

"Universidad Autónoma de Guadalajara"

Incorporada a la Universidad Nacional
Autónoma de México.

Facultad de Ciencias Químicas.



presentada por

Jaime Rojas Ajuria

para obtener el TÍTULO de

QUIMICO.

Diciembre de 1947.



QUIMICA



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.

**Como prueba de gratitud y reconocimiento
para mis queridos padres:**

**Sr. Antonio Rojas Tello
y Sra. Consuelo Ajuria de Rojas;**

y Maestros.

P R E A M B U L O .

El desarrollo histórico de los cloritos data de un siglo atrás, como la culminación de una serie de experimentos llevados a cabo por varios investigadores, encabezados por Millon, quien preparó los cloritos de sodio, estroncio, plomo y plata, pero en la literatura química las referencias de los cloritos son pocas en número e inciertas hasta antes de 1915, en que Levi y Baduri comenzaron una nueva investigación, ya que los más importantes compuestos inorgánicos del cloro eran los cloruros, cloratos e hipocloritos; pero de entonces para acá, los cloritos han cobrado gran importancia comercial considerándoseles como la novedad química de esa serie, quedando aún en desarrollo los percloratos.

CAPITULO I. PREPARACION.

El trabajo de los actuales investigadores comienza hacia 1927 y concierne a la producción y usos de los cloritos, teniendo ese trabajo como resultado el uso industrial del clorito de sodio para el blanqueo y acabado de fibras celulósicas, su poder oxidante como propiedad fundamental, forma base para sus más importantes aplicaciones.

Gay-Lussac observó la formación de cloritos en soluciones del polvo de blanqueo (hipoclorito de calcio), expuestas a la luz del sol asumiendo que dos mols. de hipoclorito pueden formar una de clorito y una de cloruro; y Wolters, intentando establecer la constitución del polvo de blanqueo encontró que el C120 y dicho polvo lentamente forman ácido cloroso y clórico en soluciones diluidas y sin calentamiento.

La formación de cloritos en los hipocloritos durante el almacenamiento es evidente como muestra el estudio comparativo de los resultados de los análisis. En algunas investigaciones se encuentra similitud en los resultados de los análisis de soluciones recién preparadas, pero después de almacenadas el valor oxidante mostrado por la titulación del yodo liberado con tiosulfato, es

mayor que el mostrado por la titulación basada en el óxido arsenioso. Baduri reportó 2% de diferencia entre estas dos titulaciones después de un día de almacenaje en luz difusa o un mes en la obscuridad; Kolthoff asume esta diferencia a la formación del clorito.

Foester y Dolch, investigaron que la velocidad de la reacción que forma cloritos de los hipocloritos, es lenta comparada con las sucesivas reacciones por las cuales los cloritos e hipocloritos forman cloratos; la preparación de los cloritos a partir de los hipocloritos, requiere que se eviten las reacciones segundas.

Y ya que la síntesis de los hipocloritos no sirve para obtener cloritos en soluciones aprovechables, los cloratos aparecen en seguida como el camino más lógico para ese fin. La reducción directa de los cloratos no es aconsejable ya que los cloruros se formarán con más facilidad, sin embargo los cloratos pueden ser reducidos a dióxido de cloro como producto intermedio y entonces éste puede ser transformado en clorito.

Si los cloratos son tratados por algunos ácidos, con el fin de obtener cloro, el producto gaseoso tiene propiedades diversas. Davy encontró que haciendo reaccionar HCl con un clorato en presencia de un compuesto de manganeso se forma cloro y en ausencia del compuesto de manganeso se forma dióxido de cloro, pudiendo reemplazar el HCl por un cloruro y sulfúrico con similares resultados.

Millon describió aún otra mezcla de gases como productos de la acción del ácido nítrico sobre el clorato de potasio, esta reacción toma lugar siempre en presencia de agentes reductores tales como el ácido tartárico el cual causa una simultánea producción de CO₂, y usando clorato de potasio trióxido de arsénico y ácido nítrico se producirá ácido cloroso puro. Actualmente

te se cree que el gas de Millon es una mezcla de dióxido de cloro y cloro, y la fórmula aceptada para este gas es Cl_2O_3 . Millon pensó que usando ácido Oxálico como agente reductor, el gas producido era dióxido de cloro, asumiendo para el mismo la fórmula Cl_2O_4 como producto gaseoso de la reacción del ácido sulfúrico sobre el clorato de potasio.

Estos investigadores han establecido las reacciones que toman lugar entre los cloratos y ácidos y el uso de estos compuestos fue por tiempo el favorito para la producción de cloro: (1) $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2$.

Esos mismos compuestos pueden, bajo diferentes condiciones, producir cloro y dióxido de cloro: (2).



En la misma forma que el cloro preparado de esta manera es frecuentemente contaminado de dióxido de cloro, así se encuentra más cloro impurificando al dióxido de cloro que en las cantidades teóricas de la ecuación (2).

Cuando el ácido sulfúrico reacciona con un clorato sólido hay el peligro de que el dióxido de cloro explote; la dilución del ácido con agua o del clorato con un material inerte se sugieren como medio de controlar este peligro.

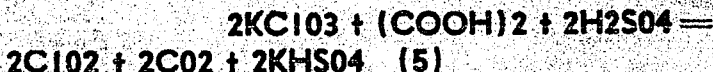
La gran desventaja de este procedimiento es que sólo las dos terceras partes del cloro pueden ser convertidas en dióxido de cloro y la otra tercera parte forma perclorato.



Calvert y Davies usaron combinaciones de clorato de potasio y ácido oxálico encontrando que el rendimiento de dióxido de cloro depende de las proporciones de los dos reactivos, pero nunca se obtiene el rendimiento teórico basado en la ecuación:



Este proceso ha venido a ser el método común de laboratorio para la producción de dióxido de cloro y aunque el dióxido de carbono aparece como impureza, impide que explote. En esta reacción el ácido oxálico sirve como el ácido para formar la sal por doble descomposición y como agente reductor. Schacherl sugirió la adición de ácido sulfúrico a la mezcla de Calvert y Davies, pero aunque esto se desarrolla de acuerdo con la ecuación (5), generalmente no ha sido adoptado.



La subsiguiente transformación del dióxido de cloro en clorito, puede completarse por varios caminos, Millon, que está acreditado como el primer productor de cloritos hizo reaccionar el dióxido de cloro sobre una solución de un álcali, no habiendo al principio un medio más eficiente para la producción de cloritos, aunque la mitad del dióxido de cloro se perdía en la producción de clorato:



Sin embargo Reichler sugirió después el uso de una solución de peróxido de Sodio como agente reductor para transformar todo el dióxido de cloro en clorito:



Pero es preferible usar peróxido de calcio que volúmenes de peróxido de hidrógeno con una solución bien fría de lechada de cal. Cuando la absorción del dióxido de cloro ha acabado, la mezcla solamente necesita ser filtrada, con la que se obtiene la solución de clorito de calcio. De los demás cloritos que pueden prepararse, el de bario es probablemente el más importante, ya que se forma una sal insoluble de bario al preparar el ácido cloroso con el sulfúrico. Pueden usarse otros agentes reductores en solución alcalina para la absorción y reducción del dióxido de cloro, de manera que la cantidad de clorito resultante equivalga al dióxido de cloro empleado, siendo apropiados para este fin el carbón, el azufre, la pulpa de papel, etc., pero la reducción debe tomar lugar antes que el gas reaccione con el álcali, ya que el clorato que se forma no se reduce en esas condiciones.

