacético y tricloroacético en acetonitrilo

ch) Empleando piridina como solvente

En este caso las curvas resultan completamente normales.

Son más chatas, es decir, la diferencia de potencial no es tan grande como cuando se emplea cetona, pero son más netas porque el salto es más brusco. Las mezclas monocloroacético-dicloroacético da una sola inflexión. La de acético-monocloroacético da dos, razón por la cual se le dió atención preferencial, ya que es una de las que interesan al objeto del presente trabajo. Se estudiaron mezclas de dichos ácidos en relaciones distintas de concentración (Ver Gráfico N° 24).

Con el objeto de tratar de ampliar las diferencias de potencial obtenidas se empleó como solvente. una solución de metil-isobutilcetona y piridina al 50 % V/V, pero ello no produjo ventajas importantes.

En el Gráfico N° 25 se muestran las diferencias de las curvas halladas, cuando se valoran una mezcla que contiene alrededor de 75% de monocloroacético y 25 % de ácido acético, con metóxido de potasio como titulante y distintos solventes. Se deduce la ventaja de la piridina.

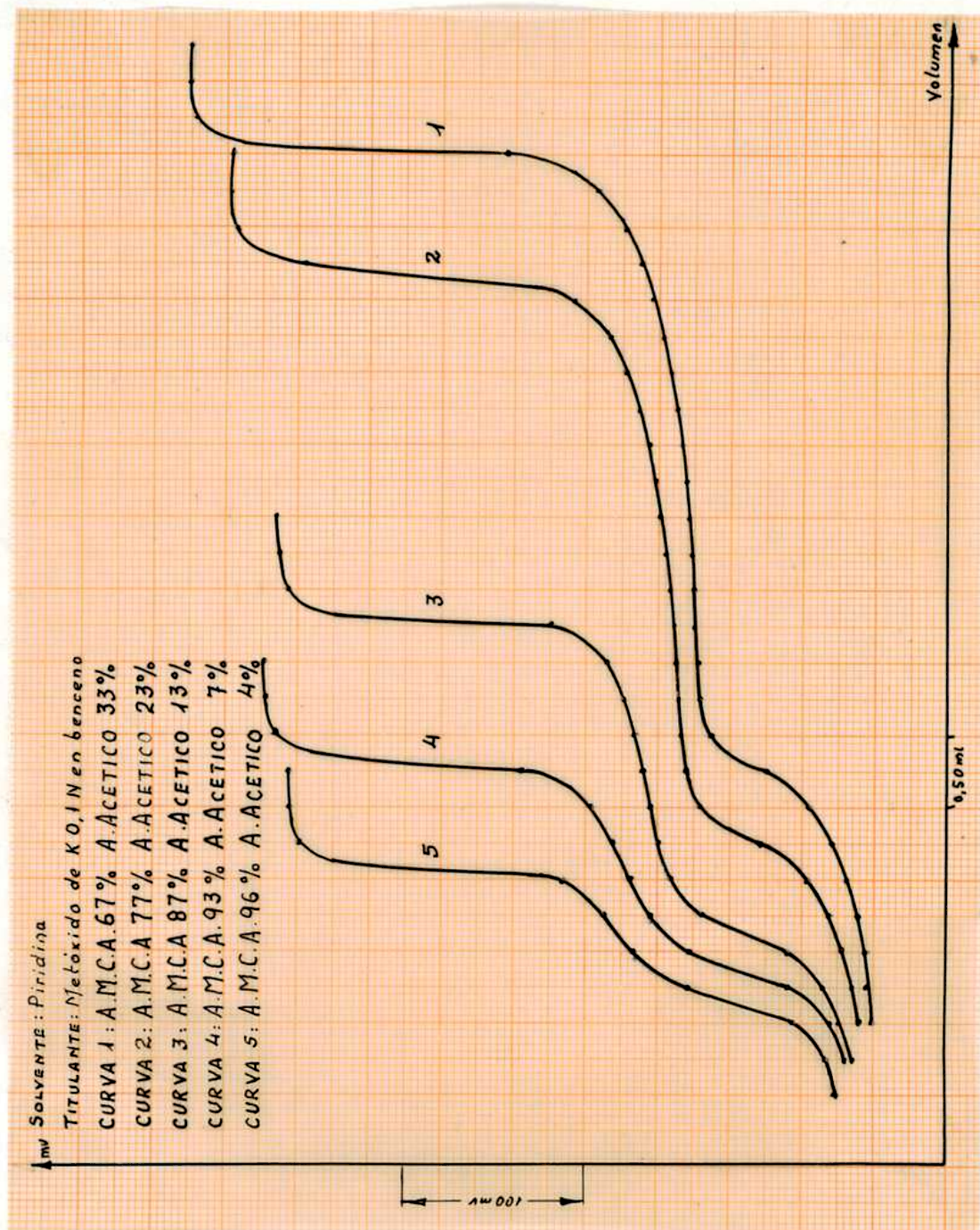


GRAFICO Nº 24 - Valoración de distintas mezclas de ácidos acético-monocloro-
 acético en piridina

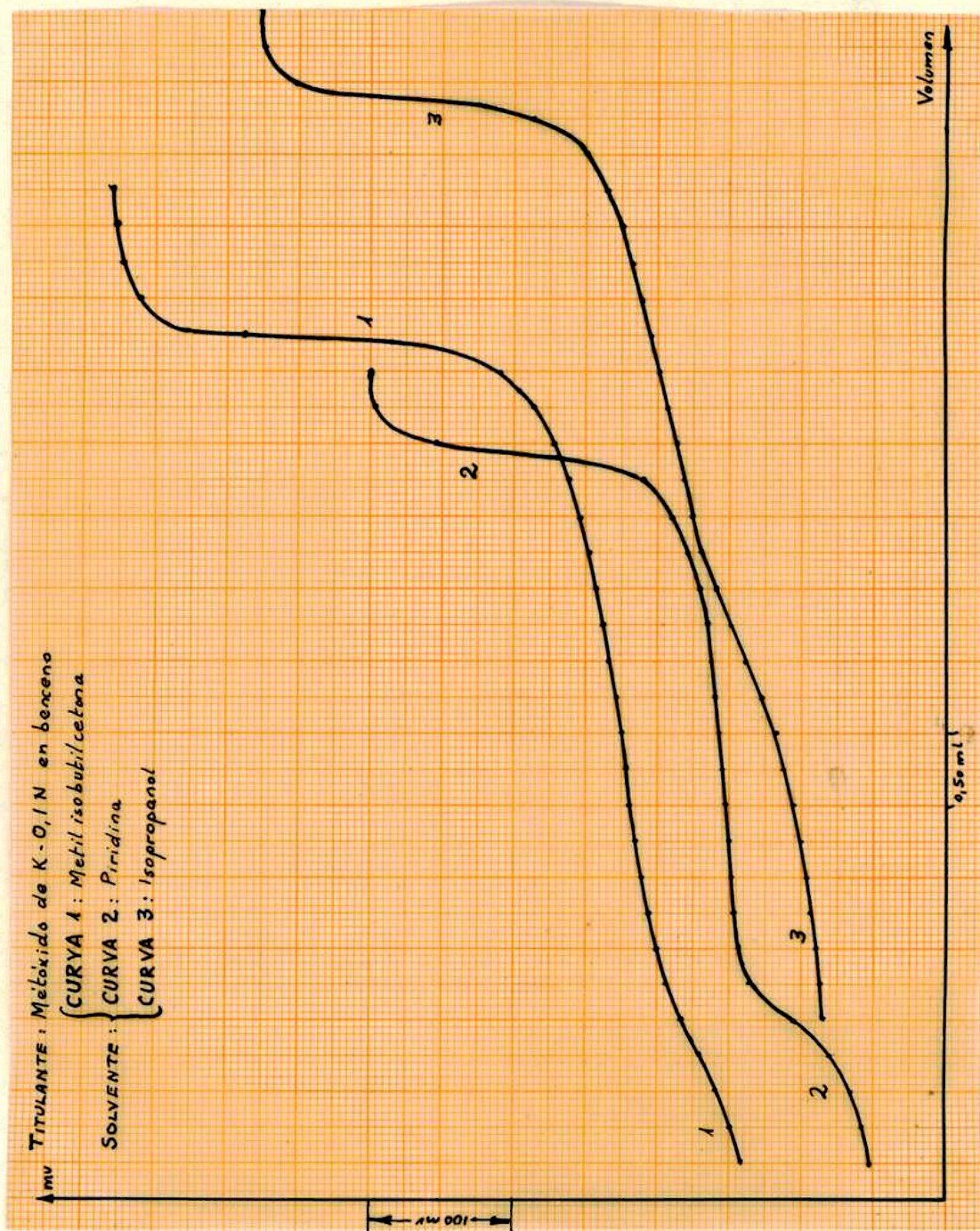


GRAFICO N° 25 - Valoración de una mezcla de acético-monocloroacético en dis-
 tintos solventes

A continuación se incluyen como ejemplo, algunas de las tablas de valores obtenidas en las experiencias, que sirvieron para la confección de los gráficos. Para no hacer demasiado larga esta redacción repitiendo tablas, que por otra parte se ilustran en los gráficos, sólo se transcriben unas pocas correspondientes al metóxido de potasio, que es el más útil de los considerados hasta ahora.

