

FACULTAD DE QUIMICA.

"aplicación del análisis encaminado a la identificación individual de diferentes compuestos que tienen un mismo grupo funcional": estudio del análisis cualitativo y cuantitativo de la mezcla Perclorometilmercaptano-monocloruro de azufre-dicloruro de azufre.

AMELIA ORTIZ MUÑIZ.

INGENIERIA QUIMICA.

1980.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INTRODUCCION

I.- Propiedades Físicas y Químicas de los componentes de la -
mezcla.

I.a).- Perclorometilmercaptano.

I.b).- Monocloruro de azufre.

I.c).- Dicloruro de azufre.

II.- Particularidades de la Mezcla.

II.a).- Dificultades para la cuantificación de la mez
cla.

II.a.1).- Punto de ebullición.

II.a.2).- Densidad.

II.a.3).- Semejanza en velocidades de reacción.

III.- Intentos realizados para cuantear separadamente los tres -
componentes de la mezcla.

III.a).- Métodos que no tuvieron resultados satisfac-
torios.

III.b).- Métodos en los que se logró cuantear uno o -
dos de los componentes de la mezcla.

III.c).- Métodos en los que se logró la cuantifica- -
ción de los tres componentes de la mezcla.

III.c.1).- Con alcohol terbutílico.

III.c.2).- Por Cromatografía.

III.c.3).- Por reacción con fenol en exceso.

IV.- Conclusiones.- Método de Fenol.

Bibliografía.

Indice.

INTRODUCCION

Cuando se tiene una mezcla de dos o más compuestos - los cuales tienen ambos el mismo grupo funcional, la identificación cualitativa y cuantitativa individual de cada uno de - ellos se complica y es necesario recurrir a cada una de las - técnicas de análisis hasta encontrar una de ellas la cual sea selectiva para cada componente de esa mezcla.

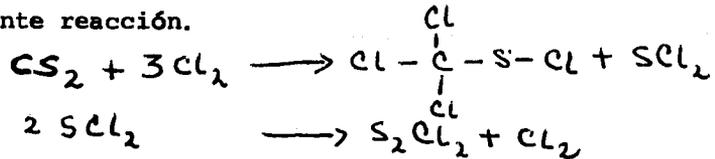
Esto es el caso de la mezcla preclorometilmercaptano-monocloruro de azufre-dicloruro de azufre cuyo grupo funcional afín es el S-Cl el cual tiende a comportarse de manera similar en los tres compuestos.

Se revisó extensamente la información proporcionada - en la literatura llegando al año de 1977 en los Chemical Abs-- tracts y no se encontraron métodos o técnicas que pudieran utilizarse para efectuar la separación de los componentes, o para cuantear a éstos dentro de la mezcla, dada esta circunstancia- se procedió, de una manera experimental, a probar, guiados por parámetros generales en cuanto al comportamiento de cada uno - de los compuestos, cada una de las técnicas de análisis con el objeto de encontrar diferencias de reactividad, de color, de - velocidades de reacción, la formación de diferentes compuestos al reaccionar con un mismo agente, etc.

Por tanto, en este trabajo se encuentran hipótesis -
basadas en supuestos teóricos sujetos a comprobación.

INTRODUCCION II

En la manufactura del perclorometilmercaptano se efectúa la siguiente reacción.



La formación del monocloruro de azufre a partir del dicloruro de azufre está en función de la temperatura y la presencia de fierro.

Cuando el % de monocloruro de azufre es menor o igual al 5% puede ser eliminado de la mezcla por destilación.

El dicloruro y monocloruro de azufre es necesario identificarlos y retirarlos de la mezcla cuando se encuentran en grandes cantidades ya que resultan ser un veneno en la manufactura de Captán en la cual el perclorometilmercaptano es una de las materias primas, el sistema de reacción de captán tiene porcentajes de tolerancia de cantidad de monocloruro y dicloruro de azufre, de ahí la importancia de identificar primero y posteriormente saber las cantidades de contaminantes de cloruros de azufre en la mezcla cuando se va a utilizar una carga de PCMM en la fabricación de captán o bien para destruir tal

carga si el porcentaje de cloruros de azufre es mayor del permitido por el sistema.

Una gran cantidad de dicloruro de azufre es eliminada de la mezcla por destilación.

Se presenta un resumen de los métodos de análisis utilizados en este estudio a reserva de profundizar en cada uno de ellos en el transcurso de este trabajo.

- 1.- Método argentométrico.
- 2.- Por reacción con acetato de metilo.
- 3.- Por diferencias de solubilidad.
- 4.- Por reacción con Alcohol Insopropílico.
- 5.- Por oxidación con peróxido de sodio (gravimétrico y turbidimétrico).
- 6.- Por turbidimetría con HNO_3 .
- 7.- Por Bromación.
- 8.- Por reacción con cloramina T.
- 9.- Por reacción con óxidos metálicos.
- 10.- Por reacción con sulfuros metálicos.
- 11.- Por formación de sulfocianuros (Colorimetría).
- 12.- Por formación de tiosulfato de sodio.
- 13.- Por colorimetría (disolvente: Acetona).
- 14.- Por colorimetría (Disolvente: CCl_4).
- 15.- Por colorimetría (Disolvente: Benceno).
- 16.- Por reacción con la mezcla trietilamina-xileno-metoxilato de sodio.
- 17.- Por reacción con alcohol terbutílico.
- 18.- Por reacción con etilen glicol.
- 19.- Por reacción con fenol.

- 20.- Por reacción con fenol en exceso.
- 21.- Por reacción con acetona.
- 22.- Por reacción con benceno.
- 23.- Por reacción con tolueno.
- 24.- Por diferencias de acidez.
- 25.- Por reacción con AIP y agua.
- 26.- Por precipitación del sulfato de bario (gravimetría).
- 27.- Por precipitación del azufre. (gravimetría).
- 28.- Por colorimetría de los compuestos puros.
- 29.- Por espectrofotometría de Infrarrojo.
- 30.- Por cromatografía.

I.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS COMPONENTES DE LA -
MEZCLA.

I.a).- Perclorometilmercaptano.

Líquido oleoso amarillo claro

densidad: 1.7 g/cm³

Punto de ebulción: 140°C.

Insoluble en agua.

Soluble parcialmente en benceno y acetona.

Disuelve el azufre.

Poco reactivo con el alcohol isopropílico.

I.b).- Monocloruro de azufre.

líquido fumante, oleoso

color: ámbar a rojo amarillento.

soluble en éter, benceno, sulfato de carbono y acetato-
de amilo.

se descompone al contacto con el agua.

densidad: 1.69 g/cm³.

Punto de fusión: -80°C.

Punto de ebullición: 138°C.

Punto de inflamación: 130°C.

Combustible.

Obtención.- Haciendo pasar cloro sobre azufre fundido, -
en este caso como una formación a partir -
del dicloruro de azufre.

Método de purificación.- Por destilación.

Envases.- Tarros, bombonas, y tambores.

Usos.- Como disolvente de azufre, para fabricar anhídri-
do acético, cloruro de tionilo, tetracloruro de-
carbono, glicol, etc., reactivo analítico, en la
industria del caucho para vulcanizar, elabora-
ción de aceites vulcanizados, sustitutos y cemen-
tos de caucho, purificación de zumos de azúcar, -
fabricación de gases venenosos militares, insec-
ticida, endurecimiento de maderas blandas, pro-
ductos farmacéuticos, acabado y tejido de teji--
dos, extracción del oro y sus minerales.

Peligros.- Muy tóxico por inhalación o ingestión, -
fuerte irritante para los tejidos, reaccio-
na violentamente con el agua en vasija ce-
rrada. Etiqueta de precaución MCA. tole-
rancia: una PPM en el aire.

Precauciones de transporte: ICC, CC, IATA, etiqueta -
blanca, no se acepta en -
aviones de pasajeros.

I.c).- Dicloruro de azufre.

Líquido pardo rojizo.

peso específico: 1.638 g/cm³.

Punto de fusión: -78°C.

Punto de ebullición: se descompone por encima de 59°C.

Se descompone en el agua y alcohol por calentamiento rápido hierve a unos 60°C.

soluble en benceno.

índice de refracción: 1.567

punto de inflamación: ninguno.

punto de llama: ninguna.

fuerte olor a cloro.

Obtención.- se hace pasar cloro por el monocloruro de azufre hasta saturación, a una temperatura entre -6 y 10°C seguido de anhídrido carbónico para separar el exceso de cloro.

calidad.- Técnica.

Envases: Tambores, vagones, cisternas.

Usos.- Industria del caucho, para vulcanizar, fabricación de aceites vulcanizados, purificación de zumos de azúcar, disolvente del azufre, como agente de cloración en metalurgia, en la fabricación de productos químicos orgánicos e insecticidas - en general, como portador de cloro o agente clo-

rante.

**Precauciones de Transporte: ICC, CC, IATA etiqueta -
blanca, no se acepta en -
aviones de pasajeros.**

II.- PARTICULARIDADES DE LA MEZCLA.

II.a).- Dificultades que presenta su separación y cuantificación.

II.a.1).- Por diferencias en punto de ebullición.- No es posible separarlos ya que el punto de ebullición del PCMM y el del monocloruro de azufre son muy cercanos entre sí.

II.a.2).- Por diferencia de densidades de los componentes de la mezcla son muy semejantes.

II.a.3).- Por reacción química con diferentes compuestos.- El radical S-Cl es muy reactivo y se comporta de manera semejante en el caso de los tres componentes.

III.a.4).- Por métodos colorimétricos.- En muchos casos se observa que un compuesto interfiere al otro o que se interfieren mutuamente.

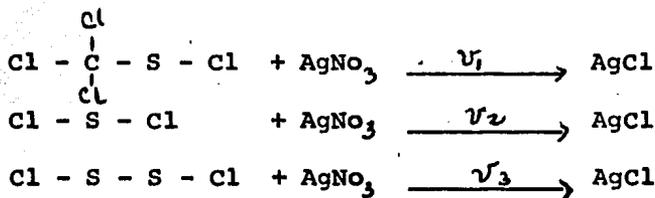
III.- INTENTOS REALIZADOS PARA CUANTEAR SEPARADAMENTE LOS TRES COMPONENTES DE LA MEZCLA.

III.a).- Intentos en los cuales no se lograron resultados satisfactorios.

III.a.1).- Método Argentométrico.

Fundamento teórico.- El radical S-Cl va a tener una velocidad de reacción diferente frente al nitrato de plata de acuerdo con cada uno de los componentes de la mezcla.