El uso de agentes reductores como el peróxido de hidrógeno para eliminar el cloro, es antieconómico por ser requerido en grandes cantidades por lo que es preferible remover el cloro antes de la absorción, para lo cual se sugiere la condensación fraccionada del dióxido de cloro gaseoso a líquido, ya que es relativamente seguro su manejo en estado líquido, aunque no, si se colecta en grandes cantidades.

La cristalización fraccionada de la solución que contiene el clorato y el clorito formados por la absorción alcalina del dióxido de cloro, es difícil por ser ambas sales igualmente solubles. La separación podrá ser completa usando las diferentes reacciones del cloro y del dióxido de cloro con los álcalis. Este proceso es factible únicamente para laboratorio, pasando los gases a través de una solución moderadamente concen-

trada de hidrato de sodio (6-10% aproximadamente), todo el cloro y algo del dióxido de cloro seguirán solos a la salida de gases para ser absorbidos en una solución de peróxido de calcio, debiéndose poner suficiente atmósfera de gas inerte para conservar abajo de sus límites explosivos la presión del dióxido de cloro.

CAPITULO II.

PROPIEDADES FISICAS DEL CLORITO DE SODIO.

El clorito de sodio puede existir en dos formas sólidas: el anhidro y el trihidratado de fórmulas: NaClO_2 y $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectivamente; ambos fueron preparados por Levy y sus propiedades cristalográficas fueron estudiadas por Artini. El trihidratado es la fase estable de la solución acuosa a la temperatura ambiente. El anhidro no es higroscópico, ni se altera por almacenamiento, teniendo también un alto grado de contenido en oxígeno activo por unidad de peso y dado que es un material más práctico, las consideraciones que se hagan serán limitadas al clorito de sodio anhidro.

Su estabilidad al almacenamiento es excelente como mostraron muestras guardadas durante diez años, en que se notan muy ligeros cambios, pudiendo indicar inestabilidad, pero en parte son debidos a la dificultad de análisis y al modo de muestrear. Al producto comercial purificado puede dársele el grado denominado "analítico", es muy estable.

Para estudiar el efecto de las temperaturas altas en la descomposición del clorito de sodio sólido, se calienta una porción de él en un crisol de porcelana con un per térmico, acoplado directamente al clorito, el cual muestra que la descomposición comienza a los 175°C

analizando esas muestras se encuentra que la descomposición tiene lugar de acuerdo con la siguiente ecuación:



y que menos del 5% del clorito descompuesto desprende oxígeno como se vé por la ecuación:



resultados que coincidieron con los de Levi.

En presencia de materia orgánica el balance de esas dos ecuaciones es perturbado y toma lugar una copiosa producción de oxígeno entrando en combustión.

Levi afirma que el clorito explota por percusión o impacto, lo cual se investigó posteriormente poniendo un poco de materia orgánica junto con el clorito y golpeándolo, en ausencia de dicha materia orgánica no se produce la explosión.

Debido a que el clorito de sodio es el intermedio de la serie Hipoclorito, clorito, clorato; en algunos aspectos sus propiedades serán intermedias por ejemplo: Es más estable que el hipoclorito, pero menos que el clorato. El clorito mezclado con azufre se inflama por fricción o humedad. Sus propiedades tóxicas son investigadas introduciendo pequeñas porciones en el estómago de conejillos de la India, determinándose así que 5 ó 6 grs. del producto producen efectos tóxicos en un hombre adulto y doblando esa cantidad será fatal; la razón es que el hipoclorito en esa proporción es reducido por reacción con las membranas mientras que el clorito es lo suficientemente estable y entra en la circulación de la

sangre. Como en el caso de los cloratos, debe evitarse que entren en contacto directo cloritos y soluciones concentradas de ácidos, ya que siempre se forma ClO_2 , del cual es necesario conocer sus propiedades. Es más intensamente coloreado que el cloro y tiene un olor característico haciendo fácil su detención aún a bajas concentraciones en la atmósfera. Es un gas irritante, y como el Cl también se clasifica su acción en el organismo 1000 p.p.m. son fatales por exposición de 30 a 60 min. bajando su concentración en la atmósfera a 150 p.p.m. y por exposición de 45 min, aún es fatal; por exposición de 6 Hrs. en atmósfera con 45 p.p.m., ya no es fatal, pero sí muy irritante. Este gas es tan peligroso como el NO_2 y su olor es perceptible aún en atmósfera que lo contenga en 14 a 17 p.p.m.

La solución diluída es estable cuando se hierve a presión atmosférica baja; sin embargo la sal, concentrada se descompone en alguna extensión. Se han hecho experimentos para determinar el efecto del hervido durante largos periodos de tiempo: Vgr.: 50 Hs. en fracos de vidrio con reflujo, observándose en la primera 2 Hs. considerables cambios en la alcalinidad titulable, por lo que se excluyeron de las consideraciones de estabilidad para poder tomar la alcalinidad como constante.

Otros experimentos mostraron que bajando la temperatura de hervido y reduciendo la presión se impulsa la estabilidad de las soluciones.

CAPITULO III.

PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS CLORITOS.

Algunas de las aplicaciones del clorito requieren su uso en medio ácido y se han hecho algunos experi-

mentos con el fin de determinar en qué forma reacciona con los ácidos.

El proceso usado por Wagner consiste en añadir una solución de clorito lentamente al ácido y pasando una corriente de Nitrógeno lentamente por el ácido, con lo que el producto volátil formado es desprendido y absorbido en hidrato de sodio; el residuo en el ácido y la solución que absorbe el gas se analizan, presentándose el problema de que los gases formados pudieron reaccionar con el NaOH, como sigue:



Sin embargo es evidente que la determinación Cl', ClO₂ y ClO₃', en la solución absorbente aclara la composición del gas formado, siempre que no haya reacción secundaria en los productos formados, por ejemplo la oxidación del hipoclorito a clorito y clorato, esos trabajos con mezclas sintéticas en condiciones de presión y temperaturas constantes en los aparatos, muestran que no hay reacción secundaria apreciable en el tiempo requerido para hacer el experimento, también muestran que el clorito y clorato existen en el absorbedor de gases en cantidades equimoleculares, lo cual hace evidente que, el gas formado es casi puro ClO₂, no produciéndose ni Cl ni Cl₂O. Los cloruros pueden ser debidos a la pequeña cantidad de HCl que se forman sobre el nitrógeno, y las pequeñas cantidades de oxígeno indican que en condiciones ácidas está fuertemente ligado al Cl.

Todos los productos gaseosos del cloro existen en menos de la mitad del cloro total en la descomposi-



ción del clorito, y la solución de la mezcla contiene suficiente solución Buffer para provenir cualquier cambio posible en el pH, usándose para mantenerlo a un valor de 4., fosfato monosódico y para un valor de 2.5 ácido acético. Los productos gaseosos son separados pasando una corriente de 1 lt. de aire por minuto y absorbidos en una solución de NaOH seguida de una suspensión de peróxido de calcio, este último asegura la completa absorción del Cl₂O transformándolo en clorito y evitando la formación de clorato, la aereación aumenta la cantidad de Cl₂O, como comprobaron con similares experimentos usando la aereación hasta después de 30 minutos (Marsh, Wittenberg). Los productos encontrados por el análisis de la solución residual y los gases absorbidos, no igualan el clorito que desaparece durante la reacción, y los cloruros encontrados en los absorbedores no tienen origen conocido; se podrán formar percloratos pero el análisis no demuestra su presencia. Los métodos analíticos podrán dar lugar a un considerable número de discrepancias ya que permiten diferencias muy pequeñas relacionadas a las cantidades numéricas, y también por el problema de distinguir entre los 4 grados de oxidación del cloro que aun no está satisfactoriamente resuelto.