VOLUMEN DE METOXIDO 0,1N ml	VOLTAJE LEIDO mv			
	A. ACETICO	A. MONOCLOROAC.	A. DICLOROACET.	A. TRICL, AC.
0	0	0	0	0
8	144	125	153	207
8,50	152	- -	- -	222
8,75	- -	- -	- -	234
9	166	136	162	257
9,25	173	- -	- -	304
9,50	188	141	167	434
9,75	218	- -	- -	467
10	340	148	174	486
10,25	470	153	- -	512
10,50	485	159	182	565
10,75	- -	167	188	768
11	494	177	196	785
11,25	- -	193	209	793
11,50	- -	235	227	795
11,75	- -	278	277	796
12	500	293	382	797
12,25	- -	312	408	- -
12,50	- -	338	427	- -
12,75	- -	429	457	- -
13	501	610	567	796
13,25	- -	624	706	- -
13,50	- -	- -	720	- -
13,75	- -	- -	724	- -
14	- -	628	725	---

TABLA N° 17 - Valoración de ácidos individuales en metil-isobutilcetona con metóxido de potasio 0,1 N en benceno.

VOLÚMEN DE METOXIDO 0,1N ml	VOLTAJES LEIDOS en mv		
	A.ACETICO	A.MONOCLOROACETICO	A.ACETICO+A.M.C.A.
0	0	0	0
3	207	134	180
3,50	- -	- -	192
4	232	145	208
4,50	- -	- -	226
5	254	156	246
5,50	- -	- -	263
6	276	166	280
6,50	- -	- -	297
7	297	176	312
8	320	185	346
8,50	- -	- -	380
8,75	- -	- -	440
9	361	194	682
9,25	390	- -	704
9,50	636	- -	713
9,75	684	- -	- -
10	698	206	719
10,25	704	- -	- -
10,50	708	216	- -
10,75	710	- -	-
11	711	230	723
11,50	- -	253	- -
11,75	- -	273	- -
12	712	312	724
12,25	- -	378	- -
12,50	- -	611	- -
12,75	- -	654	- -
13	- -	667	- -
13,25	- -	674	- -
13,50	- -	678	- -

TABLA N° 18 - Valoración de ácidos individuales y mezclas en benceno, con metóxido de potasio 0,1 N en benceno.

VOLUMEN de METOXIDO 0,1N ml	VOLTAJE LEIDO mv		
	A.ACET.,+A.M.C.A.	A.ACET.,+A.M.C.A.	A.ACET.,+A.M.C.A.
0	0	0	0
1,50	103	- -	- -
1,75	110	- -	- -
2	121	88	71
2,25	139	- -	- -
2,50	155	- -	77
3	163	94	83
3,50	167	96	94
4	169	98	110
4,25	- -	- -	124
4,50	- -	102	147
4,75	- -	- -	173
5	177	104	178
5,50	- -	108	184
6	184	111	190
7	192	122	205
7,50	- -	126	214
7,75	- -	133	- -
8	202	138	228
8,25	- -	143	239
8,50	208	149	253
8,75	- -	159	275
9	216	170	346
9,25	- -	185	526
9,50	- -	194	540
9,75	- -	201	549
10	247	208	553
10,25	262	- -	- -
10,50	268	215	- -
10,75	429	- -	- -
11	520	222	552
11,25	529	- -	- -
11,50	535	229	- -
11,75	538	- -	- -
12	540	237	- -
12,50	- -	248	- -
12,75	- -	254	- -
13	541	265	- -
13,25	- -	273	- -
13,50	- -	288	- -
13,75	- -	310	- -
14	540	488	- -
14,25	- -	563	- -
14,50	- -	574	- -

TABLA N° 19 - Valoración de mezclas de ácidos en cetonas con metóxido de potasio 0,1 N en benceno

VOLUMEN DE METOXIDO 0,1N ml	VOLTAJE LEIDO mv		
	A.M.C.A.+A.D.C.A.	A.M.C.A.+A.ACET.	A.M.C.A.+A.T.C.A.
0	0	0	0
4	264	212	259
4,25	274	217	270
4,50	282	225	285
4,75	291	234	296
5	299	247	511
5,25	307	267	530
5,50	314	286	582
5,75	321	300	605
6	324	311	624
6,25	--	319	638
6,50	--	327	648
6,75	--	--	652
7	330	339	654
8	340	353	664
9	357	365	680
9,25	364	--	--
9,50	372	374	696
9,75	384	380	712
10	414	388	920
10,25	620	402	940
10,50	660	426	--
10,75	731	490	--
11	750	526	982
11,25	750	612	1010
11,50	--	626	1050
11,75	--	632	1096
12	--	634	1.100
12,25	--	634	1100

TABLA N° 20 - Valoración de mezclas de ácidos en acetonitrilo con metóxido de potasio 0,1 N en benceno

VOLUMEN DE METOXIDO 0,1N ml	VOLTAJE LEIDOS mv				
	AAc:0,025g MCA:0,045g	AAc:0,025g MCA:0,073g	AAc:0,014g MCA:0,073g	AAc:0,009g MCA:0,073g	AAc:0,006g MCA:0,073g
0	0	0	0	0	0
3	41	22	19	12	14
3,50	45	-	-	-	-
4	55	25	21	19	18
4,25	64	-	-	-	-
4,50	76	-	-	-	-
4,75	101	-	-	-	-
5	131	31	27	26	22
5,25	137	34	-	-	-
5,50	138	36	-	-	-
6	140	40	35	32	30
6,50	- -	47	42	38	38
6,75	- -	53	47	42	43
7	148	58	52	46	48
7,25	- -	65	60	56	54
7,50	154	77	68	65	66
7,75	- -	105	89	98	84
8	164	138	135	142	144
8,10	- -	- -	- -	152	160
8,20	- -	- -	- -	163	172
8,25	170	145	154	- -	176
8,30	- -	- -	- -	169	130
8,50	180	148	161	176	190
8,60	- -	- -	- -	180	198
8,75	194	- -	164	- -	212
8,90	- -	- -	- -	191	288
9	240	149	168	195	360
9,25	413	- -	173	234	364
9,50	413	- -	180	374	364
9,75	417	- -	189	378	- -
10	- -	160	218	378	- -
10,25	- -	- -	366	- -	- -
10,50	- -	366	370	- -	- -
10,75	- -	- -	372	- -	- -
11	- -	179	372	- -	- -
11,25	- -	189	- -	- -	- -
11,50	- -	210	- -	- -	- -
11,75	- -	355	- -	- -	- -
12	- -	397	- -	- -	- -
12,25	- -	397	- -	- -	- -

TABLA N° 21 - Valoración de mezclas de ácidos acético y monocloroacético en piridina con metóxido de potasio 0,1 N en benceno.

4 - TITULANTE MORFOLINA 0,1 N EN ACETONITRILLO

En general para todos los solventes ensayados la morfolina resulta una base demasiado debil, para valorar los ácidos acético y monocloroacético:

El ácido tricloroacético da un salto apreciable en todos los solventes comunes, mientras que el dicloroacético da una inflexión no muy precisa.

Este titulante se ensayó, porque hay experiencia que resulta excelente para la resolución de mezclas de ácidos fuertes e inclusive da dos saltos perfectos correspondientes a los dos hidrógenos, cuando se valora ácido sulfúrico disuelto en cetona.

a) Usando alcoholes como solvente

El más apto es el isopropanol absoluto. El ácido tricloroacético da una inflexión neta del orden de los 100 mv para 0,25 ml de titulante.