Se tiene:



Supuesto: $\nu_1 \neq \nu_2 \neq \nu_3$

Conclusión: no se cumple el supuesto.

III.a.2).- Con acetato de Metilo.-

Fundamento Teórico.- El acetato de metilo va a reaccionar con el perclorometilmercaptano y, por tanto, por este método puede cuantearse este mismo.

III.a.2).- Resultados: No fué posible obtener buenos resultados ya que la reacción se efectúa en medio acuoso y en este medio se produce la violenta destrucción-

de los cloruros de azufre, afectando el sistema.

III.a.4).- Por diferencias de Solubilidad.

Fundamento Teórico.- Existe un disolvente selectivo que extrae, en cada caso, uno de los componentes de la mezcla.

Se experimentó con:

Benceno.- resultados negativos.

Tolueno.- Resultados negativos.

Acetona.- Resultados negativos.

Alcohol metílico y etílico.- resultados negativos.

Tetracloruro de Carbono.- Resultados negativos.

Cloroformo.- resultados negativos.

III.a.5).- Por reacción con cloramina T.- No se obtuvieron resultados satisfactorios ya que es muy inestable la cloramina T.

III.a.6).- Por reacción con óxidos metálicos.- no reaccionan.

III.a.7).- Por colorimetría (disolvente: Acetona). Reaccionan los 3 compuestos.

III.a.8).- Por reacción con etilen glicol.- no reacciona.

III.a.9).- Por reacción con acetona.- Reaccionan los 3 compuestos.

III.a.10).- Por reacción con benceno.- Reaccionan los 3 compuestos.

III.a.10).- Por reacción con tolueno.- Reaccionan los 3 compuestos.

III.a.12).- Por clorimetría de los compuestos puros.- Se inter-
fieren entre sí en las mezclas reales.

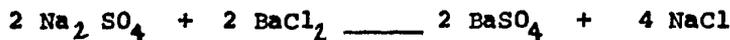
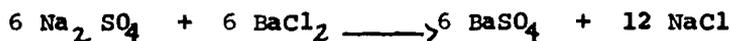
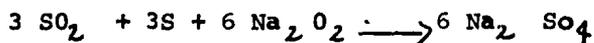
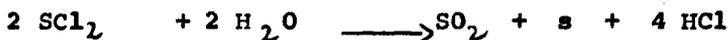
III.a.13).- Por espectrofotometría de infrarrojo.-Sólo resulta--
dos satisfactorios cualitativamente.

III.b).- Métodos con los que se logró cuantear uno o dos de los componentes de la mezcla.

III.b.1).- Método Turbidimétrico (logra cuantear el SCl_2 y el S_2Cl_2).

Fundamento Teórico.- La absorbancia de la solución va a ser proporcional a la concentración de sulfato de Bario existente en ella.

Se tiene:



Desventaja: Lectura fugaz de absorbancia máxima ya que el BaSO_4 tiende a sedimentarse.

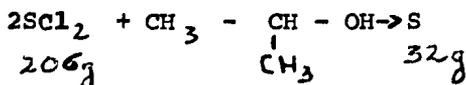
Ventaja: Es posible verificar por gravimetría.

Experimentación encaminada a probar el método Turbidimétrico.

Muestra #1.- Compuesta por:

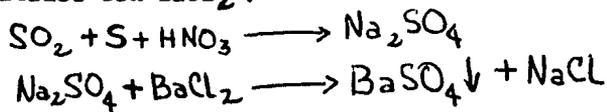
PCMM: 6.8g, SCl_2 : 4.86g, S_2Cl_2 : 1.687g

Se añade a la mezcla alcohol Isopropílico y se logra la separación del PCMM de la mezcla.



Se añade a la mezcla alcohol isopropílico: el PCMM se separa de la mezcla.

Cantidad de azufre generado por 1.621g de SCl_2 : --
 0.251g los cuales son aforados a un litro, oxidados vía HNO_3 --
 o Na_2O_2 y precipitados con BaCl_2 .



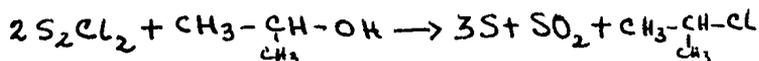
Resultado: Absorbancia = 0.30 Concentración = 0.000251 g/l

La división "B" está compuesta como sigue:

$$\text{S}_2\text{Cl}_2: v = 1 \text{ ml} \quad d = 1.687 \text{ g/ml} \quad m = 1.687 \text{ g}$$

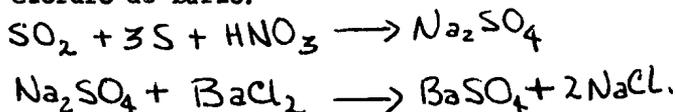
$$\text{PCMM}: v = 4 \text{ ml} \quad d = 1.7 \text{ g/ml} \quad m = 6.8 \text{ g}$$

Se añade AIP a la solución: Se separa el PCMM de ésta.



Cantidad de azufre generada por 1.687g de S_2Cl_2 0.1096g.

Esta mezcla de solución se afora a un litro, se oxida con ácido nítrico o con peróxido de sodio y se precipita como sulfato de bario con cloruro de bario.



Resultado: Absorbancia: 0.32 Concentración: 0.0007995g/l

Los puntos que se han encontrado son proporcionales a la cantidad de azufre generado.

Se grafica la absorbancia contra la concentración de azufre. Proveniga de donde proveniga.

La cantidad de azufre en la mezcla nos da las siguientes proporciones:

Azufre total: 100.4 %

Azufre proveniente del $S_2 Cl_2$: 47.4%

Azufre proveniente del SCl_2 : 30.9 %.

Muestra # 3.- Mezcla 50 % - 50 %. de SCl_2 - $S_2 Cl_2$, -
 se tienen: $SCl_2 = 1 \text{ ml}$ $d = 1.621 \text{ g/ml}$ $m = 1.621 \text{ g}$
 $S_2 Cl_2 = 1 \text{ ml}$ $\rho = 1.687 \text{ g/ml}$ $m = 1.687 \text{ g}$

En el caso del SCl_2 : Azufre generado por 1.621g: -
 0.251g.

En el caso del $S_2 Cl_2$: Azufre generado por 1.687g: -
 0.7995g.

En ambos casos se afora a un litro teniendo como resultado soluciones de las siguientes concentraciones:

En el dicloruro de azufre, concentración: 0.000251g/l.

En el mono cloruro de azufre, concentración 0.0007995g/l.

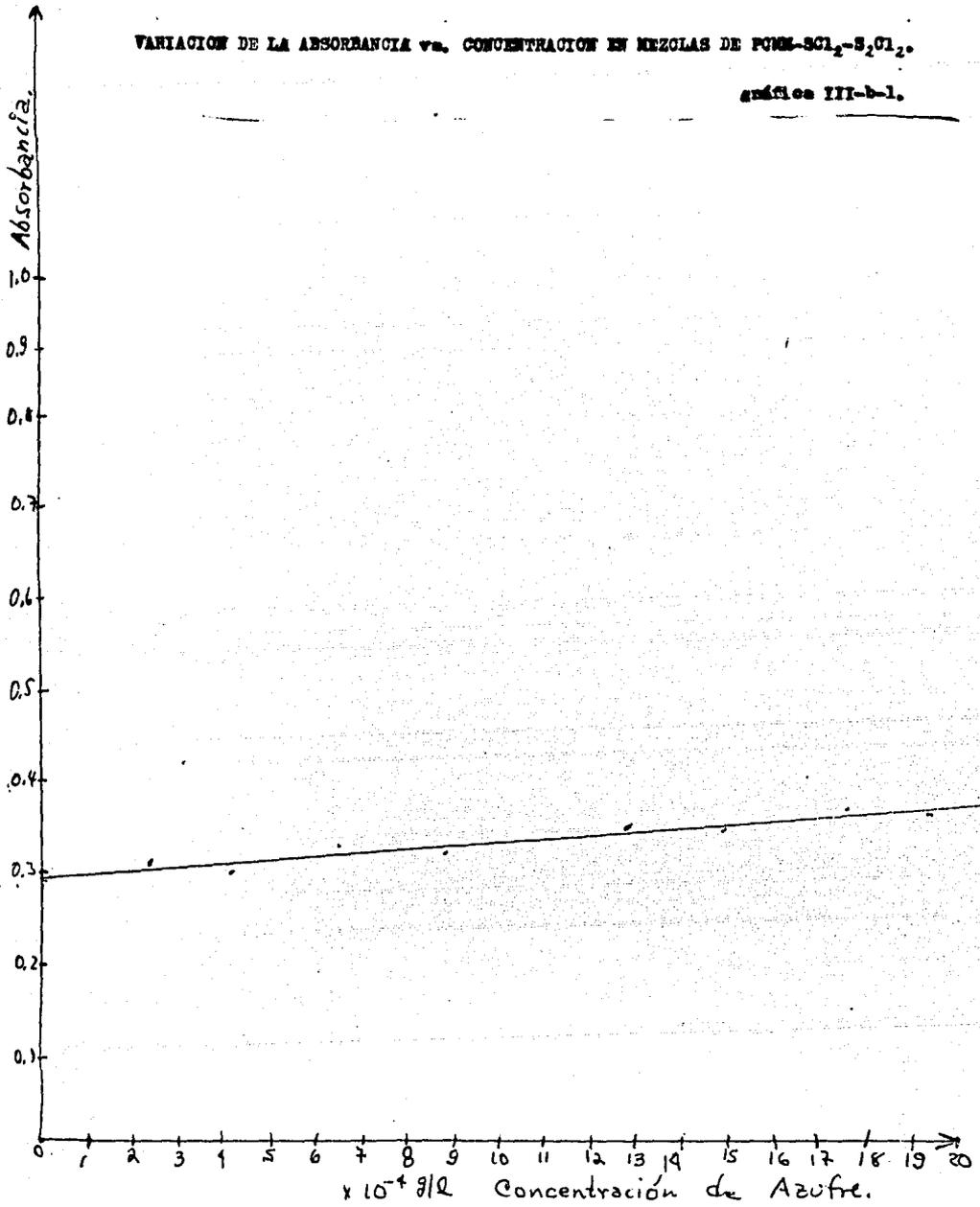
Por tanto la cantidad de azufre total es de:

Azufre total: 0.000251 + 0.0007995

Azufre total: 0.00105g/l.

VARIACION DE LA ABSORBANCIA vs. CONCENTRACION EN MEZCLAS DE $\text{PCl}_5\text{-S}_2\text{Cl}_2$.

gráfica III-b-1.