El nombre general de electrólito se dá a todos los cuerpos que se ionizan en solución.

Acidéz total llamada también acidéz potencial y acidéz aparente es la que se cuenta cuando se valoran los líquidos con soluciones tituladas.

En la reacción de equilibrio de un ácido cualquiera AH

AH \rightleftharpoons A' + H⁺ la relación $\frac{(A')(H^+)}{(AH)}$ es constante

Por consiguiente al neutralizarlo, se disociarán

nuevas moléculas de ácido AH no disociado hasta que una solución de clorito lentamente al ácido y pasando todo el H⁺ haya sido substituido por el metal del álcali, formando por lo mismo una sal. Empleando un indicador conveniente, el cambio de color solo aparecerá cuando todo el ácido haya desaparecido. Este ácido de hecho no estaba disociado en su totalidad a la vez, sino que solo estaba en potencia o aparentemente.

Acidéz actual llamada también acidéz real, es la que de hecho existe en una solución dada y medida por la concentración de hidrógeno libre. Esta acidéz no se puede medir como la primera por una sencilla valoración acidimétrica, sino por otros medios.

El conocimiento de esta acidéz actual es de suma importancia, pues se ha encontrado según muchos trabajos experimentales efectuados por Sorensen, Michaelis, Loeb y otros investigadores "que las soluciones de la misma concentración de iones hidrógeno tienen propiedades comunes" cualesquiera que sean los ácidos de donde procedan.

La experiencia demuestra en efecto que una solución 0.1 N. de ácido acético y otra de 0.0014N. de ácido clorhídrico, que tienen la misma acidéz actual o sea una concentración de iones hidrógeno aproximadamente igual a 1.4×10^{-4} presentan una acción equivalente sobre la inversión del azúcar, pues bien 10 c.c de la solución acética gastan 10 c.c de la solución decimormal de hidrato sódico, mientras que la acidéz del ácido clorhídrico apenas se puede valorar; para neutralizar 1 c.c de hidrato sódico decimo normal se necesitan 71.4 c.c de esta solución. Como se vé por lo dicho la acidéz total de ambas soluciones es muy diferente.

DEFINICIÓN EXACTA DE LA ACIDEZ.— Generalmente se llama ácida la solución que lleva iones hi-

drógeno (H*) y básica la que lleva iones oxhidrilo (OH') y neutra la que no lleva ni unos ni otros. Pero nos encontramos con el hecho siguiente:

El agua destilada y pura, aunque poco, está algo disociada en sus iones $H_2O = H^* - | - OH'$

Esta reacción de equilibrio exige según la ley de las masas que,

$$\frac{(H^*) (OH')}{(H_2O)} = K = \text{constante.}$$

Como la cantidad de moléculas de agua no disociadas es enorme respecto al número de moléculas disociadas, la cantidad de las primeras se puede considerar constante y la ecuación anterior se puede formular de esta manera:

$$(H^*) (OH') = (H_2O) K' = K = \text{constante.}$$

Este valor K llamado producto iónico varía mucho con la temperatura, lo cual quiere decir que entre 21 y 22°C, las primeras cifras tomarán aproximadamente el valor 1 y por consiguiente en un litro de agua a esa temperatura existe un número de iones que corresponde a $1/100000000000000 = 10^{-14}$ de su equivalente gramo, y puesto que el número de cationes (H*) es igual al número de aniones (OH') la concentración dará cualquiera de ellos será

$$(H^*) = (OH') = \sqrt{K} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} = 1/10.000.000$$

Este valor se llama "índice de hidrógeno" y quiere decir que en un litro de agua existe un número de iones H* tal que todos juntos pesan 10^7 gramos; puesto que el equivalente del hidrógeno es igual a 1.

Este valor K llamado producto iónico varía mucho con la temperatura, lo cual quiere decir que entre 21 y 22°C, las primeras cifras tomarán aproximadamente el valor 1 y por consiguiente en un litro de agua a esa temperatura existe un número de iones que corresponde a $1/100000000000000 = 10^{-14}$ de su equivalente gramo, y puesto que el número de cationes (H^+) es igual al número de aniones (OH^-) la concentración dará cualquiera de ellos será

$$(H^+) = (OH^-) = \sqrt{K} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} = 1/10.000.000$$

Este valor se llama "índice de hidrógeno" y quiere decir que en un litro de agua existe un número de iones H^+ tal que todos juntos pesan 10^7 gramos; puesto que el equivalente del hidrógeno es igual a 1.

A primera vista esta concentración parece muy pequeña, una diezmillonésima de gramo y así lo es en relación con una acidéz grande o fuerte, pero téngase en cuenta que este valor tan pequeño corresponde a un número muy grande de iones. Admitiendo que una molécula gramo de una sustancia cualquiera contiene 6.2×10^{23} moléculas (valor medio admitido para el "número de Avogadro"); un ión gramo que también corresponde a una molécula contendrá el mismo número de iones.

Un litro de agua contendrá según esto

$$6.2 \times 10^{23} \times 10^{-7} = 62 \times 10^{16} \text{ iones } H^+$$

por consiguiente un milímetro cúbico de agua tendrá 62×10^9 o sea 62.000.000.000 de iones H^+ y otros tantos iones OH^-

De lo dicho se desprende que, aunque el agua sea el prototipo de solución neutra, tiene sin embargo cationes de hidrógeno y aniones de oxhidrilo a la vez. Si añadimos un ácido al agua aumentarán los cationes de hidrógeno y disminuirán los aniones de oxhidrilo. Por ejemplo: si los primeros aumentaran hasta 10^3 los segundos disminuirían hasta 10^{11} porque $(OH^-) = 10^{14} / 10^3 = 10^{11}$ — la inversa sucederá, cuando al agua se le añada un álcali disminuirán los cationes de hidrógeno y aumentarán los aniones de oxhidrilo. Por donde se vé que tanto si el líquido es neutro, como si es ácido, como si es básico, siempre se encuentran en él a la vez cationes de hidrógeno y aniones de oxhidrilo, pero nunca se anula ninguno de los dos completamente.

De las consideraciones anteriores se deduce que la definición de acidéz, de basicidad y de neutralidad indicada al principio no es exacta por ser absoluta y exclusiva, se puede modificar en sentido relativo de más o menos comparando con un punto relativo que llamaremos neutro. Se puede convenir en que este punto neutro sea el agua; y esto parece ser muy natural, siendo el agua el prototipo de los líquidos neutros.

De esta manera se tendrá una definición de acidéz que no repugne con el sentido que ordinariamente se le suele asignar a esta palabra y al mismo tiempo sea exacta y esté bien determinada.

Una solución neutra es aquella que tiene una concentración de cationes de hidrógeno igual a 10^7 ácida la que tiene mayor concentración y básica si la tiene menor.