El dicloroacético también la da, pero menos precisa. Los ácidos acético y monocloroacético en cambio presentan un crecimiento constante de potencial sin ninguna inflexión. (Ver gráfico N° 26)

VOLUMEN DE MORFOLINA ml	VOLTAJE LEIDO mv			
	A. ACETICO	A. MONOCLOROAC.	A. DICLOROACET.	A. TRICLOROAC.
0	0	0	0	0
2	55	72	63	38
2,50	-	-	72	45
3	64	91	82	54
3,50	69	100	94	64
3,75	-	106	101	69
4	72	111	112	78
4,25	-	118	125	86
4,50	76	123	151	101
4,75	-	130	180	139
5	79	137	199	226
5,25	-	144	212	253
5,50	82	150	220	264
5,75	-	155	226	272
6	85	159	231	278
6,50	-	167	239	283
7	90	171	245	295
8	95	180	254	304

TABLA N° 22 - Valoración de ácidos en isopropanol con morfolina 0,1N en acetonitrilo

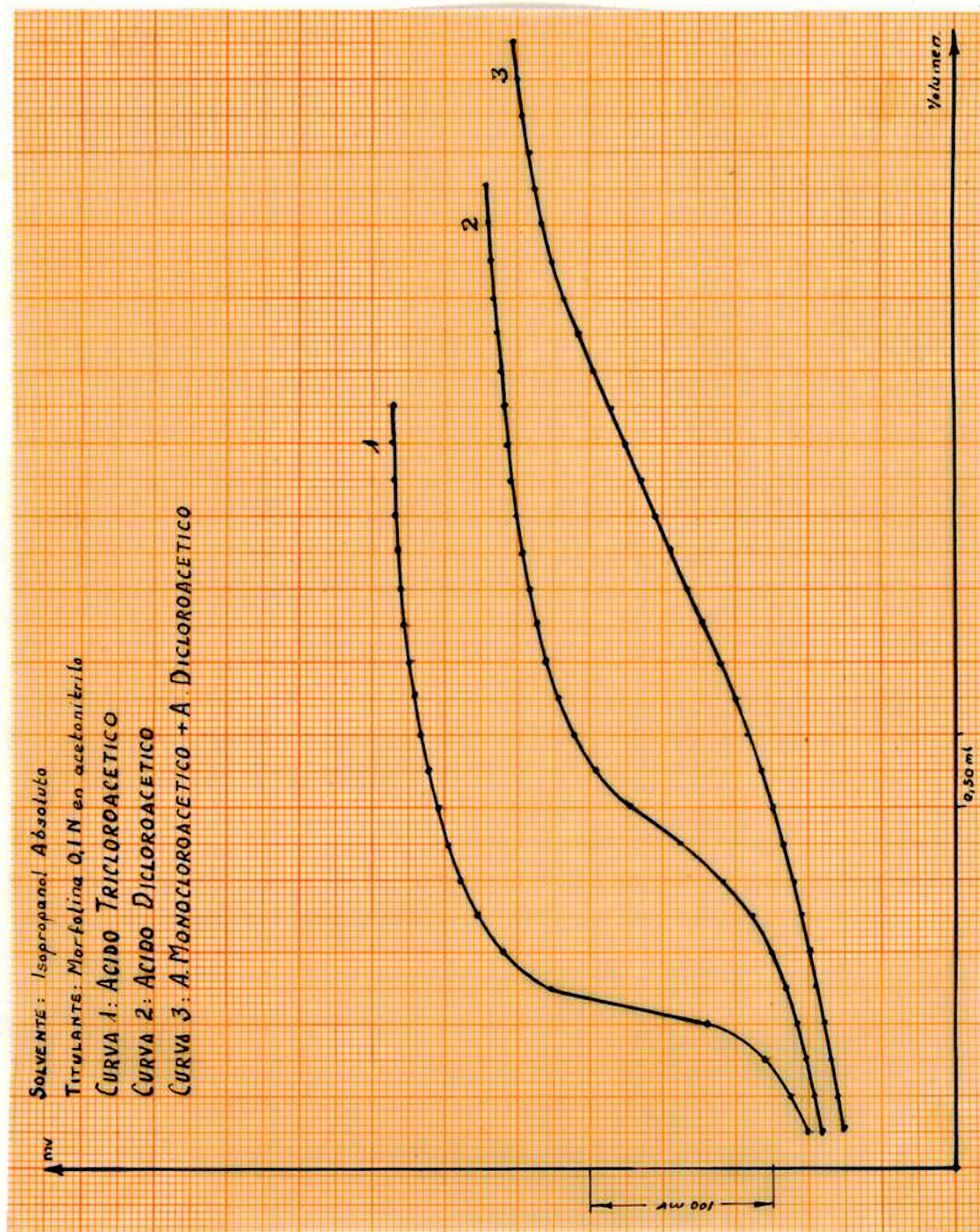


GRAFICO N° 26 - Valoración de ácidos individuales y mezclas en isopropanol con morfolina 0,1 N en acetonitrilo

Para la resolución de mezclas de estos ácidos la morfolina no es apta. Si se valoran mezclas de monocloroacético y dicloroacético, la inflexión que presenta este último cuando se valora solo, se achata hasta desaparecer.

VOLUMEN TITULANTE ml	VOLTAJE mV
1	38
2	59
3	75
3,50	84
4	94
4,25	100
4,50	107
4,75	114
5	121
5,25	130
5,50	138
5,75	147
6	156
6,25	164
6,50	173
6,75	182
7	191
7,25	200
7,50	209
7,75	216
8	223
8,50	234
9	240
10	251
11	260

TABLA N° 23 - Valoración de una mezcla de ácidos dicloroacético y monocloroacético

b) Usando cotonas como solvento:

Se empleó la metil isobutil cotona. Los resultados son similares a los obtenidos cuando se emplea alcohol, aunque los saltos de potencial para el tricloroacético y el dicloroacético son un poco más amplios. Tampoco en este solvento resulta conveniente la morfolina para titular mezclas de los ácidos en estudio. Los resultados obtenidos se indican en las tablas N° 24 y 25 y en los gráficos N° 27 y 28.

VOLUMEN DE MORFOLINA ml	VOLTAGE LEIDO mv			
	A. TRICLOROAC.	A. DICLOROACET.	A. MONOCLOROAC.	A. ACETICO
0	0	0	0	0
1	68	77	97	65
2	86	94	115	77
2,50	--	--	124	--
3	104	107	134	82
3,25	--	--	138	--
3,50	--	--	142	--
3,75	--	--	146	--
4	126	120	151	87
4,25	134	--	156	--
4,50	144	--	160	89
4,75	158	--	164	--
5	182	137	168	91
5,25	288	--	172	--
5,50	322	--	175	--
5,75	338	--	178	--
6	347	156	181	95
6,25	--	162	184	--
6,50	358	169	185	--
7	365	188	188	98
7,25	--	201	--	--
7,50	--	220	--	--
7,75	--	238	--	--
8	376	253	194	100
8,25	--	264	--	--
8,50	--	272	--	--
9	383	283	--	102
10	--	298	--	104

TABLA N° 24 - Valoración de ácidos individuales en metil isobutil setona con morfolina 0,1 N en acetonitrilo