Que corresponde a una absorbancia de:

Absorbancia: 0.33 C: 0.00105g/l.

Dificultades de cuanteamiento: La separación del PCMM de la mezcla es incierta y la medida de absorbancia máxima es fugaz.

Ventaja: Puede hacerse gravimétrico.

En mezclas de compuestos puros los resultados son satisfactorios; en mezclas provenientes de la reacción en planta, es decir en las mezclas de PCMM SCl_2 y $S_2 Cl_2$ reales, siem --- pre al hacer la reacción de formación del PCMM hay formación de azufre proveniente de los tres componentes del producto de reacción.

III.b.2).- Método Gravimétrico.- Por precipitación del azufre.

Procedimiento:

- 1.- Se separa el PCMM con Alcohol Isopropílico.
- 2.- Se obtiene el Azufre mediante reacción de los cloruros de Azufre con agua.
- 3.- Se elabora una gráfica: Peso de S proveniente del SCl_2 . peso del S proveniente del $S_2 Cl_2$ VS% SCl_2 - $S_2 Cl_2$.

| SCl_2 | $\text{S}_2 \text{Cl}_2$ | CS_2 | PCMM | Cantidad de S generado. |
|----------------|--------------------------|---------------|------|-------------------------|
| 50 % | 0 % | 10 % | 40 % | 0.736 g |
| 0 % | 50 % | 10 % | 40 % | 1.648 g |
| 27 % | 23 % | 10 % | 40 % | 1.184 g |
| 0 % | 3 % | 10 % | 40 % | 0.880 g |
| 0 % | 1.5 % | 10 % | 40 % | 0.800 g |

Quando se hace la separación en dos fases el PCMM y - el CS_2 se separan de la mezcla y los porcentajes de los cloruros de azufre pasan a ser como siguen:

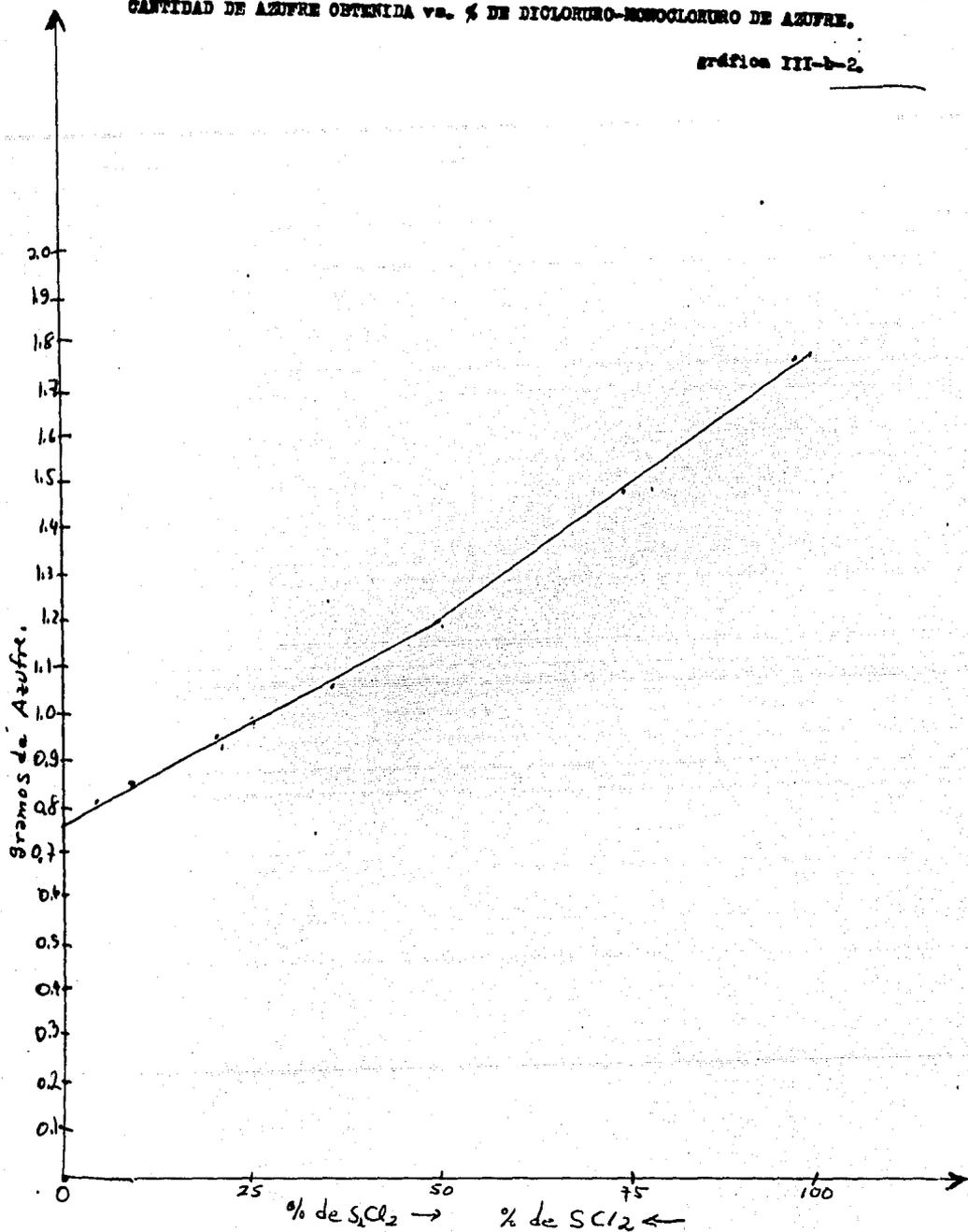
| SCl_2 | $\text{S}_2 \text{Cl}_2$ |
|----------------|--------------------------|
| 100 % | 0 % |
| 0 % | 100 % |
| 54 % | 46 % |
| 0 % | 6 % |
| 0 % | 3 % |

Fundamento teórico:

La cantidad de azufre generada por el monocloruro y el dicloruro de - azufre va a ser proporcional a su - concentración en la mezcla.

CANTIDAD DE AZUFRE OBTENIDA vs. % DE DICLORURO-MONOCLORURO DE AZUFRE.

gráfica III-b-2.



III.b.2).- Por Gravimetría.

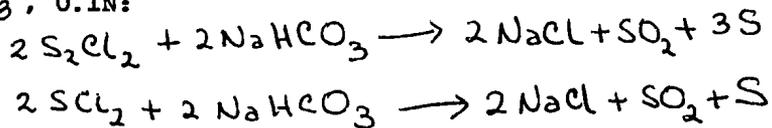
Fundamento Teórico.- Se oxida el azufre con bromo en solución de tetracloruro de carbono y se precipita como sulfato de bario. De la cantidad de azufre detectada como sulfato de bario corresponde un cierto porcentaje a cada uno de los cloruros de azufre. La formación de azufre a partir de los cloruros de azufre se lleva a cabo mediante la reacción de éstos con agua. grafica III-b-3

III.b.3).- Por Formación de sulfocianuros (Colorimétrica).

Fundamento teórico.- Los cloruros de azufre al reaccionar con el agua generan azufre libre, este azufre reacciona con el cianuro de potasio para formar el sulfocianuro de potasio, el cual, al hacerlo reaccionar con cloruro férrico formando el sulfocianuro férrico puede ser detectado por método colorimétrico siendo proporcional la concentración de sulfocianuro férrico a la absorbancia de la solución.

Experimentación: por formación de Sulfocianuros.

Se hace la separación del PCMM con una solución de NaHCO_3 , 0.1N:



Procedimiento: se agregan los 20 ml de NaHCO_3 a los

10 ml de mezcla (crudo corrida # 6) -

-se agita y se deja reposar hasta separación en dos fases.

-se acidifica la otra fase que es la - acuosa hasta $\text{PH} = 1$.

-Se agrega el KCN a esta fase.

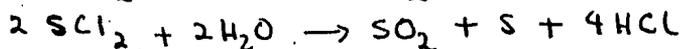
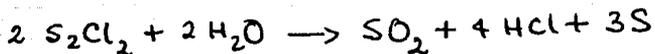
Se considera que se tienen, en la mezcla, las siguientes proporciones de los componentes:

PCMM: 4.6g = 46 %

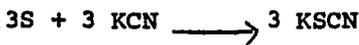
SCl_2 : 4.3g = 43 %

S_2Cl_2 : 1.0g = 10 %

CS_2 : 1.0g = 10 %



Cantidad de azufre generado por el S_2Cl_2 : 0.035g de S.



96g 65.1g 161.1g

Cantidad de Cianuro de potasio necesario para reaccionar

con 0.035g de azufre: 0.0237g de KCN.

Cantidad de azufre generado por el SCl_2 : 0.6679g

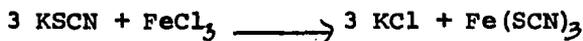


32g 65.1g 97.1g

Cantidad de cianuro de potasio que requieren 0.6679g de S para formar el KSCN: 1.3587g

Por tanto, para transformar todo el azufre a KSCN se requieren:

0.0237g + 1.3587g = 1.3824g de KCN.



291.3g 162.35g rojo sangre.

Cantidad de FeCl_3 necesario para titular todo el azufre que ha reaccionado: 0.7897g

Se encuentra con un FeCl_3 = 0.54g/ml se requieren 1.462 ml para titular todo el sulfocianuro férrico.

Se obtiene la gráfica concentración de azufre en la solución VS absorbancia de la misma.

III.b.4).- Por reacción con la mezcla Trietilamina- Xileno- Metoxilato de sodio.