NUEVA MANERA DE EXPRESAR LA CONCENTRACION DE H'

Exponente o potencial de hidrógeno.—la manera de expresar la concentraciNn de los iones de hidró-

geno por el índice de hidrógeno resulta muy incómoda por emplearse cantidades con exponentes negativos; sobre todo, cuando se desea representar una variación de concentración con un diagrama. Esto resulta por el contrario muy cómodo cuando, como ha propuesto Sorensen, se toma en lugar de la concentración de hidrógeno, el exponente de su potencia de 10, o sea su cologaritmo cambiando de signo.

$$pH = -\log. H = \log. 1H = \text{colog. } H$$

$$H = 10^{-pH}$$

$$pH = pOH = pK$$

En el agua a 22°C. se tienen los valores aproximados siguientes $pH = pOH = 7$ y $pK = 14$.

SOLUCIONES TAPONES O BUFFER.— Cuando se quiere medir el potencial de hidrógeno en el agua pura, este puede variar mucho por causas muy pequeñas, que exponen al operador a errores notables. Así un poco de álcali, que puede proceder de la hidrólisis del silicato del vidrio del vaso al calentar el líquido, hace pasar el exponente de hidrógeno de 7 a 8 con gran facilidad. Por el contrario si el agua se deja en contacto del aire, el ácido carbónico, que disuelve, hace bajar su exponente de hidrógeno hasta 6.

Otra causa de la variabilidad del exponente o potencia de hidrógeno es la dilución. Cuando se diluye una solución ácida la concentración de H^+ disminuye.

La fórmula general propuesta es la siguiente

$$K = a^{2/(1-a)v}$$

que aplicada al caso particular de un ácido AH , y puesto que $(A) = (H)$ y que $1 - a$ corresponde a las moléculas no disociadas, se transforma en la siguiente

$$\frac{(A) \cdot (H)}{(AH)^v} = \frac{(H)^2}{(AH)^v} \quad \text{De donde } (H) = \sqrt[v]{K \cdot (AH)^v} = \sqrt[v]{K(AH)} \cdot \sqrt[v]{v}$$

Al diluir el volúmen a 4, a 9, a 16 el número de (H) solo aumentará a lo más como 2, como 3, y como 4, por consiguiente la concentración será la mitad, un tercio, o un cuarto.

Esta variabilidad se puede evitar por medio de las soluciones llamadas "tapones o Buffer" y de aquí su importancia en las determinaciones experimentales del exponente de hidrógeno.

Las soluciones buffer están constituidas por la mezcla de un ácido débil y de su sal correspondiente de una base fuerte o alcalina; por ejemplo, ácido acético y acetato de sodio; o bien por una base débil y una sal de ácido fuerte, por ejemplo, amoníaco y cloruro de amonio; pero estas no suelen usarse. Las soluciones de los fosfatos, bicarbonatos, acetatos, citratos y boratos alcalinos, especialmente los de sodio, en presencia de un ácido son las soluciones buffer más empleadas.

Se explica esta propiedad como una consecuencia de la ley de las masas, diciendo que un álcali y un ácido están menos disociados, cuando se encuentran en presencia de sus sales disueltas.

La fórmula general es la siguiente

$$K = \frac{(a + n)a}{(1 - a)^v}$$

que aplicada a un ácido débil y a su sal queda transformada en esta otra

$$K = \frac{(A) + n}{(AH)^v} \cdot (H)$$

La cantidad (A) + n estará casi toda formada por las aniones de la sal disociada, y el valor n, que por demos atribuir a los aniones del ácido será casi nulo y podemos despreciarlo. Por consiguiente la ecuación anterior se podrá expresar en la siguiente forma:

$$K = \frac{(A') \cdot (H-)}{(AH)^v} \quad \text{De donde } K = \frac{(AH)}{(A')} \cdot v \cdot (H-) = \frac{\text{(Acido no disociado)}}{\text{(anion de la sal)}} K_v$$

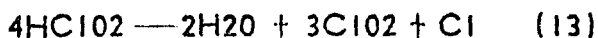
La fórmula anterior no se puede aplicar con exactitud a la práctica porque no sabemos que cantidad de sal esta disociada; pero sí sabemos experimentalmente otra cantidad K', suponiendo que toda la sal está disociada, y poniendo esta en lugar de su anion, resultará la fórmula siguiente, que aunque tampoco del todo exacta, es más a propósito para las investigaciones experimentales:

$$(H-) = K \frac{\text{(ácido empleado)}}{\text{(sal alcalina)}} v.$$

De aquí se deduce que, puesto que al diluir la solución, que da siempre la misma proporción entre el ácido y la sal, o sea que la relación del ácido a la sal es una cantidad constante, al aumentar el volumen, aumentará también el valor de (H-) proporcionalmente y por consiguiente la concentración de la solución quedará la misma.

A un pH 4 y a la temperatura ambiente muestran que el alcance de la descomposición aumenta en proporción a la concentración, o indican así mismo que la capacidad de reacción del clorito aumenta bajando el valor pH de 4 a 2.5 y aumentando la temperatura desde la ambiente hasta 62°C. Examinando el resultado de los análisis se vé que el ClO2 se forma aproximadamen-

te dos veces más que el clorito o clorato y que el cloruro se forma en cantidad igual a la del clorato. De un 85-95% del clorito descompuesto ha sido medido y la proporción de los productos de la reacción por pequeñas variaciones de las condiciones usadas en estos experimentos, posiblemente el estudio de otras condiciones mostrará que el clorato y el ClO₂ se producen en diferentes reacciones y entonces las proporciones encontradas podrán ser debidas a un balance entre esas diferentes reacciones. Bajo las condiciones estudiadas la reacción implica la unión de 4 mols. de ClO₂ para formar dos moléculas de clorito, una de cloruro y una de clorato, pero en esas condiciones y con un pH 2.5 no se producen ni cloro ni monóxido de cloro en cambio sí un poco de cloruro. Sin embargo Lasequé reporta que la adición de una solución de clorito de sodio a ácido clorídrico concentrado produce una mezcla de cloro y de dióxido de cloro, ya que la solución de ácido cloroso se descompone como sigue:



En suma casi todos los productos existen en la solución, teniendo en cuenta el curso de la descomposición de los cloritos en medio ácido, a la temperatura ambiente, se determinan aún en soluciones muy diluídas hasta los más pequeños cambios. La relación encontrada de dióxido de cloro a clorato en soluciones de alta concentración es de dos a uno y con concentraciones de 0.25 de Mol, o menos la relación de productos es mayor que 2, lo cual indica que el dióxido de cloro y el clorato son productos de reacciones diferentes, no tomando parte en los resultados la aereación o la naturaleza de los Buffers. Para estudiar el efecto del pH Barnett seleccionó algunos experimentos, con los que muestra que abajo de un pH 4.6 la relación de dióxido de cloro a clorato es considerablemente mayor que 2 (el Buffer no altera la relación); subiendo los valores de pH la

reacción disminuye y con ella la exactitud de los resultados. A un pH7 hay una tendencia a la formación de clorato sin la formación de dióxido de cloro. Y abajo de un pH2, el agotamiento del clorito cubre cualquier posible efecto del pH.