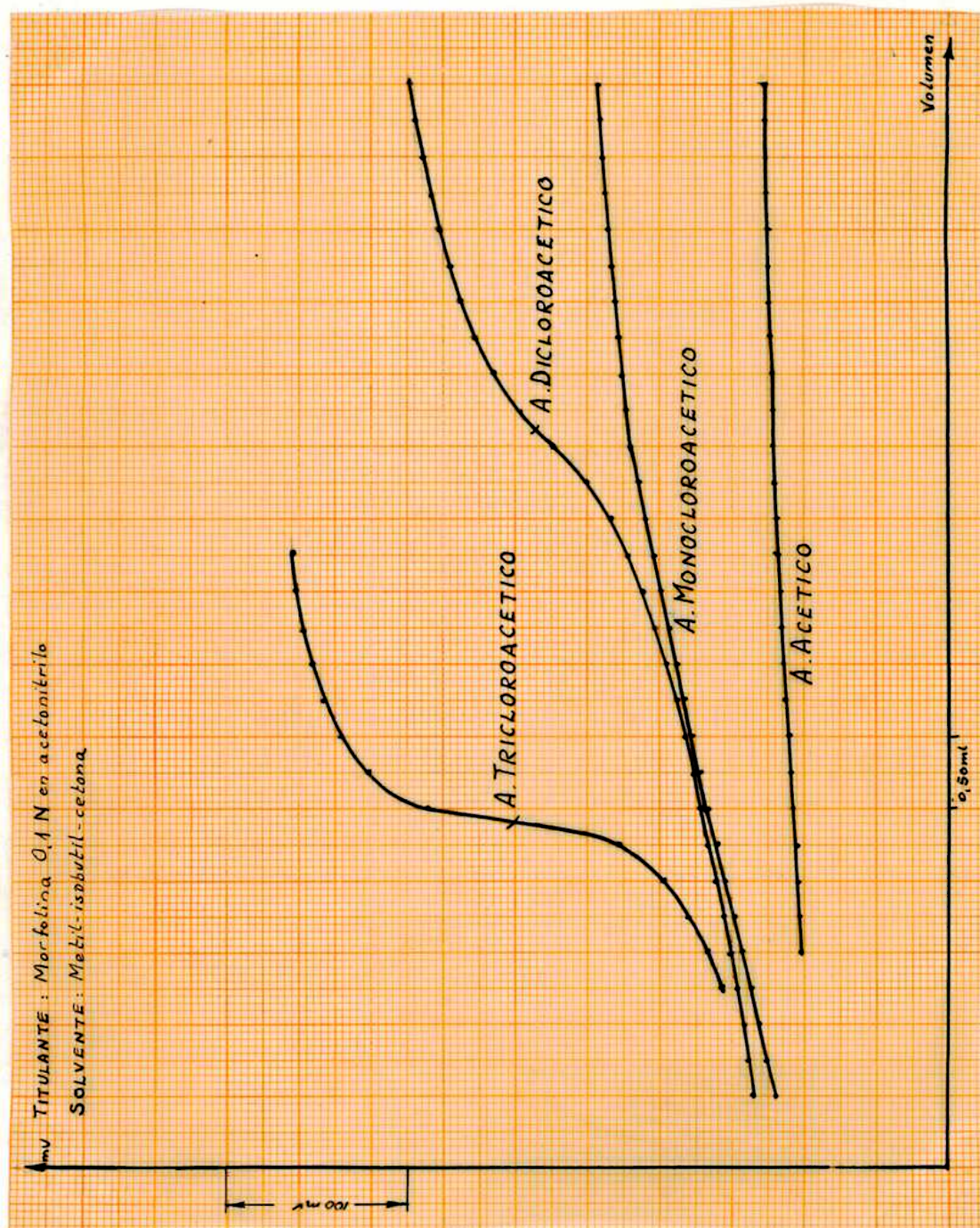


GRAFICO N° 27 - Valoración de ácidos individuales en metil isobutil cetona, con morfolina 0,1 N en acetónitrilo

VOLUMEN DE MORFOLINA ml	VOLTAJE LEIDO mv		
	A.M.C.A.+ A.D.C.A.	A.ACET.+ A.T.C.A.	A.M.C.A.+ A.T.C.A.
0	0	0	0
2	--	98	102
3	108	117	118
3,50	--	127	128
4	121	140	142
4,25	--	148	148
4,50	128	157	156
4,75	--	168	168
5	135	188	186
5,25	--	248	228
5,50	144	330	266
5,75	--	351	292
6	154	362	308
6,25	--	--	325
6,50	164	377	336
6,75	170	382	347
7	176	--	358
7,25	--	390	368
7,50	189	--	375
8	208	398	389
8,50	228	--	--
9	247	408	403
10	281	--	416
11	302	--	426

TABLA N° 25 - Valoración de mezclas de ácidos en metil isobutil-cetona con morfolina 0,1 N en acetonitrilo

a) Usando acetonitrilo como solvente

Es evidentemente un solvente más apto que los anteriores para este titulante. El ácido tricloroacético da saltos más netos que en los anteriores y puede dosarse cuantitativamente con toda exactitud. El dicloroacético también da inflexiones más netas y puede determinarse con bastante precisión.

El monocloroacético y el acético no dan inflexión alguna. Esto sugirió la idea de poder determinar el ácido dicloroacético en presencia de ácido monocloroacético, pero la valoración de mezclas acusa un solo salto de potencial, correspondiente a la acidez total.

Las mezclas de tricloroacético y monocloroacético en cambio, al igual que las de tricloroacético y acético, presentan una inflexión correspondiente al punto de neutralización del ácido triclorado.

VOLUMEN DE MORFOLINA ml	VOLTAGE LEIDO mv			
	A. ACETICO	A. MONOCLOROAC.	A. DICLOROACET.	A. TRICLOROAC.
0	0	0	0	0
1	80	105	111	9 -
2	94	132	152	150
2,25	- -	- -	162	- -
2,50	- -	- -	173	172
2,75	- -	- -	184	184
3	101	156	199	198
3,25	- -	- -	217	222
3,50	- -	- -	243	420
3,75	- -	- -	281	441
4	107	180	310	454
4,25	- -	- -	326	463
4,50	- -	191	335	469
4,75	- -	- -	341	474
5	111	204	346	478
5,50	- -	217	356	484
6	116	226	361	490
6,50	- -	233	- -	- -
7	118	239	369	497
8	121	248	- -	502

TABLA N° 26 - Valoración de ácidos en acetonitrilo con morfolina 0,1N en acetonitrilo



GRAFICO N° 29 - Valoración de ácidos en acetonitrilo con morfolina 0,1 N en acetonitrilo

5 - TITULANTE HIDROXIDO DE TETRAPUTILAMONIO 0,1 N

Este titulante no dió los resultados que de él se esperaban, teniendo en cuenta los antecedentes bibliográficos, con respecto de otros ácidos.

En la mayoría de los solventes ensayados se comporta como una base suficientemente fuerte para producir la hidrólisis de halógeno en los ácidos clorados, lo cual altera el punto de equivalencia.

Este efecto es creciente a medida que aumenta el número de átomos de cloro en la molécula. Así con el ácido tricloroacético se produce un salto de unos 500 a 600 mv cuando se agrega menos de la mitad del volumen de base necesario para la neutralización del ácido presente.

Además, en el punto de equivalencia, tarda en alcanzarse constancia en la lectura, bien porque la velocidad de reacción es baja, bien porque la respuesta del electrodo no es instantánea. Por ello este titulante debe agregarse de a pequeños volúmenes y con una buena agitación.

a) Usando alcoholes como solventes

Como en los casos anteriores el isopropanol es el más apto. Los saltos son más amplios que con otros titulantes y no se producen anomalías en las curvas, salvo para el tricloroacético. Las mezclas de acético-monocloroacético y monocloroacético-dicloroacético dan una sola inflexión.

La mezcla de dicloroacético-acético en cambio da dos, una de ellas reducida, correspondiente al primero de los nombrados.

VOLUMEN DE TITULANTE ml.	VOLTAJE LEIDO mv		
	A. ACETICO	A. MONOCLOROACETICO	A. DICLOROACETICO
0	0	0	0
2	119	112	93
3	148	139	114
3,25	159	147	- -
3,50	183	161	- -
3,75	252	183	- -
4	426	305	152
4,25	440	430	181
4,50	448	500	350
4,75	456	570	606
5	460	577	656
5,25	- -	- -	668
5,50	464	585	674
5,75	- -	- -	679
6	- -	594	682
6,50	- -	598	- -
7	- -	601	690
8	- -	- -	694
9	- -	- -	696

TABLA N° 27 - Valoración de ácidos individuales en isopropanol con hidróxido de tetrabutilamonio 0,1 N.