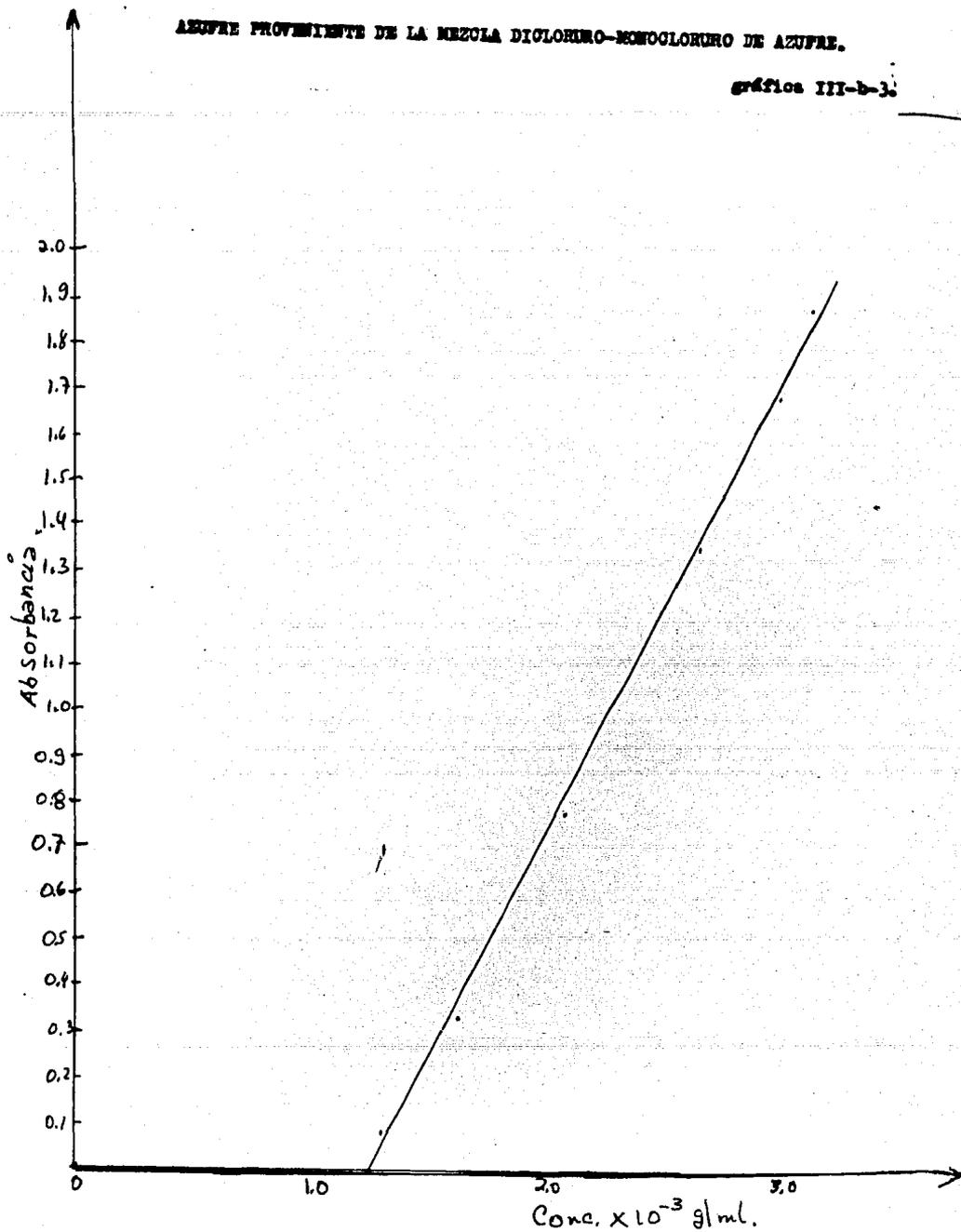
Procedimiento:

Se hacen reaccionar la mezcla PCMM- SCl_2 - S_2 Cl_2 y trietilamina-Xileno- Metoxilato de sodio, ambas mezclas preparadas en cantidades iguales.

Se toma una pipeta y, lentamente, gota a gota, se -

AGUFE PROVENIENTE DE LA MEZCLA DICLORURO-MONOCLORURO DE AZUFRE.

gráfica III-b-3.



va añadiendo la mezcla PCMM- S_2Cl_2 a la mezcla TA - Xileno - Metoxilato de sodio.

Los resultados son los siguientes:

Cuando la mezcla contiene S_2Cl_2 la reacción es violentísima y da lugar a un precipitado café chocolate. Cuando la mezcla contiene únicamente S_2Cl_2 la reacción presenta gran desprendimiento de vapores de NH_3 y se forma un precipitado café claro.

Este método se acepta como cualitativo.

III.b.5).- Por formación de Tiosulfato de Sodio.

Fundamento Teórico.- El azufre proveniente de los cloruros de S va a pasar a formar parte de la molécula de sulfito de sodio dando lugar a la formación de tiosulfato de sodio.

Experimentación realizada:

Procedimiento:

- 1.- Se hace separación del PCMM y los cloruros de azufre por medio de alcohol isopropílico, se forman dos fases: la fase superior contiene -

los cloruros de azufre y la fase inferior contiene el PCMM.

2.- La fase superior se extrae y se le agrega mayor cantidad de alcohol isopropílico, se agita vigorosamente a fin de hacer reaccionar todos los cloruros de azufre con el alcohol, posteriormente se añade la solución de sulfito de sodio saturada.

3.- La solución de sulfito de sodio está preparada con: 200 ml de agua + 30 g de sulfito de sodio, la cual es equivalente con 45.1 ml de solución de yodo 0.1 N. 500 ml de agua + 30 g de sulfito de sodio son equivalentes con 38.5 ml de solución de yodo 0.1 N.

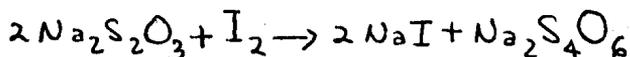
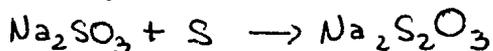
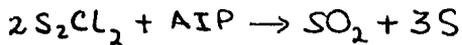
4.- El blanco de muestra que esta compuesto por:

200 ml de agua los cuales - se equivalen con 0.8 ml de solución de yodo 0.1 N.

5.- La cantidad de alcohol isopropílico que se agrega a la mezcla de cloruro de azufre es proporcional a la cantidad de éstos en la mezcla.

6.- Deben tomarse y titularse varias muestras de cada uno los blancos y de cada muestra final y tomar un promedio de valores (4 muestras como mínimo).

Se tiene la siguiente secuencia de sucesos:



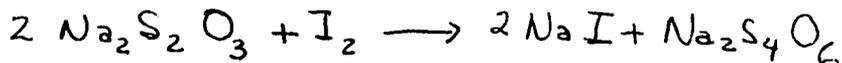
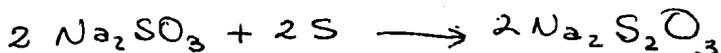
La secuencia de pasos a seguir es:

1.- Se agrega el isopropanol a la mezcla PCMM- monocloruro, se agita y se espera la separación de fa

ses.

- 2.- Se separan las dos fases y a la fase superior se le agrega solución de sulfito de sodio saturado.
- 3.- Se agita vigorosamente durante algunos minutos - hasta lograr la completa disolución del azufre.
- 4.- Una vez disuelto el azufre en su totalidad se agregan unas gotas de almidón y se titula con solución de yodo 0.1N hasta verse de color, de rojo-- rosado a azulado, de acuerdo con la concentración que se tenga.

La secuencia de reacciones es:

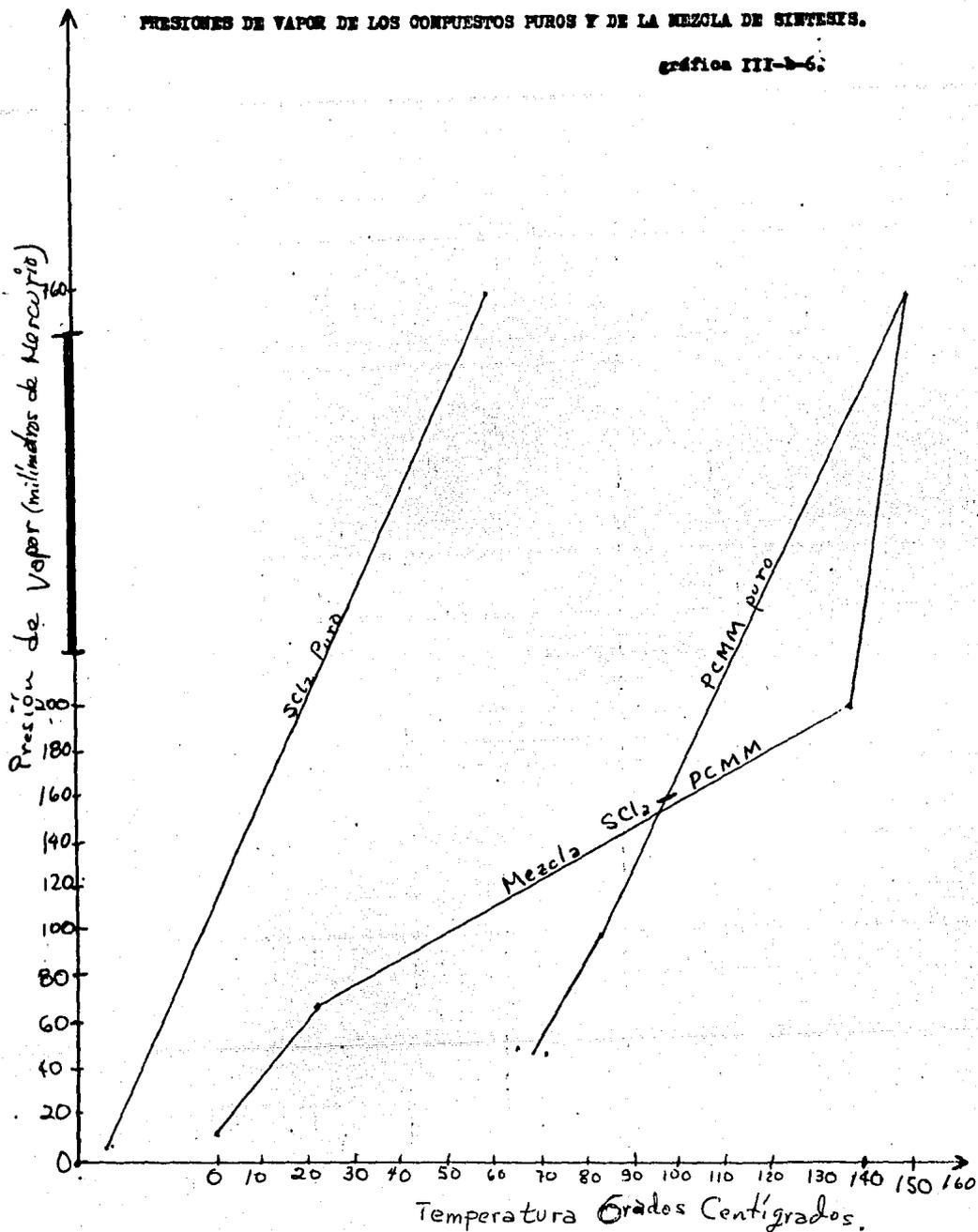


III.b.6).- Por diferencia de Presiones de vapor.