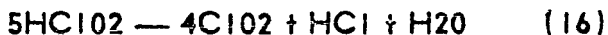
La ecuación que ha sido admitida para la descomposición del ácido cloroso muestra que el dióxido de cloro y el clorato son producidos en la relación de 2 a 1:



El cloro está en los dos productos de esta reacción en un alto grado de oxidación, mayor que en el ácido cloroso. Ya que es experimentalmente determinada esa relación mayor que 2, para esos productos, se cree frecuentemente que la ecuación anterior sea la suma de dos o más reacciones representativas. La formación del clorato ha sido observada sin acompañamiento de dióxido de cloro cuando se calienta el clorito sólido:



Los cloratos se forman también por la descomposición lenta de los cloritos en solución alcalina; si el mismo mecanismo se asume para la formación de clorato en medio ácido, restando la ecuación (15) (convertida a equivalentes ácidos) de 2 veces la ecuación (14), dará la siguiente ecuación para la formación de dióxido de cloro:



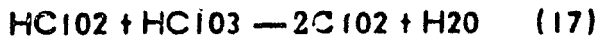
Experimentos con soluciones conteniendo el Buffer adecuado, no aclaran la evidencia de esa reacción, Barnett produjo dióxido de cloro en proporción a las cuatro quintas partes del cloro existente en el clorito

descompuesto, sin embargo es imposible obtener esos resultados con el clorito comercial, quizá por la diferencia de pureza del producto empleado.

Los reportes de otros experimentos muestran que el cambio de producción del dióxido de cloro a un pH 4 es casi proporcional al cuadrado de la concentración del clorito, aunque el factor varía grandemente con la naturaleza de las distintas sales Buffer empleadas. El color rojo de las soluciones concentradas puede indicar la existencia del complejo molecular que incluya al dióxido de cloro y quizá sea un paso intermedio en la descomposición del clorito; permaneciendo obscuro el mecanismo de esta reacción en que se forma dióxido de cloro; los cloruros y los cloratos tienen un pequeño efecto en la descomposición de las soluciones que contienen clorito de sodio.

Barnett encontró que los cloruros aceleran la reacción de descomposición de los cloritos y ya que los cloruros están invariablemente como impurezas o como productos de descomposición, los cloritos comerciales no pueden ser presentados sin la presencia de los cloruros.

Algunos investigadores discutieron la posibilidad de que los ácidos clorosos y clórico puedan formar dióxido de cloro por una hidrólisis reversible:



Per esa idea que fué originada por Oechli no tiene una verificación experimental. Cuando un clorato es añadido a un clorito en solución ácida no hay una declarada formación de dióxido de cloro, como sería según la teoría de Oechli; comparando los resultados obtenidos al pasar una corriente de aire al través de la solución reactiva, con aquellos en que el dióxido de cloro

remanente en la solución podrá formar el clorato ya que en los resultados se encuentra más clorato que dióxido de cloro, pero esto no se reconoce como conclusivo ya que la descomposición del clorito de sodio no depende de la aereación, esta reacción no será reversible.

Cunningham, Losch, Levi y Tabet independientemente descubrieron que la adición de cloro a una solución de clorito forma dióxido de cloro conforme a la ecuación:



Y si este se remueve conforme se forma (por ejemplo por aereación), la eficiencia de su formación será alta; y bajo esas condiciones se aprovechará hasta un 97% del dióxido de cloro equivalente de la solución de clorito; la reacción es rápida y la forma de generarlo puede ser controlada, disponiendo convenientemente el modo de introducir el cloro gaseoso, sin embargo si el dióxido no es removido conforme se va formando, será disuelto en la solución generadora y se formará una solución rojo oscura, pudiéndose formar bajo estas condiciones y en el caso de soluciones concentradas, clorato aunque únicamente en proporción de un 30% del clorito descompuesto.

Parece que en condiciones ácidas la formación de dióxido de cloro se favorece; mientras que en condiciones alcalinas hay tendencia a la formación de clorato.

Aplicando cloro a una solución de clorito con un Buffer conveniente, hasta que se introduce un átomo de cloro por cada molécula de clorito y después de que el cloro es añadido, el espacio gaseoso es vaciado en un

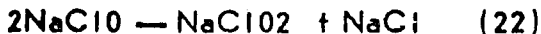
absorbedor por una corriente de aire, dejando la mayor parte del dióxido de cloro en la solución generadora y analizando inmediatamente las soluciones generadora y absorbadora, se ve que a un pH4 el dióxido de cloro predomina, mientras que a un pH8-10 predominan los cloratos. Dolch supone que la reacción (18) ocurre simultáneamente con la ecuación 19.



representando eso con la ecuación:



Logan encontró que esa reacción puede ser usada para el blanqueo de fibras celulósicas y Parson y Jackson sugieren substituir el cloro por hipoclorito, estudiando el efecto de las condiciones y su variación por ejemplo el pH, importante no solo para determinar las proporciones de los productos, sino también el curso de la reacción entre el clorito y el hipoclorito. La introducción de cloro o hipoclorito modifica considerablemente el curso de la reacción; se ve, que en solución alcalina la formación de clorito, como ya se vió, es el paso intermedio de la transformación de hipoclorito en clorato, formándose primero en reacción lenta y teniendo como límite la formación de clorato, haciéndose necesario sobrecolar la solución para acelerar la producción de los últimos, lo cual se representa como sigue:



Foester y Dolch creían que primeramente se formaba clorato y que el dióxido de cloro se formaba por reacción entre el ácido cloroso y el clórico, ya que se

le observa como producto de reacción de los cloritos e hipocloritos, lo cual fué descartado en la descomposición de los cloritos. Bajo distintas condiciones, se ve que el dióxido de cloro e hipoclorito reaccionan como sigue:



Dolch dió la siguiente ecuación:



para representar la reacción entre el hipoclorito y clorito, aunque no describió claramente las condiciones; pero introduciendo la hidrólisis del cloro así que el ácido hipocloroso aparezca en el lado izquierdo de las ecuaciones 18 y 19, por adición directa dan la ecuación anterior que representa el caso especial en que cantidades iguales de hipoclorito, reaccionan en las ecuaciones.

Parson y Jackson descubrieron que las mezclas de hipoclorito con clorito, dan ciertas ventajas al blanqueo de las fibras celulósicas en condiciones de pH entre 8 y 9, y así las reacciones que ocurren cuando el clorito es acidulado, o cuando es mezclado con cloro o hipoclorito en presencia de materia orgánica (por ejemplo en las operaciones de blanqueo), son diferentes de aquellas que se describieron en su ausencia. En soluciones ligeramente ácidas la materia oxidable reduce la formación de dióxido de cloro y clorato, apareciendo la formación de cloruro.

Para conocer mejor la reacción entre el clorito e hipoclorito hay que observar que el dióxido de cloro es un producto primario de la reacción y que no hay relación definida entre las proporciones de éste y el clorato formados. Bajo ciertas condiciones las soluciones

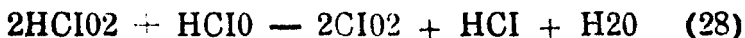
analizadas tan pronto como las soluciones son mezcladas, se encuentra que hay más dióxido de cloro, que en soluciones de la misma composición, pero analizadas después de 30 minutos de reposo; el desprendimiento de gases es de menos de 1% del total de moles chequeados antes de la operación. En todos los experimentos mencionados aquí, se pone el clorito en solución con un Buffer, añadiendo a esa mezcla la solución de hipoclorito a la temperatura ambiente, apareciendo el dióxido de cloro y el clorato tan pronto como las soluciones son mezcladas, pero reposándolas el hipoclorito y el dióxido desaparecen en cantidades que concuerdan con la ecuación:



La reacción del cloro con un clorito es cuantitativa y esencialmente de acuerdo con la ecuación:



Siendo posible para la hidrólisis del cloro la misma acción que para el ácido hipocloroso:



Pero este dato no es suficientemente decisivo para representar la reacción, ya que sumando las ecuaciones 26-28 dan simplemente la ecuación de la formación de clorato. Otros autores sugieren mecanismos distintos, pero los métodos analíticos no dan una indicación de las reacciones intermedias, así que se hace evidente la formación de clorato por el anterior mecanismo.