VOLUMEN DE TITULANTE ml	VOLTAJE LEIDO mv		
	A.D.C.A.+A.ACET.	A.M.C.A.+A.ACET.	A.D.C.A. + A.M.C.A.
0	0	0	0
1	67	83	69
2	87	105	90
3	107	131	110
3,25	- -	138	- -
3,50	- -	150	122
3,75	- -	166	129
4	142	183	137
4,25	162	201	145
4,50	236	216	154
4,75	272	230	163
5	291	243	173
5,25	305	253	183
5,50	319	280	192
5,75	332	325	208
6	350	408	228
6,25	380	548	277
6,35	- -	- -	347
6,45	- -	- -	408
6,55	470	570	440
6,65	- -	- -	470
6,75	610	562	500
7	632	565	628
7,25	646	- -	640
7,50	652	- -	648

TABLE No 28 - Valoración de mezclas de ácidos en isopropanol con hidróxido de tetrabutilamonio 0,1 N

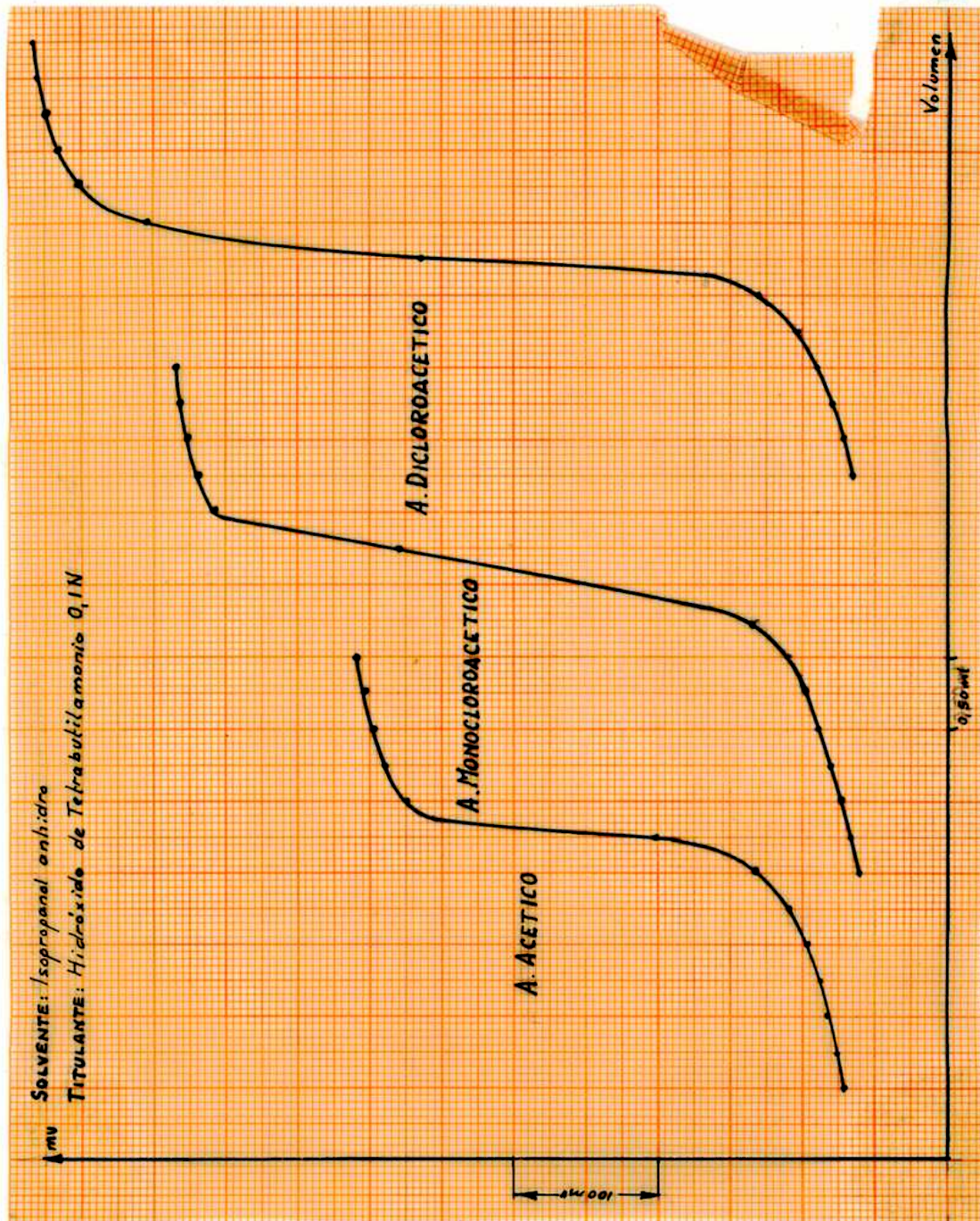


GRAFICO N° 30 - Valoración de ácidos en isopropanol con hidróxido de tetrabutilamonio

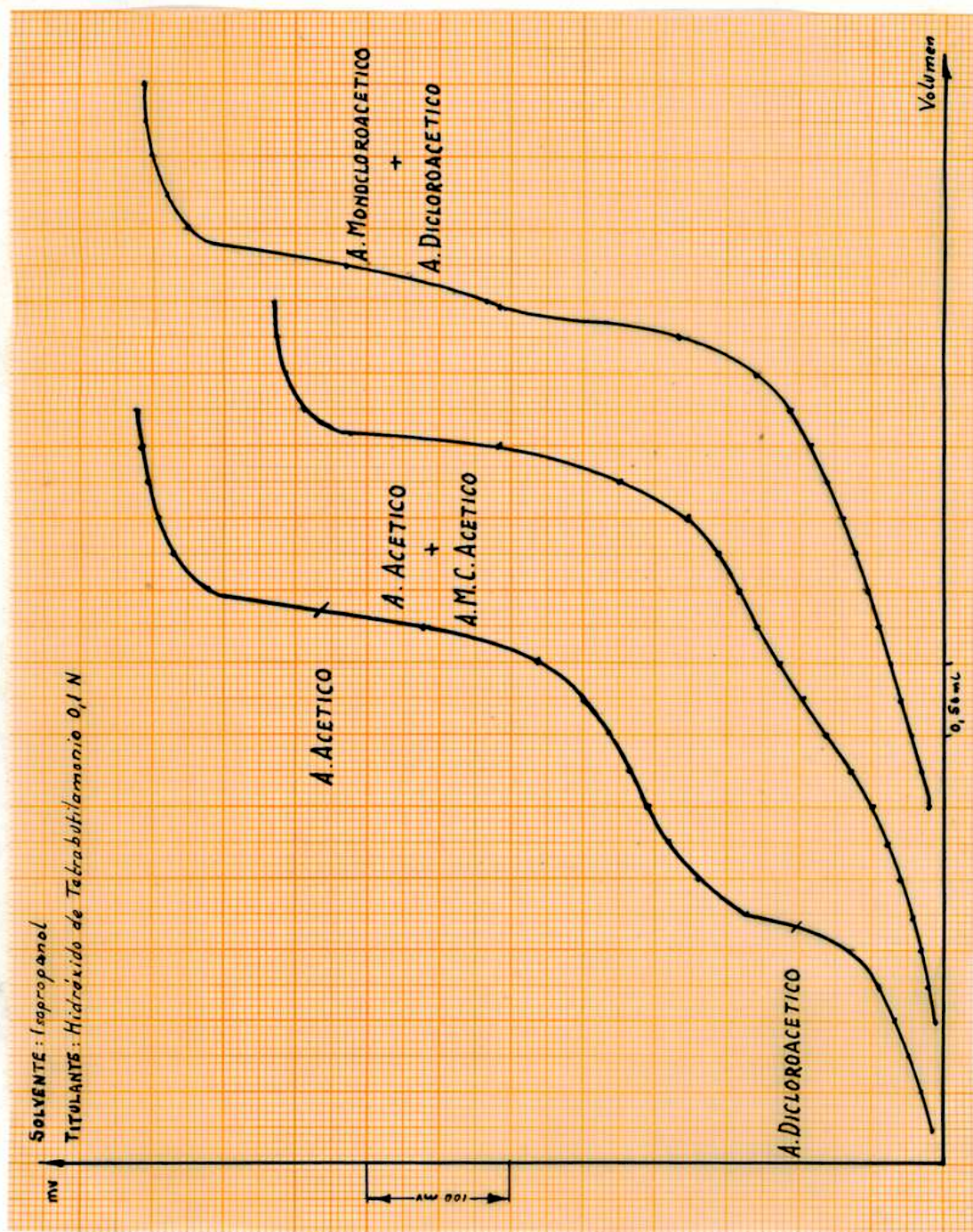


GRÁFICO N° 31 - Valoración de mezclas de ácidos en isopropanol con hidróxido de tetrabutilamonio

b) Usando cetonas como solvento

En este caso los saltos son más pronunciados pero también es más visible la acción del titulante sobre el halógeno de la molécula ácida.