Fundamento teórico.- A diferentes vacíos el punto de ebullición de la mezcla y la composición de la misma van a tener valores definidos.

PRESIONES DE VAPOR DE LOS COMPUESTOS PUROS Y DE LA MEZCLA DE SINTESIS.

gráfica III-3-6.



III.b.7).- Método colorimétrico usando CCl_4 como disolvente:

Procedimiento:

- 1.- Se toma una muestra de 10 ml de mezcla PCMM- monocloruro - dicloruro.
- 2.- Se lleva a 60 ml con tetracloruro de carbono.
- 3.- Se toma una alícuota y se lleva al colorímetro.
- 4.- Se utiliza un blanco de tetracloruro de carbono.

Resultados:

| PCMM | SCl_2 | S_2Cl_2 | Absorbancia. |
|------|----------------|-------------------------|--------------|
| 90 % | 4.7 % | 4.976 % | 0.8 |
| 90 % | 2.86 % | 6.95 % | 0.67 |
| 90 % | 3.82 % | 5.968 % | 0.66 |
| 90 % | 5.73 % | 3.98 % | 0.79 |
| 90 % | 1.88 % | 7.95 % | 1.15 |
| 90 % | 7.65 % | 1.99 % | 0.64 |

Longitud de onda: 350 nm.

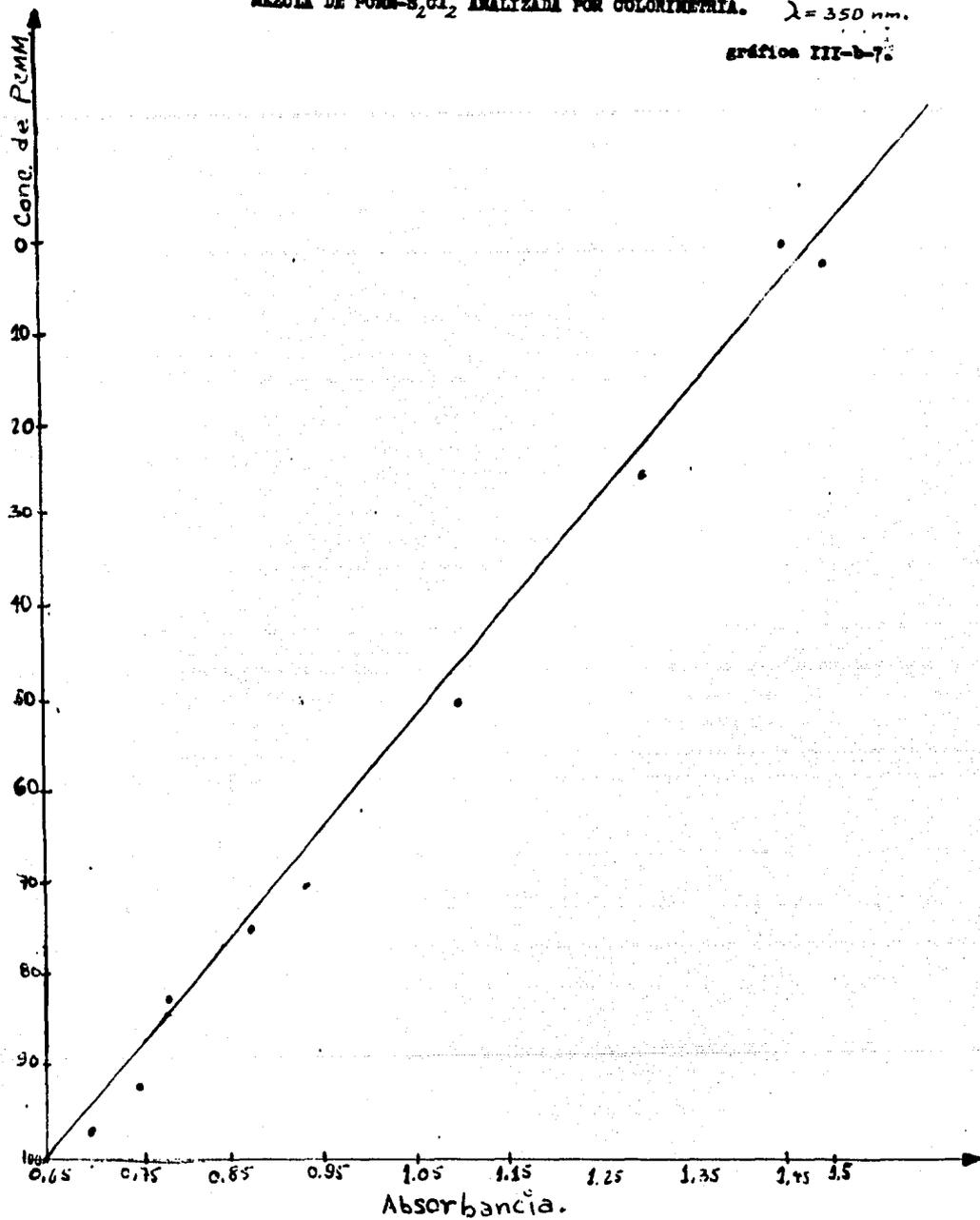
Estos resultados son reales con la mezcla compuesta - de productos puros, en las mezclas de planta existe azufre coloidal disuelto lo cual altera las curvas de absorbancia.

III.b.8).- Variando ahora la cantidad de PCMM dentro de la mezcla:

Procedimiento:

MEZCLA DE POCl_3 - S_2Cl_2 ANALIZADA POR COLORIMETRIA. $\lambda = 350 \text{ nm}$.

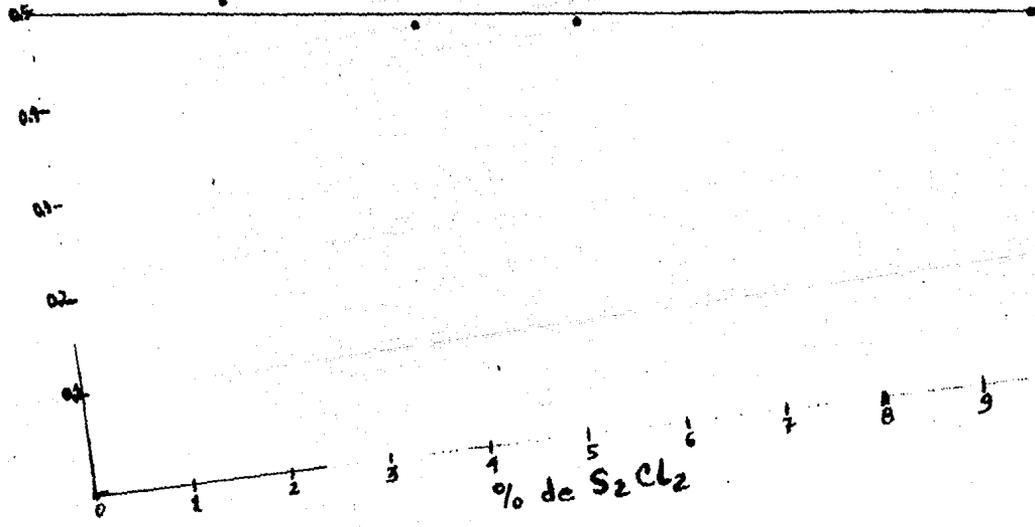
gráfico III-b-7.



ANÁLISIS COLORIMÉTRICO DE UNA MEZCLA DE PLANTA, DESTILADA.

Gráfico III-b-7.

Absorbancia



- 1.- Se toma una muestra de 10 ml de mezcla.
- 2.- Se afora a 30 ml con tetracloruro.
- 3.- Se toma una alícuota y se lleva al colorímetro.
- 4.- Se utiliza un blanco de tetracloruro de carbono.

Se tienen los siguientes resultados:

| PCMM | S ₂ Cl ₂ | Absorbancia. |
|--------|--------------------------------|--------------|
| 92.5 % | 7.5 % | 0.75 |
| 90 % | 10.0 % | 0.79 |
| 25 % | 75.0 % | 1.30 |
| 75 % | 25.0 % | 0.87 |
| 96 % | 4.0 % | 0.72 |
| 4 % | 96.0 % | 1.50 |

Longitud de onda: 350 nm.

Estos resultados son reales preparando la mezcla a partir de compuestos puros, en mezclas de planta existen variaciones debidas al azufre coloidal que llevan disuelto.

III.b.8).- Por densidad de la Mezcla.

Procedimiento:

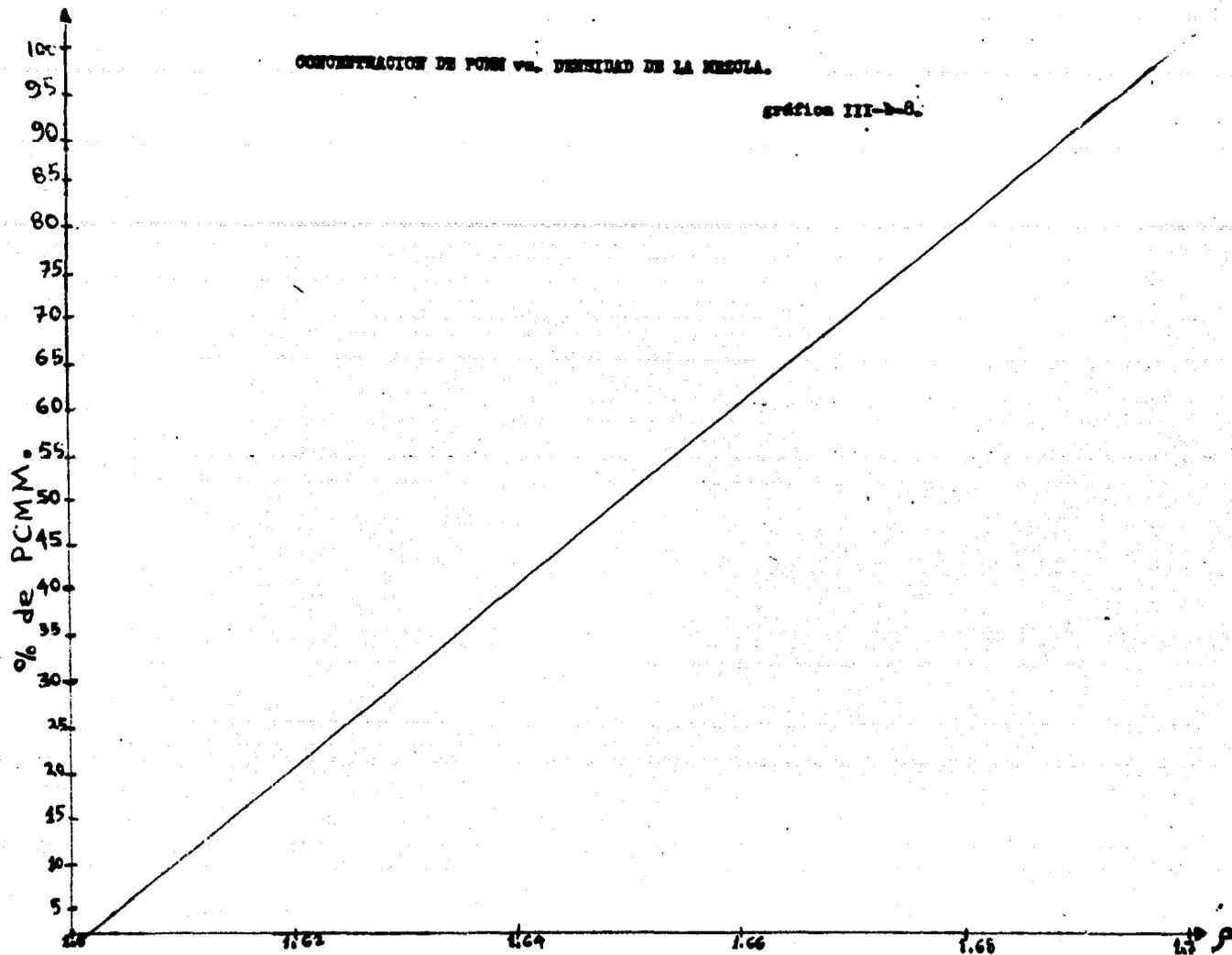
Se mide la densidad de la mezcla y de acuerdo a la densidad de la misma se va a corresponder con un % de PCMM dentro de la misma.