Dos moléculas de clorito reaccionan con una de hipoclorito para formar una de dióxido de cloro, como en la ecuación 28; mientras que la ecuación 23 mues-

tra que se requiere una molécula de cada uno para la formación del clorato, y el hipoclorito residual remanente, permite después de la formación del dióxido de cloro, la lenta formación del clorato, con lo que produce más del que reintegrara el hipoclorito sólo. Si tres distintas proporciones de clorito a hipoclorito se hacen reaccionar, muestran que cuando la relación molar es de 2 a 1 la formación de dióxido de cloro predomina y persiste hasta que se agota el hipoclorito en la reacción intermedia. En proporciones de clorito a hipoclorito de 1 a 2 y de 1 a 4, la formación inmediata de clorato aumenta, mientras la de dióxido de cloro disminuye, continuando esta tendencia hasta que la mayor parte del hipoclorito y dióxido de cloro son transformados en clorato, subiendo la temperatura y la concentración, se favorece la reacción entre el dióxido de cloro y cualquier exceso de hipoclorito, resultando la formación de clorato, no pudiendo determinarse el efecto de esos factores sobre la reacción instantánea. Repetidas comparaciones indican que el cloro tiene el mismo efecto que el hipoclorito en los mismos valores de pH, pudiendo ocurrir las reacciones secundarias siempre que la mezcla no sea aerada. En esos experimentos son mezclados 0.005 Mol. de clorito de sodio y 0.010 Mol. de hipoclorito en 400 c.c. de solución, así que había siempre un exceso de hipoclorito, y a un pH 2 y 4, el dióxido de cloro es liberado sin la tendencia a la formación del clorato; un segundo experimento a un pH 4 indica que la formación de esos dos productos sigue igual; la sal Buffer de fosfato usada se substituye por un buffer de acetato, ya que el segundo hidrógeno del ácido fosfórico y el ácido hipocloroso tienen sus constantes de ionización de la misma magnitud, y modificando sólo el pH se gobernará el equilibrio entre las formas iónica y molecular resultantes del hipoclorito.

Conforme el pH de las soluciones se aumenta el modo de reaccionar es alterado, hasta que el clorato es

el único producto, esas observaciones son en mejora del concepto de la formación de cloratos. Hacia un pH 8 hay una región en que los resultados no son concluyentes, usando bicarbonato para ajustar el pH, el equilibrio sigue eliminando dos ácidos libres, o simplemente la misma constante de ionización, en algunos de esos experimentos la formación de dióxido de cloro es evidente, y en experimentos más relacionados al blanqueo, se le ha observado con más frecuencia, lo que hace suponer que su formación es de reacción normal, y titulando las mezclas con ácido, parece que eliminan el dióxido de cloro a un pH 8.6 y aproximadamente a esa alcalinidad tan ligera, el dióxido de cloro es consumido en la formación de clorato, siendo posible que se forme como producto primario del mecanismo de otras reacciones.

En los valores bajos de pH en que el dióxido de cloro es estable, también están presentes el ácido hipocloroso y el cloro libre: de un pH 4 a 6 el ácido hipocloroso es la forma predominante. Conforme el ión hipoclorito se hace apreciable, la formación de clorato aumenta hasta que el pH es tan alto, que la solución viene a ser relativamente estable.

Chapin encontró en sus estudios, que la transformación del hipoclorito en clorato es completa entre los valores de pH 5 a 8, calentando 0.02 Mol. de hipoclorito de sodio a 80° C., por nueve días sin encontrar reacción completa, fuera de esos límites, hay una rápida formación de cloritos que aumenta grandemente la velocidad de la reacción y hay un equilibrio controlado que impide el final de la reacción.

En soluciones más alcalinas, las mezclas de hipocloritos con cloritos, así como el clorito solo son más estables; el valor exacto del pH al que esa estabilidad es observado, probablemente varía al variar otras condi-

ciones; en esos experimentos las mezclas no cambian considerablemente durante 3 minutos a un pH. 11.

CAPITULO IV.

APLICACIONES AL BLANQUEO DE ALGODON.

Recientes trabajos efectuados por la Mathieson Alkali Work, demostraron que el peligro de la formación de oxixelulosa puede ser reducido, blanqueando piezas de algodón por medio de clorito de sodio, que es fabricado bajo el nombre de "Textone", con un contenido de 80% de clorito de sodio con un 130% de cloro activo, pudiéndose obtener excelentes resultados sin alterar los métodos y equipo del blanqueo, usando en vez del hipoclorito solo, una mezcla de Textone e hipoclorito en solución alcalina. La acción blanqueante de esta mezcla es característica del clorito y no del hipoclorito; la razón, como ya se vió, es que se forma dióxido de cloro que efectúa el blanqueo sin atacar la misma fibra.

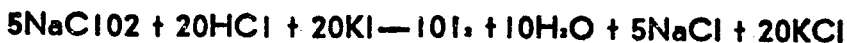
A).—ESTUDIO DE LAS SOLUCIONES PARA BLANQUEAR ALGODON.

Los estudios efectuados tienen por objeto seleccionar las mejores condiciones para el blanqueo del algodón. Pero antes de comenzar la experimentación propiamente dicha, voy a describir los métodos tal como los usé, ya que mientras la acción blanqueante del hipoclorito y clorito es muy diferente, sus reacciones químicas son muy semejantes y los métodos analíticos para control de rutina no son muy complicados, aunque sí de gran importancia.

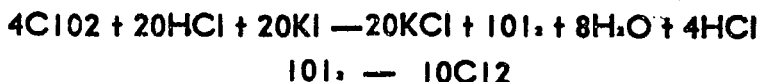
Cloro activo total.

Esta determinación que abarca clorito, hipoclorito y dióxido de cloro, es la única que se necesita hacer cuando se analizan el clorito o el hipoclorito solos.

La determinación del poder oxidante como cloro activo, del clorito de sodio, requiere algunas modificaciones en la interpretación de los resultados de los análisis para los baños de blanqueo, porque al entrar el clorito de sodio en contacto con un ácido, se forma dióxido de cloro, el cual se titula con yoduro de potasio en medio ácido y con tiosulfato de sodio, conforme las siguientes ecuaciones:



Ecuación que es la suma de las reacciones intermedias en el análisis.



Así, que si el producto fuera de una pureza de 100%, el resultado del análisis mostraría 156.9% de cloro activo total, debido a que 5 moléculas de clorito con 452.5 grs. dejan en libertad 10 moléculas de yodo, que corresponden a 10 moléculas de cloro con 710 grs. o sea:

$$710/452.5 = 100/X; \text{ donde } X = 710 \times 100/452.5 = 156.9\%$$

Al efectuar esta titulación para el clorito de sodio empleé una muestra de 10 c. c. de una solución de 10 gramos de clorito en un litro de agua, esa muestra requirió 35.5 c. c. de la solución de tiosulfato de sodio. Haciendo los cálculos para expresar el contenido de cloro activo en porcentaje, tenemos:

$$0.09952 \times 35.5 \times 0.003546 \times 100/0.1 = 125.28$$

Resultados que hay que interpretar como se explicó antes.