No es posible la resolución de mezclas, salvo aquéllas, de acético-di cloroacético

VOLUMEN DE TITULANTE ml	VOLTAJE LEIDO mv		
	A. ACETICO	A. MONOCLOROACETICO	A. DICLOROACETICO
0	0	0	0
1,50	316	271	- -
2	328	315	- -
2,50	334	348	320
3	343	374	349
3,25	- -	396	362
3,50	350	403	381
3,75	- -	420	420
4	361	455	526
4,25	369	477	561
4,50	383	500	586
4,75	410	539	616
5	446	592	672
5,25	625	782	723
5,50	697	844	872
5,75	722	859	966
6	733	869	981
6,50	743	877	993
7	745	880	998

TABLA N° 29 -- Valoración de ácidos en metil isobutil cetona con hidróxido de tetrabutilammonio 0,1 N

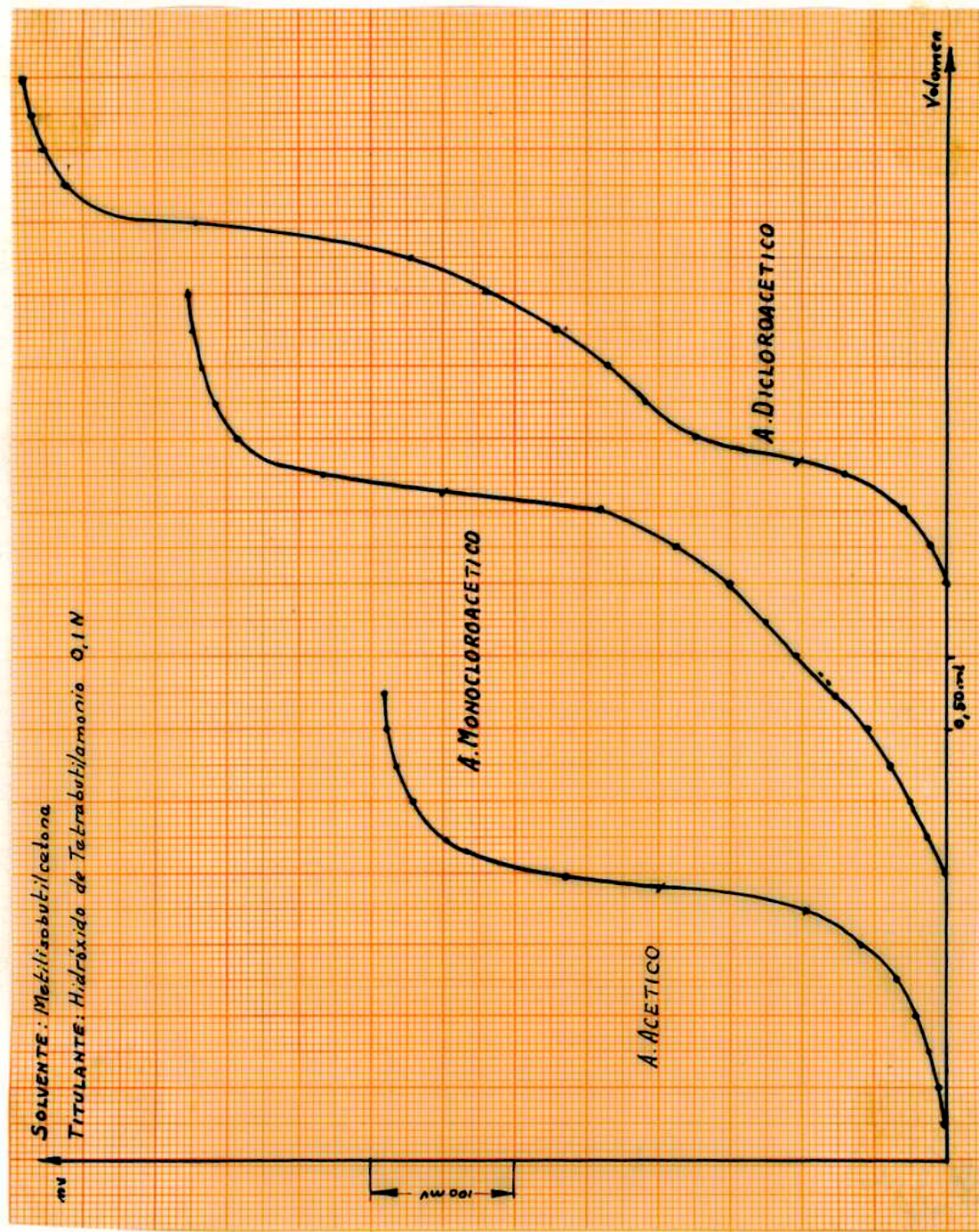


GRAFICO N° 32 - Valoración de ácidos en metil isobutil cetona con hidróxido de tetrabutilamonio

o) Usando acetonitrilo como solvente

Con el acetonitrilo el hidróxido de tetrabutilamonio da saltos más pronunciados que con los solventes ya mencionados.

El efecto del titulante sobre el halógeno se manifiesta con poca intensidad, salvo para el ácido tricloroacético. Lamentablemente sólo se pueden resolver mezclas de ácidos dicloroacético y acético.

VOLUMEN DE TITULANTE ml	VOLTAJE LEIDO mv			
	A.ACETICO	A.M.C.A.	A.D.C.A.	A.D.C.A. + A.ACETICO
0	0	0	0	0
2	238	--	--	233
2,25	261	--	--	260
2,50	280	240	226	279
2,75	300	--	--	303
3	329	270	245	342
3,25	443	283	258	452
3,50	598	296	268	489
3,75	679	311	282	510
4	713	338	300	529
4,25	744	425	318	543
4,50	968	498	336	558
4,75	1038	524	363	573
5	1053	560	582	589
5,25	1059	784	614	616
5,50	--	816	624	653
5,75	--	826	628	685
6	--	832	--	710
6,25	--	--	--	742
6,50	--	--	--	932
6,75	--	--	--	982
7	--	--	--	993
7,25	--	--	--	999
7,50	--	--	--	1003
7,75	--	--	--	1006
8	--	--	--	1008

TABLA N° 30 - Valoración de ácidos en acetonitrilo con hidróxido de tetrabutilamonio 0,1 N

ch) Usando piridina como solvente

Resulta un buen solvente para este titulante. Prácticamente desaparece el efecto del titulante sobre el halógeno de los ácidos.