FALLA DE ORIGEN

SERVICIOS DE MICROFILMADO

CONCENTRACION DE FOSF. vs. DENSIDAD DE LA MUESTRA.

gráfico III-3-8.



III.c).- METODOS EN LOS CUALES SE LOGRO LA CUANTIFICACION DEL MONOCLORURO, DICLORURO Y PERCLOROMETILMERCAPTANO.

III.c.1).- Con alcohol terbutílico.

Uno de los problemas que se tuvo siempre en los casos anteriores era que la separación del perclorometilmercaptano de la mezcla es siempre incierta, con alcohol terbutílico es posible hacer esta separación de una manera más exacta y, por tanto, todas las anteriores metodológicas de determinación tornan a ser más exactas en la cuantificación de los cloruros de azufre, y en la cuantificación del PCMM.

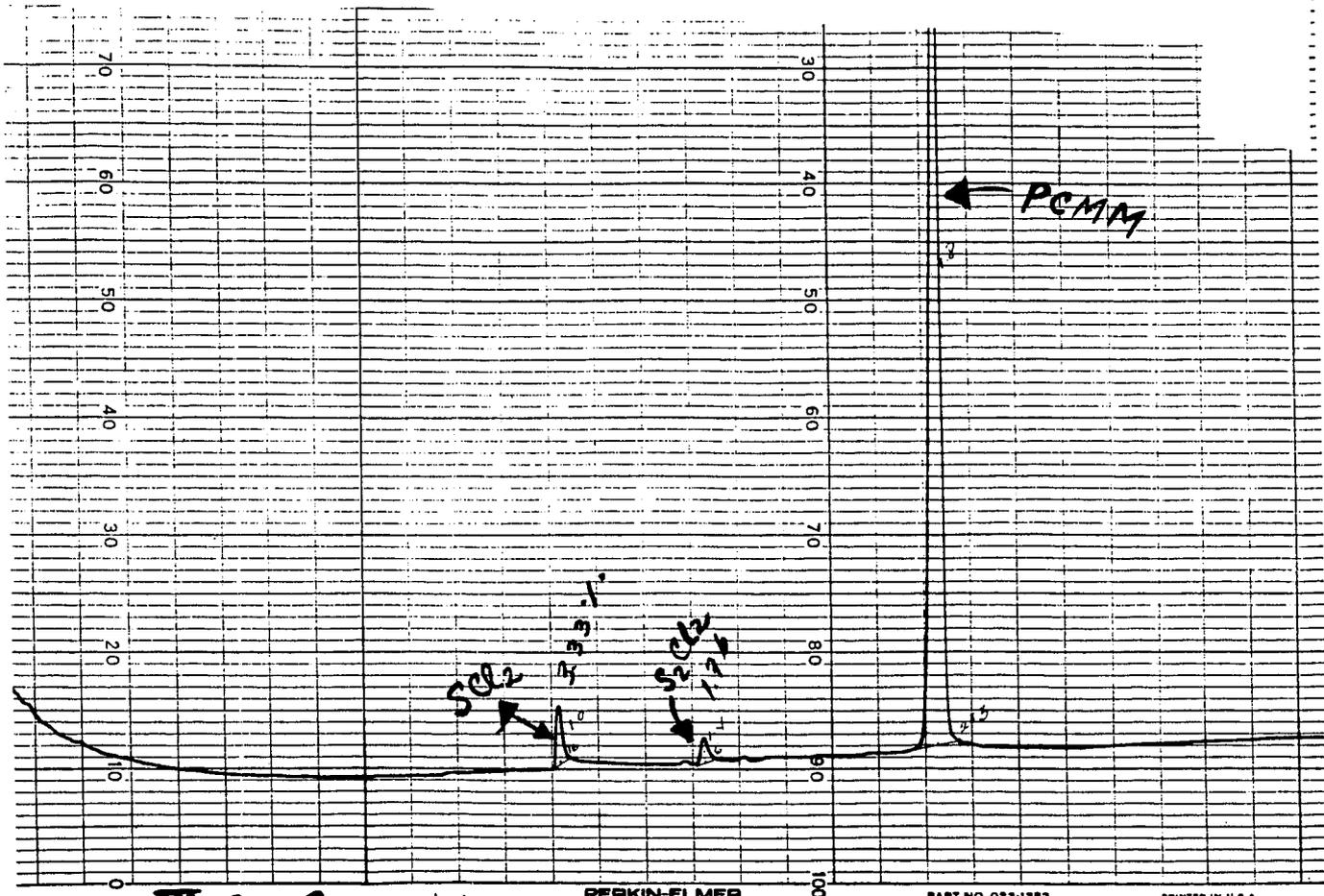
III.c.2).- Método Cromatográfico.

Procedimiento:

- 1.- Se busca una columna adecuada para este tipo de compuestos.
- 2.- Se busca una temperatura de entrada que garantice la completa evaporación de cada uno de los componentes de la mezcla.
- 3.- Se busca la velocidad de aumento de temperatura y el intervalo de la misma en aumento por minuto para efectuar una separación adecuada de cada uno de los componentes de la mezcla.
- 4.- Se escoge el gas de arrastre y la velocidad de-

FALLA DE ORIGEN

SERVICIOS DE MICROFILMADO



III-C-2 Modelo de Cromatograma en análisis de la Mezcla.

PERKIN-ELMER

PART NO. 023-1282

PRINTED IN U.S.A.

flujo del mismo.

5.- Se regula la velocidad de la carta.

6.- Se escoge qué volúmen de muestra es el adecuado.
decuado.

III.c.3).- Método basado en hacer reaccionar la mezcla con Fenol en exceso.

Fundamento Teórico.- Este método se basa en la selectividad de la reacción de los cloruros de azufre con el fenol y la no reactividad del PCMM con éste; presenta además una diferencia de velocidades de reacción entre el monocloruro de azufre con el fenol.

Los cristales obtenidos en el caso de uno y otro de los cloruros de azufre presentan diferentes puntos de fusión, siendo el del derivado del dicloruro: 154°C y el del monocloruro: 148°C.

Las mezclas de monocloruro y dicloruro en diferentes propor

ciones co-cristalizan dando -
cristales de puntos de fusión
intermedios.

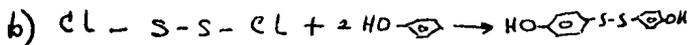
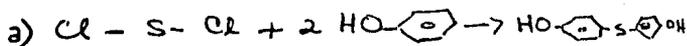
Así que por punto de fusión -
es difícil tener cuanteamien--
tos exactos de los productos, r
por lo que se procedió a em- -
plear otros procedimientos de-
cuanteo de los cristales:

- 1).- Por diferencias de acidez
en la solución de crista-
les disueltos.
- 2).- Por reacción con metoxila
to de sodio.
- 3).- Por bromación de los cris
tales en solución.

IV.- CONCLUSIONES.- METODO DE REACCION CON FENOL EN EXCESO.

Procedimiento:

- 1.- Se disuelven 35 g de fenol en 200 ml-
de tolueno.
- 2.- Se enfría la solución a 4°C.
- 3.- Se va añadiendo, con agitación, a la-
solución de fenol, la mezcla PCMM-Mo-
nocloruro-Dicloruro de azufre, procu-
rando que la temperatura no exceda de
7°C.
- 4.- Se deja en digestión 2 Hs.
- 5.- Al término de este tiempo se filtra y
los cristales retenidos en el filtro-
se recristalizan con agua.
- 6.- Las reacciones que ocurren son:



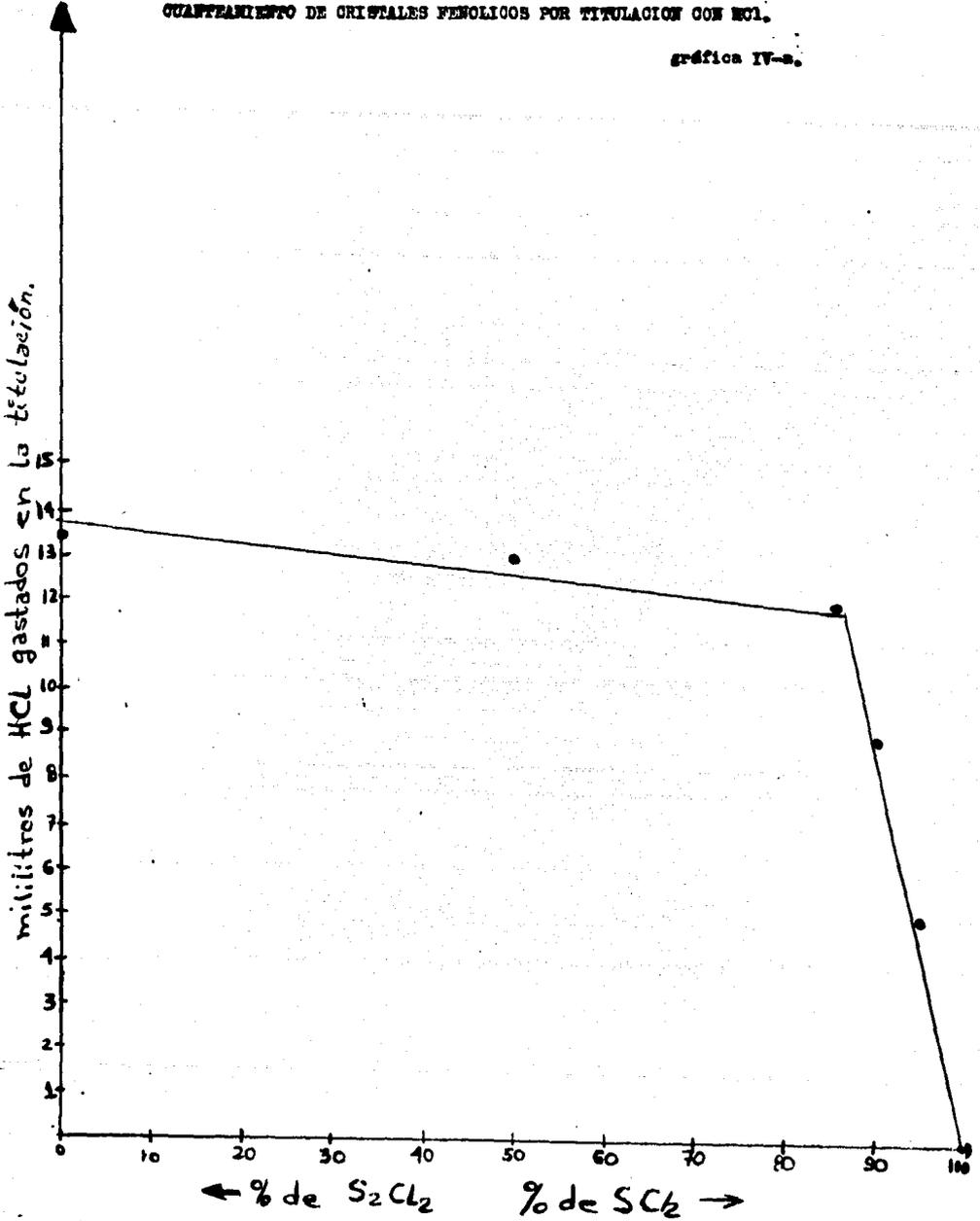
$$\frac{dC(a)}{dt} > \frac{dC(b)}{dt}$$

FALLA DE ORIGEN

SERVICIOS DE MICROFILMADO

CUANTIFICAMIENTO DE CRISTALES FENOLICOS POR TITULACION CON HCL.

gráfica IV-a.



IV.a).- Por diferencias de acidez de la solución.

Este método está basado en añadir ácido o álcali a la solución (HCl o NaOH) para encontrar el vire de color del indicador.

Se tienen los siguientes resultados:

| $S\text{Cl}_2$ | $S_2\text{Cl}_2$ | PH inicial | NaOH añadido (para vire de color) | HCl añadido (para vire de color) |
|----------------|------------------|------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 100 % | 0 % | ácido | 0.5 ml de .01 N | |
| 90 % | 10 % | ácido | 0.4 ml de .01 N | |
| 80 % | 20 % | básico | | 0.2 ml de .01 N |
| 50 % | 50 % | básico | | 0.3 ml de .01 N |
| 0 % | 100 % | básico | | 0.4 ml de .01 N |

IV.b).- Por reacción de los cristales con Metoxilato de sodio.

Se tienen las siguientes reacciones:

Con el derivado fenólico del dicloruro de azufre:



Con el derivado fenólico del monocloruro de azufre:



Suposición: El 50 % de los OH del derivado fenólico -
reaccionan con el metoxilato de sodio pa-

ra dar el derivado sódico, y el exceso de metoxilato de sodio que queda como tal se titula con HCl 0.1 N.

Procedimiento:

1.- Se toma un gramo de cristales y se hace reaccionar con metoxilato de sodio 0.5 M.

IV-b.1- a.- En el caso del derivado fenólico del dicloruro de azufre se tiene:

Derivado del dicloruro de azufre: 218 = PM -
metoxilato de sodio: 54 = PM -

Se tienen .027 g de metoxilato de sodio en cada mililitro de solución 0.5 M.

218g del deriv. del SCl_2 reacciones estequiométricamente con 54g de metoxilato de sodio.

En el caso de que se tiene una muestra de un gramo del deriv. del SCl_2 éste reaccionará con 0.2477g de metoxilato de sodio, lo cual equivale a que reaccione con 9.17 ml de éste.

IV.b.1.b).- En el caso del derivado del S_2Cl_2 se tiene que:

250g del derivado del monocloruro reaccionan con 54g de metoxilato de sodio.

En el caso de 1g de muestra reaccionará con 0.216g - o sea con 8 ml de metoxilato de sodio 0.5 M.

Se tiene por tanto, que reaccionan:

0.0046 moles del deriv. del SCl_2
con 0.0046 moles de metoxilato
de sodio.

0.0040 moles del deriv. del -
 S_2Cl_2 con 0.0040 moles de meto
xilato de sodio.

Haciendo reaccionar la mezcla de cristales con un -
exceso de metoxilato de sodio se detecta este exceso con -
 HCl 0.1 N; se escoge como PH tipo el PH que presenta el deriv.
del dicloruro de azufre puro, por tanto, éste va a ser el pun
to de equivalencia al cual se llevarán las soluciones resul--
tantes de las mezclas de cristales con el metoxilato de sodio.

PH tipo = 10.5

Resultados:

| SCl_2 | S_2Cl_2 | PH inicial | mililitros de HCl 0.1 N gastados hasta PH = 10.5 (PH tipo). |
|----------------|-------------------------|------------|---|
| 100 % | 0 % | 10.5 | 0 ml. |
| 95 % | 5 % | 10.7 | 5 ml. |
| 90 % | 10 % | 10.9 | 9 ml. |
| 85 % | 15 % | 10.95 | .12 ml. |
| 50 % | 50 % | 11.1 | 13 ml. |
| 0 % | 100 % | 10.8 | 13.5 ml. |

ANALISIS DE LAS MEZCLAS:

Mezcla 95-5 % del derivado del $SCl_2 - S_2Cl_2$

Contiene: 0.05g del derivado del $S_2Cl_2 = 0.0002$ moles

0.95g del derivado del $SCl_2 = \frac{0.0043 \text{ moles}}{0.0045 \text{ moles}}$

Se gastaron 5 ml de HCl 0.1 N = 0.0183g de HCl, con respecto a la cantidad de metoxilato a que equivalen los 0.0183g son 0.0271g de metoxilato de sodio = 0.0005 moles de CH_3ONa en exceso.

Mezcla 90-10 % del derivado del $SCl_2 - S_2Cl_2$

Contiene: 0.10g del derivado del $S_2Cl_2 = 0.0004$ moles

0.90g del derivado del $SCl_2 = \frac{0.0041 \text{ moles}}{0.0045 \text{ moles}}$

Se gastaron 9 ml de HCl 0.1 N = 0.0329g de HCl los cuales equivalen a 0.0487g de metoxilato de sodio = 0.0009 moles de CH_3ONa en exceso.

Mezcla 85-15 % del derivado del $SCl_2 - SCl_2$

Contiene: 0.15g del derivado del $SCl_2 = 0.0006$ moles

0.85g del derivado del $SCl_2 = \frac{0.003899 \text{ moles}}{0.0045 \text{ moles}}$

Se gastaron 12 ml de HCl de HCl 0.1 N = 0.0438g de HCl los cuales equivalen a 0.0648g de metoxilato de sodio = 0.0012 moles de CH_3ONa en exceso.

Mezcla 50 - 50 % del derivado $\text{SCl}_2 - \text{S}_2\text{Cl}_2$

Contiene: 0.50g del derivado del $\text{S}_2\text{Cl}_2 = 0.002$ moles

0.50g del derivado del $\text{SCl}_2 = \frac{0.002293 \text{ moles}}{0.0043 \text{ moles}}$

Se gastaron 13 ml de HCl 0.1 N = 0.0475g de HCl, que equivalen 0,0703g de metoxilato = 0.0013 moles de CH_3ONa en exceso.

Mezcla 0 - 100 % $\text{SCl}_2 - \text{S}_2\text{Cl}_2$

Compuesta por 0 % de SCl_2 y 100 % de S_2Cl_2 : mililitros de HCl utilizados: 13.5 ml lo que equivale a un exceso de 0.00135 moles de metoxilato de sodio.

Se tiene el siguiente cuadro de resultados:

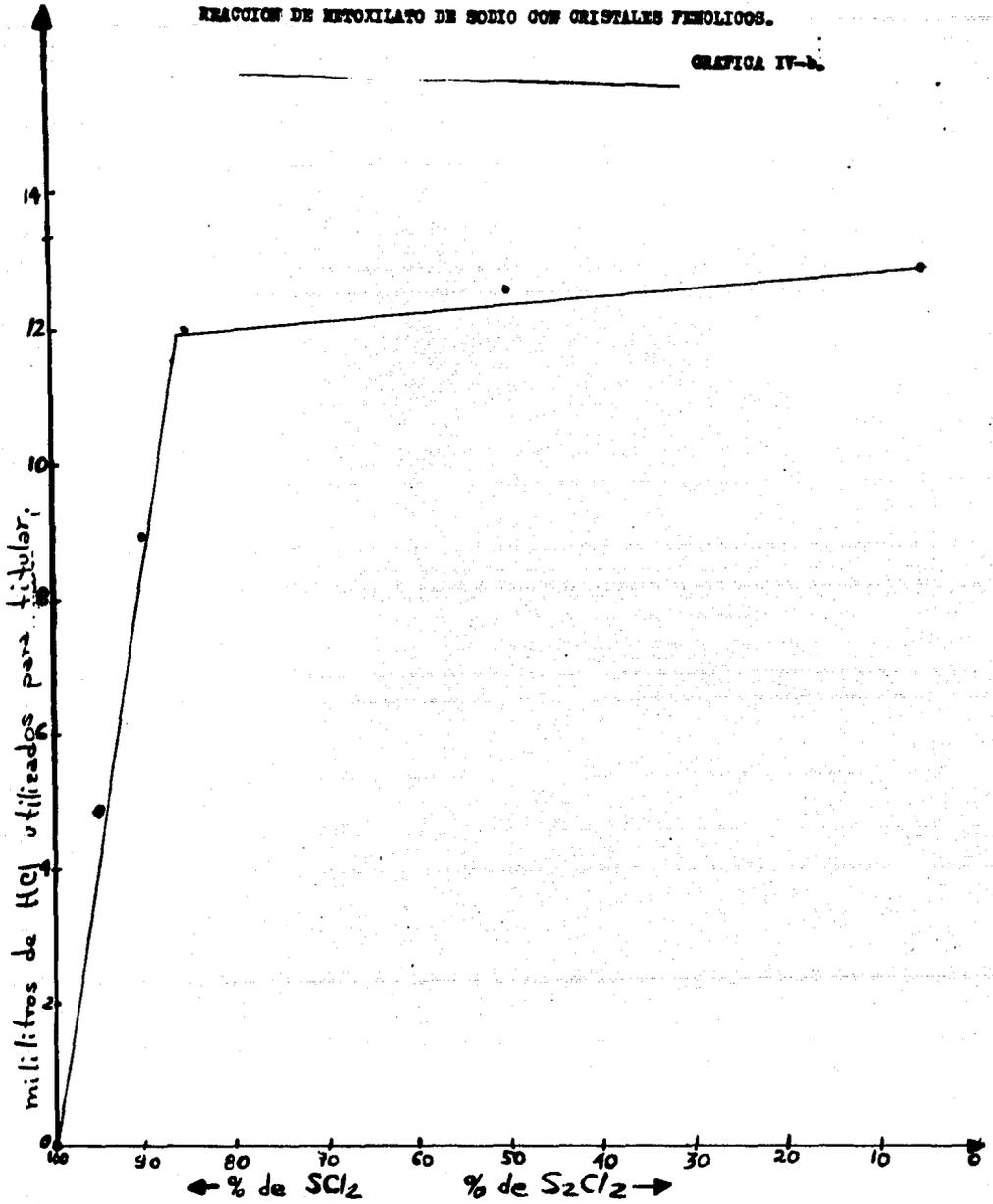
| <u>$\text{SCl}_2 - \text{S}_2\text{Cl}_2$</u> | <u>PH inicial</u> | <u>mililitros gastados hasta el punto de equivalencia (PH = 10.5).</u> |
|--|-------------------|--|
| | | HCl 0.1 N. |
| 100-0 % | 10.5 | 0 ml. |
| 95-5 % | 10.7 | 5 ml. |
| 90-10 % | 10.90 | 9 ml. |
| 85-15 % | 10.95 | 12 ml. |
| 50-50 % | 11.1 | 13 ml. |
| 0-100 % | 10.8 | 13.5 ml. |

FALLA DE ORIGEN

SERVICIOS DE MICROFILMADO

REACCION DE METOXILATO DE SODIO CON CRISTALES FENOLICOS.

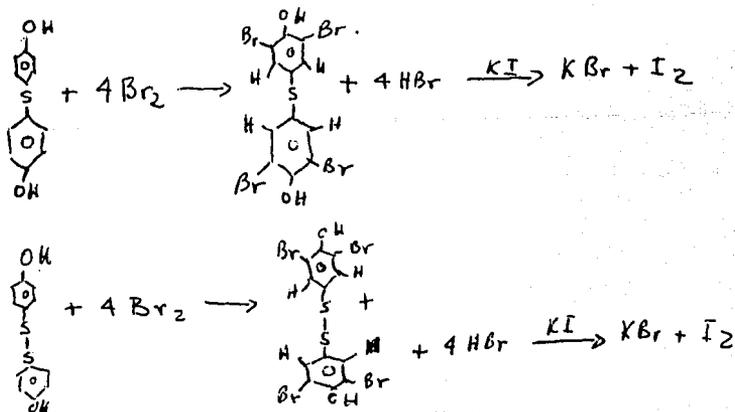
GRAFICA IV-5.



IV.c).- Determinación por Bromación de los cristales:

Procedimiento:

- 1.- Se prepara una solución 0.1 N: 2.784g de bromato - de potasio + 10g de bromuro de potasio.
 - 2.- Se disuelve en un poco de agua y se diluyen a 1000 ml.
 - 3.- 0.5g de cristales se disuelven en un poco de agua - y se diluyen a 1000 ml; a 100 ml de esta solución, o sea el equivalente a 0.05g de la muestra, se aña den, en un frasco cerrado, 50 ml de la solución de bromato especificada en (1), se agita la mezcla.
 - 4.- Se añaden 5 ml de HCl concentrado y se vuelve a a - gitar.
 - 5.- Después de 15 minutos se añaden 2g de yoduro de po tasio.
 - 6.- El yodo liberado se titula en presencia de solu - ción de almidón, con tiosulfato de sodio 0.1 N.
- Se tiene la siguiente secuencia de reacciones:



En el caso del derivado del dicloruro de azufre: -
gramos de bromo necesarios para bromar los 0.5 g de muestra:-
1.4663 g.

El caso del derivado del monocloruro de azufre: -
gramos de bromo necesarios para bromar los 0.5 g de muestra:-
1.2786 g.

El el caso del derivado del monocloruro de azufre:
Se utilizan 27.9 ml de tiosulfato de sodio para --
titular el exceso de yodo.

En el caso del derivado del dicloruro de azufre: -
90% monocloruro de azufre: 10%.

Se utilizan 19.63 ml de tiosulfato de sodio para -
titular el yodo.

En el caso del 85-15% SCl_2 - S_2Cl_2 :

Se utilizan 20.15 ml de tiosulfato de sodio para titular el exceso de yodo.

En el caso del 50-50% SCl_2 - S_2Cl_2 :

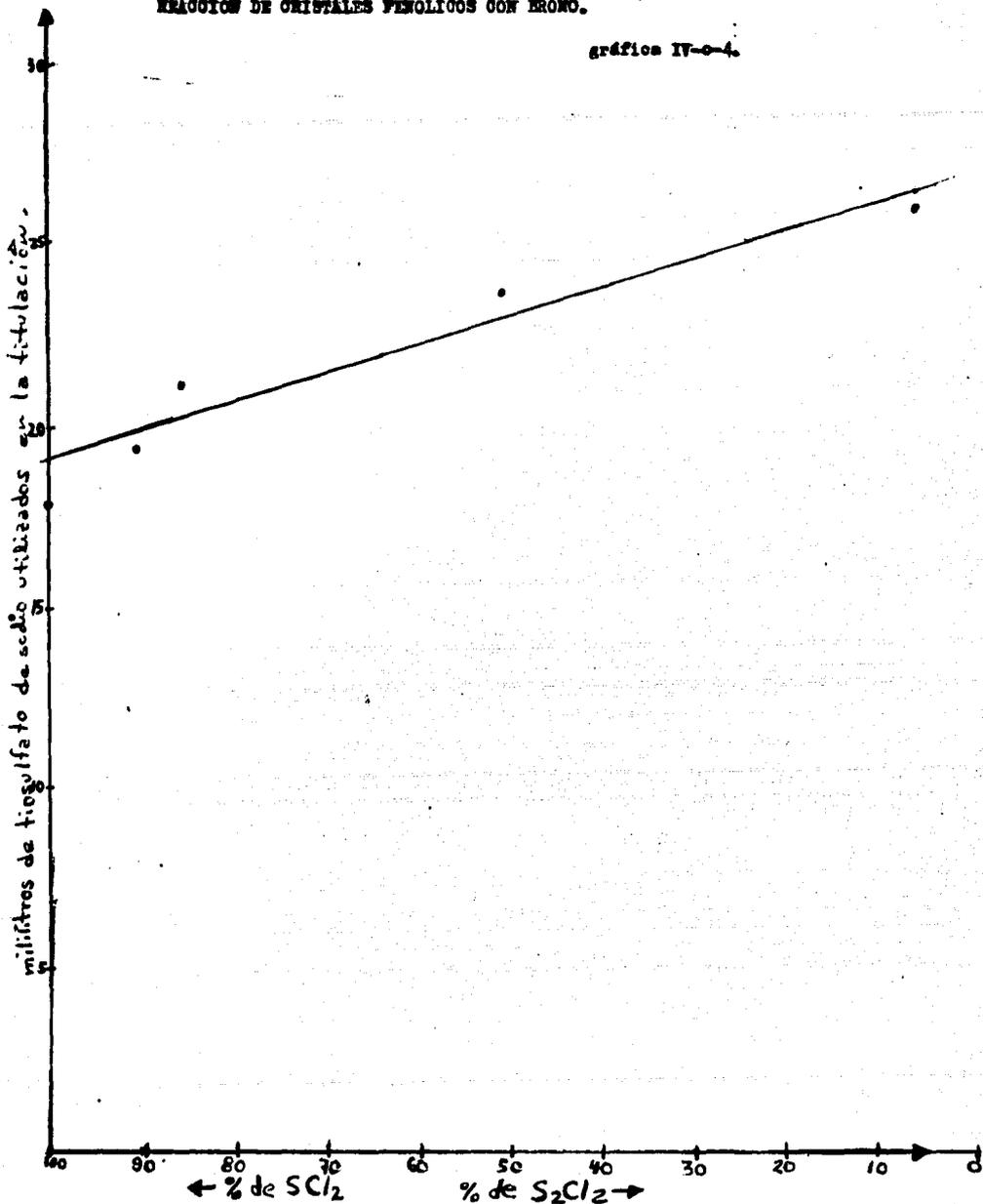
Se utilizan 24.3 ml de tiosulfato de sodio 0.1 N para titular el exceso de yodo.

FALLA DE ORIGEN

SERVICIOS DE MICROFILMADO

REACCION DE CRISTALES FENOLICOS CON BROMO.

gráfica IV-0-4.



CONCLUSIONES GENERALES

Para cuantificar los componentes de la mezcla individualmente el procedimiento a seguir es la obtención de cristales fenólicos y debe escogerse uno de los procedimientos de análisis de los mismos para obtener la cuantificación total, en nuestro parecer la cuantificación de cristales vía metoxilato de sodio es más rápida y exacta pero pueden utilizarse los dos procedimientos también aquí mencionados.

Hubiera sido de nuestro agrado continuar con esta investigación en una forma más exhaustiva pero las necesidades de la empresa se desviaron hacia otros objetivos, por tanto, no se plantea este trabajo como conclusorio sino como principio de nuevas investigaciones.