Tomando ahora una muestra de hipoclorito de calcio, de igual magnitud que la anterior, se procede a la determinación del porcentaje del cloro activo, en la misma forma, necesitándose en esta titulación 7.7 c.c. de la solución de tiosulfato de sodio que corresponden a:

$$0.09952 \times 7.7 \times 0.003546 \times 100/0.1 = 27.17\%$$

Al efectuar esta segunda titulación se observa que al acidular aparece un color amarillo, cosa que no sucede en la primera titulación, lo cual sirve como una prueba de que en el clorito no hay ni rastros de hipoclorito. El color amarillo que aparece al acidular una solución de hipoclorito se debe a que los ácidos desalojan el ácido hipocloroso de sus sales, cuando el ácido es reductor, éste se oxida; mientras el ácido hipocloroso pasa a clorhídrico, que es oxidado a su vez por más ácido hipocloroso, pero el ácido formado pone en libertad HI que da la libre que es el que da la coloración.

Cloro debido únicamente al Hipoclorito.

Aun cuando se conoce la cantidad de cloro activo existente en el hipoclorito por la determinación anterior, se necesitará determinar por el método del arsenito de sodio y yodo, en primer lugar para comprobar el resultado anterior, y en segundo lugar como se usará el hipoclorito mezclado con el clorito, existe la necesidad de esta titulación para verificar en cada caso el contenido de cloro debido a cada uno de los compo-

mentos de las mezclas por substracción de ambos resultados, ya que con el tiosulfato de sodio se titula el cloro activo de la mezcla y con el arsenito de sodio se titula únicamente el del hipoclorito, evidentemente la diferencia será debida al clorito.

Calculando el porcentaje de cloro activo en la forma siguiente:

$$0.10633 \times 4.66 \times 0.003546 \times 100 = 17.26.48$$

Esta diferencia con la titulación con yoduro y tiosulfato se debe probablemente a la formación de clorato y los cuerpos intermedios como se vió al principio de este estudio.

Primeramente procedí a determinar el cloro activo (poder oxidante) del Textone o clorito de sodio, por la titulación con solución N/10 de tiosulfato de sodio, encontrando que posee un 125.28% de cloro activo, o sea que el producto comercial tiene un 79% de clorito de sodio. Esta determinación del cloro del clorito no puede hacerse con la solución de arsenito; pues para que se desprenda el dióxido de cloro tiene que ser en medio ácido; en cambio, el hipoclorito oxida directamente el arsénico del arsenito en dos valencias, según la siguiente reacción:



Seguidamente determiné el cloro activo del hipoclorito de calcio en uso de la Fábrica, encontrando que posee un 26.38 promedio comprobando esto último por titulación; primero, por el método del tiosulfato y después con la solución N/10 de arsenito de sodio y yodo N/10. Preparé otra solución de hipoclorito de sodio precipitando el calcio como carbonato, con carbona-

to de sodio, analizando esta nueva solución encontré que el cloro activo prácticamente no varía.

Con esos datos preparé soluciones concentradas como fuente de abastecimiento para las siguientes experiencias que consistieron en preparar soluciones de 3 gramos por litro de cloro activo total producido por mezclas de ambos productos en distintas proporciones, para observar el efecto que causa el aumento del hipoclorito sobre el pH, pues como se vió por lo estudiado anteriormente, habrá que controlarlo a un valor próximo a 8.5, 9.5, determinando así mismo la proporción, que en esas condiciones de pH proporcione más dióxido de cloro como agente de blanqueo.

Esta serie de experiencias la comencé preparando una solución de hipoclorito sólo de 3 grs. lt. de cloro activo total comprobando esto último por análisis de una pequeña porción de la solución, comparando los resultados de la titulación con tiosulfato de sodio y los de la titulación con arsenito de sodio. Seguidamente determiné el pH de la solución con papel indicador, preservándolo de la acción decolorante, humedeciéndolo antes de usarlo en una solución de antraquinona, por ser sumamente estable a la acción de los oxidantes, obteniendo el valor pH 10 — 10.5, cosa que comprobé posteriormente usando un potenciómetro con electrodo de vidrio, obteniendo el valor pH 10.7.

La solución que contenía 3 grs. lt. de cloro activo total debido al hipoclorito la mezclé con otra en cantidades iguales que también contenía 3 grs. /t. de cloro activo, pero debido al clorito de sodio, checando ésto por la doble titulación y tomando la lectura del pH.

A continuación preparé con toda clase de precauciones en el laboratorio, para poder estudiar su efec-

to con bastante exactitud, una serie de mezclas de una fuerza de 3 grs. por litro de cloro activo total, en distintas proporciones efectuando en ellas las pruebas del cloro activo y del pH.

Muestra No. 1

Cloro activo total	3.0	grs/lt.
" " NaClO	1.5	"
" " NaClO ₂	1.5	"
pH de la solución	11.2	

Muestra No. 2

Cloro activo total	3.0	grs/lt.
" " NaClO	1.8	"
" " NaClO ₂	1.2	"
pH de la solución	11.3	

Muestra No. 3

Cloro activo total	3.0	grs/lt.
" " NaClO	2.0	"
" " NaClO ₂	1.0	"
pH de la solución	11.2	

Muestra No. 4

Cloro activo total	3.0	grs/lt.
" " NaClO	2.25	"
" " NaClO ₂	0.75	"
pH de la solución	11.3	

Muestra No. 5

Cloro activo total	3.0	grs/lt.
" " NaClO	2.4	"
" " NaClO ₂	0.6	"
pH de la solución	11.3	

Con los resultados obtenidos procedí a preparar una solución Buffer capaz de bajar el valor pH de las so-

luciones a un valor aproximado al deseado de 8.5 - 9.0, ensayando para ello soluciones de mezclas de bicarbonato y carbonato de sodio en varias proporciones obteniendo los siguientes valores de pH. con el agua.

Solución No. 1

Partes de Bicarbonato	3.
" " Carbonato	1.
pH obtenido	8.4

Solución No. 2

Partes de Bicarbonato	3.
" " Carbonato	1.
pH obtenido	9.2

Solución No. 3

Partes de Bicarbonato	2.
" " Carbonato	1.
pH obtenido	9.4

Solución No. 4

Partes de Bicarbonato	1.
" " Carbonato	2.
pH obtenido	9.5

Aplicando estas soluciones a porciones de las mezclas de clorito e hipoclorito preparadas antes en proporción de 3 grs. por litro de solución, obtuve los siguientes resultados:

Muestra No. 1

pH con la sol. Buffer	1	8.5
pH " " " "	2	9.7
pH " " " "	3	9.9
pH " " " "	4	10.2

Muestra No. 2

pH con la sol. Buffer	1	8.6
pH " " " "	2	9.7
pH " " " "	3	9.9
pH " " " "	4	10.4

Muestra No. 3

pH con la sol. Buffer	1	8.4
pH " " " "	2	9.4
pH " " " "	3	9.7
pH " " " "	4	10.3

Muestra No. 4

pH con la sol. Buffer	1	8.3
pH " " " "	2	9.5
pH " " " "	3	9.8
pH " " " "	4	10.4

Muestra No. 5

pH con la sol. Buffer	1	8.4
pH " " " "	2	9.4
pH " " " "	3	9.7
pH " " " "	4	10.4

De los resultados anteriores se ve que la solución Buffer indicada sería la de la serie (1), o sea una solución de bicarbonato de sodio de tres gramos por litro de mezcla hipoclorito clorito; sin embargo estos resultados no son definitivos, ya que las telas a que van a ser aplicadas todas estas soluciones, necesariamente alteran el valor pH, debido a que al salir de las ollas y antes de pasar al blanqueo, únicamente han sido lavadas con agua, así que contendrán aún algo de la alcalinidad de las lejías del hervido en cantidad suficiente para alterar el valor pH de los baños de blanqueo.