Las mezclas de dicloroacético-acético, se resuelven cuantitativamente

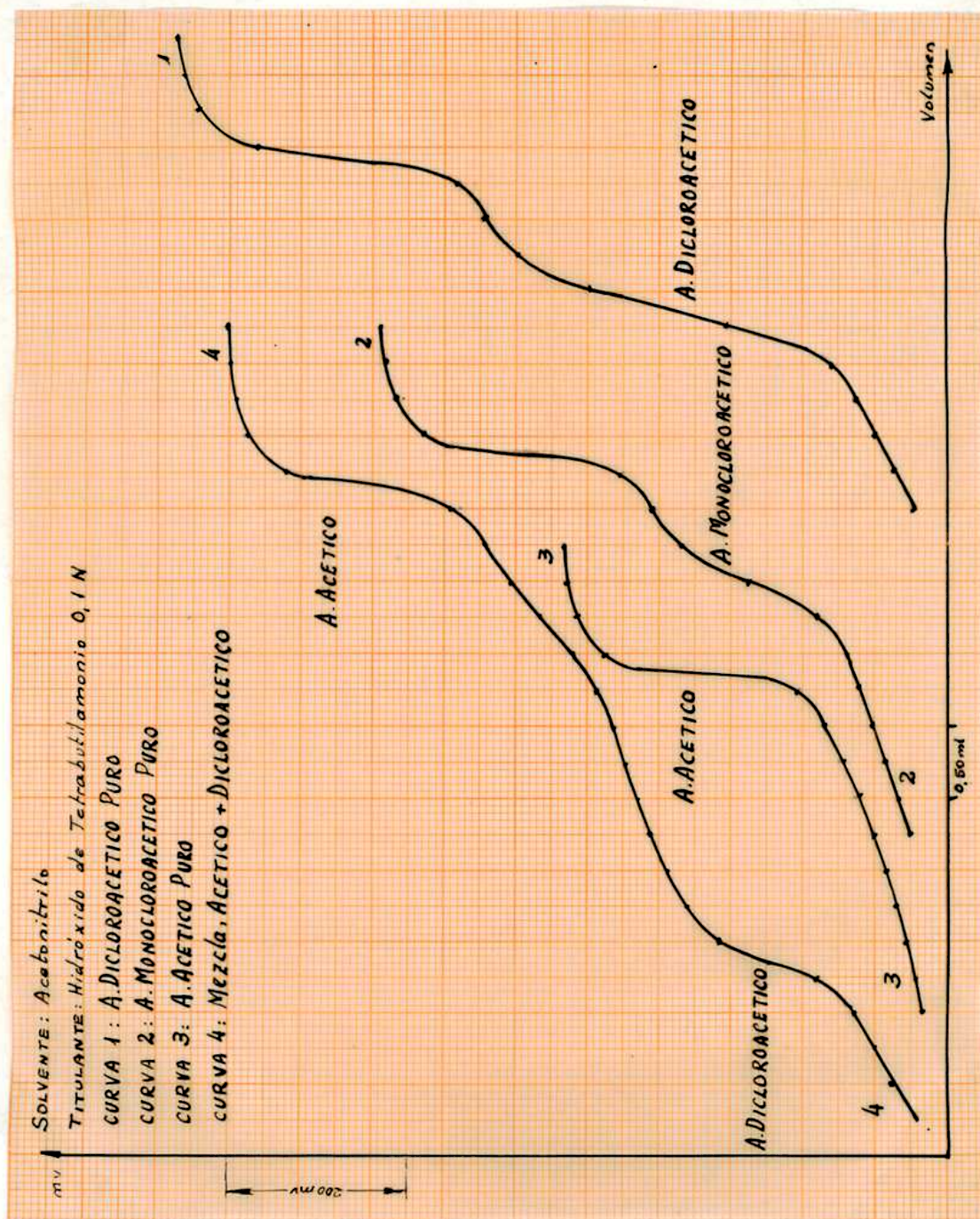


GRAFICO N° 33 - Valoración de ácidos en acetonitrilo con hidróxido de tetrabutilamonio

sin ningún problema, pero no sucede lo mismo con las de monocloroacético-dicloroacético y la de monocloroacético-acético. Esta última, para ciertas relaciones de concentración da dos inflexiones, una de ellas apenas perceptible.

El uso de distintas mezclas de piridina-acetonitrilo como solvente no mejora la resolución, como tampoco el uso de mezclas cetona-piridina.

VOLUMEN DE TITULANTE ml	VOLTAJE LEIDO mv		
	A. ACETICO	A. MONOCLOROACETICO	A. DICLOROACETICO
0	0	0	0
2	184	134	95
2,50	- -	144	106
3	188	157	118
3,25	191	167	128
3,50	193	183	141
3,75	198	241	177
4	211	295	358
4,25	237	410	417
4,50	338	687	515
4,75	566	712	800
5	586	722	819
5,25	- -	728	827
5,50	598	732	831
5,75	- -	733	- -
6	600	- -	833

TABLA N° 31 - Valoración de ácidos en piridina con hidróxido de tetrabutilamonio 0,1 N



GRAFICO N° 34 - Valoración de ácidos en piridina con hidróxido de tetrabutilamonio

VOLUMEN DE TITULANTE ml	VOLTAJE LEIDO mv		
	A.M.C.A.+A.ACET.	A.M.C.A.+A.ACET.	A.D.C.A. + A. ACETICO
0	0	0	0
1	107	130	75
1,25	--	138	--
1,50	114	152	--
1,75	--	162	--
2	122	174	93
2,25	126	182	--
2,50	128	190	104
2,75	131	194	--
3	137	199	116
3,25	147	203	125
3,50	157	207	134
3,75	166	211	152
4	196	215	194
4,25	213	220	303
4,50	224	226	326
4,75	234	232	339
5	242	238	350
5,25	252	246	359
5,50	264	255	367
5,75	280	265	376
6	305	278	386
6,25	344	298	397
6,50	626	345	413
6,75	678	634	438
7	693	659	488
7,25	700	670	748
7,50	704	678	776
7,75	--	--	786
8	707	686	792
8,50	--	690	800
9	--	--	803

TABLA N° 32 -- Valoración de mezclas de ácidos en piridina con Hidróxido de tetrabutilamonio 0,1 N

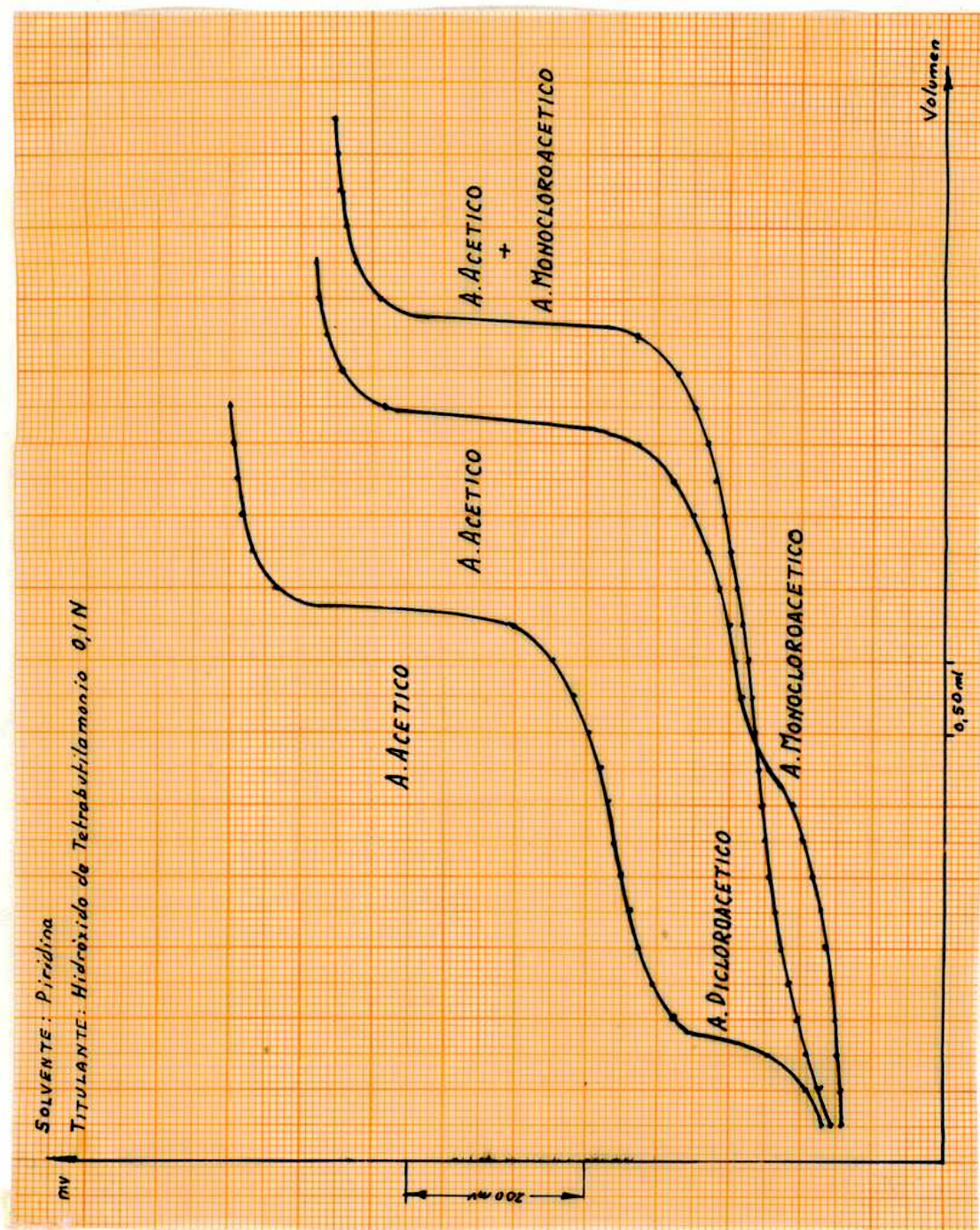


GRAFICO N° 35 - Valoración de mezclas en piridina con hidróxido de tetrabutilamonio

01.01.1961

- 1 - Se establece un esquema de análisis que permite la determinación directa de los componentes del ácido monocloroacético industrial.
- 2 - El ácido monocloroacético se determina por el método del tioglicólico, con error menor del 0,2 %. Es fundamental medir la cantidad de agua agregada antes de hervir, porque debe agregarse la misma en el blanco. Mayores cantidades provocan un mayor consumo de iodo.
- 3 - El ácido acético se determina por destilación, con dibutiléter como arrastador. Deben recogerse y valorarse volúmenes parciales medidos de destilado, con lo cual el error llega al 0,2 %. La recolección de un único volumen de destilado para todo el acético presente provoca errores por defecto, crecientes con la concentración de ácido, sobretodo cuando pasa del 2 %. Para concentraciones del 5% el error supera al 1%.
- 4 - El ácido dicloroacético se determina por el método de transformación en oxalato de sodio en medio alcalino. Se propone un método para trabajar en crisol de plata que reduce el tiempo de análisis y evita la presencia de sílice producida por el trabajo en vidrio, a reflujo.
- 5 - Se propone un método para la determinación colorimétrica de ácido tricloroacético con piridina en medio alcalino.
Deben respetarse estrictamente los tiempos indicados en la redacción del método, porque el no cumplimiento de ellos en las distintas operaciones, produce la destrucción más o menos rápida del complejo coloreado formado.
- 6 - No es posible la resolución potenciométrica de mezclas de ácidos monocloroacético y dicloroacético en solventes tales como: alcoholes, cetonas, acetonitrilo, piridina, con titulantes como hidróxido de potasio en metanol absoluto, hidróxido de potasio en isopropanol absoluto, metóxido de potasio en benceno, hidróxido de tetrabutilamonio en benceno-metanol 10:1, morfolina en acetonitrilo.
- 7 - Es posible la resolución cuantitativa de mezclas de ácidos acético y tricloroacético en todos los solventes citados, con cualquiera de dichos titulantes, salvo con la morfolina, que no dosa el primero de

ellos.

- 8 - Es posible la resolución cuantitativa de mezclas de ácidos tricloroacético-monocloroacético en acetonitrilo con hidróxido de potasio en isopropanol.
- 9 - Es posible la resolución cuantitativa de mezclas de ácidos dicloroacético y acético con metóxido de potasio en benceno, usando alcoholes, metilisobutilcetona, acetonitrilo o piridina como solventes. También pueden resolverse con hidróxido de tetrabutilamonio en los mismos solventes.
- 10 - El metóxido de potasio en benceno permite la resolución cuantitativa de mezclas de ácidos acético-monocloroacético, cuando se usa piridina como solvente. Cuanto mayor es la concentración de monocloroacético mejor es la determinación; el límite de concentración determinable de uno y otro está dado por la concentración de titulante y los volúmenes del mismo adicionados cada vez.

Esto permite seguir rápidamente la marcha de la primera etapa de las cloraciones industriales, evitando la destilación de ácido acético.
- 11 - El metóxido de potasio es fácil de preparar y suficientemente estable, como para no ofrecer dificultades la conservación de sus soluciones valoradas. Con el tiempo puede separar una pequeña capa sobrenadante, ello se soluciona agregándole una pequeña cantidad de metanol absoluto y repitiendo el factor, con ácido benzoico.
- 12 - La morfolina en acetonitrilo resulta una base débil para la determinación potenciométrica de los ácidos en estudios. Prácticamente el único determinable con este titulante es el tricloroacético.
- 13 - Cualquiera de los otros titulantes citados permiten la determinación cuantitativa de todos los ácidos individuales, con mayor sensibilidad que en medio acuoso.
- 14 - El metóxido de potasio y el hidróxido de tetrabutilamonio producen alteraciones en las curvas de valoración de los ácidos halogenados cuando se usan con solventes muy polares, probablemente por acción sobre el átomo de cloro. Este efecto, que crece a medida que aumenta el número de átomos de cloro en la molécula, es máximo en el acetonitrilo y mínimo en la piridina, en la cual no aparece cuando se usa el metó-

ruido de potasio.

- 15 * El sistema de electrodos vidrio-calomel se comporta perfectamente bien en solventes no acuosos. El reemplazo de la solución acuosa saturada de cloruro de potasio, en el electrodo de calomel, por solución metanólica aumenta la sensibilidad del mismo.

BIBLIOGRAFIA

- 1- B.I.O.S. Final Rept 929, item 22, C.I.O.S. Rept XXVI - 11 item 22.
- 2- GROGGINS "Unit Processes in Organic Synthesis" Mc Graw-Hill Book Company Inc. 4ta. Edition.
- 3- HUESCA MORENO, A. y SAGGESE, O.N. Industria y Química Vol. XIX N° 3. 166-174 (1959)
- 4- POOL, J.A. Pharm. Weekblad 42 N° 8 165 (1905)
- 5- DALIN, G.A. y HAIMSOHN, J.N. Anal. Chem. 20 470-2 (1948)
- 6- BARCELO, J.R. y PILAR JORGE, M. del; Inform. Quím. Anal. 8 198-207 (1954)
- 7- Id. Id. Anales Real Soc. Españ. Fis. y Química 51B 125-30 (1955)
- 8 -FRENKIEL, J. y ROMBAU, P. (Gignoux et Cie, Paris) Chim. Anal. 30-60 (1948)
- 9- RAMSEY, L.L. y PATTERSON, W.I.; J. Assoc. Official Agr. Chem 29 100-11 (1946)
- 10- BUSCARONS, F. y MIR, P. Anal. Chim Acta 7 185-90 (1952)
- 11- SMITH Anal. Chem. 24 1117 (1952)
- 12- ELVING Y TANG Anal. Chem. 23 341 (1951)
- 13- COLE J. Biol Chem 71 174 (1926)
- 14- FRANT, R y WESTENDORP, J. The Analyst 75 462-66 (1950)
- 15- MILLS, G.L. Anal. Chim. Acta 7 70-6 (1952)
- 16- BLATT Organic Synthesis Coll Vol II Pg. 181-3 1943.
- 17- FRITZ, J.S. y SMITH, G.F. Acid-Base Titration in non-aqueous solvents. Chemical Co., Columbus, Ohio, 1952.
- 18- RIODICK, J.A. Anal. Chem 24 41 (1952)
- 19- Id. Id. 26 77 (1954)
- 20- MOSS, ELLIOTT, HALL Anal. Chem. 20 784 (1948)
- 21- CUNDIFF, R. y MARKUNAS Anal. Chem. 28 792 (1956)
- 22- DEAL, V. y WYLD, G.E.A. Anal. Chem. 27 47 (1955)
- 23- HARLOW, G.A.; NOBLE, C.M. y WYLD, G.E.A. Anal. Chem. 28 787 (1956)
- 24- BRUSS, D.B. y WYLD, G.E.A. Anal. Chem. 29 232 (1957)
- 25- HIGUCHI y REHM Anal. Chem. 27 408 (1955)
- 26- DEAL, V.; WEISS y WHITE, F.T. Anal. Chem. 25 426 (1953)
- 27- CRITCHFIELD, F.E. y JOHNSON, J.B. Anal. Chem. 26 1803 (1954)
- 28- FRITZ Anal. Chem. 25 407 (1953)
- 29- CUNDIFF, R y MARKUNAS, P. Anal. Chem 30 1447 (1958)
- 30- BRUSS, D.B. y WYLD, G.E.A. Anal. Chem 30 1450 (1958)
- 31- FRITZ, J.S. y YAMAMURA, S.S. Anal. Chem. 29 1079 (1957)

FORM-94

- 32- FRITZ, J.S. Anal.Chem 24 306 (1952)
33- Id. 24 674 (1952)
34- FRITZ, J.S. y KEEN Anal. Chem. 24 308 (1952)
35- FRITZ, J.S. y LISICKI Anal.Chem. 23 589 (1951)
36- FRITZ, J.S. y KEEN Anal. Chem. 25 179 (1953)
37- SIGGIA, S. y FLORAMO, N.A. Anal.Chem. 25 797 (1953)
38- PIFER, WOLLISH y SCHMALL, Anal. Chem. 25 310 (1953)
39- CUNDIFF, R y MARKUNAS, P Anal. Chem 30 1451 (1958)
40- HARLOW, G.A. y WYLD, G.E.A. Anal. Chem. 30 69 (1958)
41- GODDU, R.F. y HUME, D.N. Anal.Chem. 26 1679 (1954)
42- HIGUCHI, CONCHA y KURAMATO Anal. Chem 24 685 (1952)
43- RADELL y DONAHUE Anal. Chem. 26 590 (1954)
44- FRITZ Anal. Chem. 24 674 (1952)

Arnoldo Ruzpini

Chasman