Con los datos obtenidos preparé una segunda serie de soluciones con una concentración de 1.5 grs. por litro de cloro activo total.

Muestra No. 1

Cloro activo total	1.5
" " NaClO	0.75
" " NaClO ₂	0.75
pH inicial	10.6
Buffer	3.0
pH con tela y buffer	8.0

Muestra No. 2

Cloro activo total	1.5
" " NaClO	0.9
" " NaClO ₂	0.6
pH inicial	10.5
Buffer	3.0
pH con tela y buffer	7.9

Muestra No. 3

Cloro activo total	1.5
" " NaClO	1.0
" " NaClO ₂	0.5
pH inicial	10.7
Buffer	3.0
pH con tela y buffer	8.0

Muestra No. 4

Cloro activo total	1.5
" " NaClO	1.13
" " NaClO ₂	0.37
pH inicial	10.5
Buffer	3.0
pH con tela y buffer	7.9

Muestra No. 5			
Cloro activo total			1.5
" "	NaClO		1.2
" "	NaClO₂		0.3
pH inicial			10.6
Buffer			3.0
pH con tela y buffer			8.1

En esta serie se usó solamente 3 grs/lit. de sal buffer debido a que el valor pH inicial es menor que el de la serie anterior; en el último dato doy la referencia con tela y buffer, porque apliqué el baño a la muestra de tela y observé el pH en esas condiciones.

Para tener una idea del dióxido de cloro aprovechable durante el tiempo que dilata el blanqueo determiné el cloro activo total de la 2a. serie de soluciones después de media hora, con los siguientes resultados:

Muestra No. 1			
Cloro activo total inicial		1.5	grs/lit.
" "	final	0.61	"
Muestra No. 2			
Cloro activo total inicial		1.5	
" "	final	0.54	
Muestra No. 3			
Cloro activo total inicial		1.5	
" "	final	0.59	
Muestra No. 4			
Cloro activo total inicial		1.5	
" "	final	0.56	
Muestra No. 5			
Cloro activo total inicial		1.5	
" "	final	0.57	

Ahora bien, todas estas soluciones las apliqué a las muestras de tela que ha sido desengomada, mercerizada y hervida, siguiendo en el laboratorio al proceso ordinario de blanqueo, que consiste en impregnar la tela en el baño de la solución oxidante, dejándola reposar por media hora; enjuagar con agua; impregnar en baño ácido; reposar por 15 minutos; lavar a fondo por tres veces y finalmente secar.

Este tratamiento lo modifiqué suprimiendo el acidulado, ya que el producto gaseoso se desprende totalmente sin necesidad de forzarlo con el acidulado, lo cual favorece el costo como posteriormente se verá o sea que en seguida del reposo posterior a la impregnación con el baño oxidante hay que lavar a fondo tres veces y secar. Conservando las muestras para examinar en ellas los cambios sufridos en sus propiedades.

b).—ESTUDIOS SOBRE LAS MUESTRAS BLANQUEADAS POR LOS BAÑOS ANTERIORMENTE ESTUDIADOS.

Prueba Física.—Resistencia a la Ruptura.—La fuerza de ruptura se define como el peso requerido para romper por tensión una madeja de hilo de pie o de trama, sujeta en sus extremos. El aparato para hacer esta determinación consta de dos pinzas que sujetan una madeja de 120 mts. de longitud, la pinza superior está sujeta a un péndulo; la inferior está ligada a un tubo que tiene un engrane, que es usado para bajarlo; cuando esto sucede, la madeja que sirve de unión a las dos pinzas pone en movimiento al péndulo que a su vez va marcando el peso que está resistiendo dicha madeja, cuando ésta se rompe, el péndulo se queda marcando la cantidad de kilogramos que resistió.

Prueba Química.—Viscosidad Cuproamónica.—La viscosidad de una solución de celulosa en hidrato cú-

prico-amoniaco generalmente es usada como ensayo de rutina en los laboratorios textiles para estimar el defecto producido por el proceso técnico en la resistencia de las piezas de algodón, ya que la viscosidad es inversamente proporcional a la cantidad de oxixelulosa presente.

Se hace necesario aclarar qué cosa es la viscosidad.

En las teorías de hidrodinámica los flúidos son idealizados y considerados como no viscosos, así un flúido no ofrece resistencia a ser transportado, es decir que no requiere de ninguna fuerza para pasar una capa a otra contigua; sin embargo todos los flúidos reales se apartan de lo dicho, variando grandemente la resistencia a tales fuerzas de resbalamiento.

Considerando dos capas de un flúido cualquiera, separadas L centímetros, que cada una de esas capas tiene una área de A ctms. cuadrados. Supóngase que la capa del fondo se mueve paralelamente al fondo. Si el flúido fuera perfecto o ideal, la velocidad constante u , podría ser mantenida sin necesidad de aplicar una fuerza u otra energía; sin embargo para cualquier líquido real se requiere una fuerza de F dinas para mantener esa velocidad y se ha encontrado experimentalmente que la fuerza F es directamente proporcional a la velocidad u , al área A , e inversamente proporcional a la distancia L . Esta aseveración es expresada matemáticamente como sigue:

$$F = \frac{u \cdot u \cdot A}{L}$$

dondo U es sensiblemente constante, por lo que esta

fórmula puede ser usada para definir la viscosidad. Resolviendo esta ecuación para **U** vemos que:

$$U = \frac{L \cdot F}{A \cdot u.}$$

la dimensión de **L** es espacio; la fuerza **F** es masa por aceleración o por espacio/tiempo al cuadrado; la velocidad **u** es espacio/tiempo; y que el área **A** es espacio al cuadrado. Si substituímos esas medidas en la ecuación anterior y se ejecutan las operaciones, encontramos que las dimensiones de la viscosidad son: masa/espacio x tiempo. En el sistema métrico la unidad de viscosidad lógicamente es definida por gramos divididos por centímetros por segundos, esta unidad es conocida como "Poise" llamada así en honor del investigador francés Poiseuille, quien inició las investigaciones fundamentales de la viscosidad. Esta unidad sin embargo es demasiado grande para la mayoría de los flúidos, por ejemplo el agua a la temperatura de 68.6 grados F. tiene una viscosidad de 0.0100 poises, es por esta razón que se acostumbra expresar la viscosidad en "Centipoises" siendo esta unidad 0.01 de poise, por esta razón también se acostumbra expresar la viscosidad como relacionada a la del agua a 68.6 grados F. llamándola viscosidad relativa, aunque numéricamente es la misma que la viscosidad absoluta expresada en centipoises.

En unidades inglesas la viscosidad se expresa como:

$$\text{lbs/fts} \times \text{seg.}$$

esta unidad no tiene nombre y ya que 1 grs. — 1/453.6 lbs y que 1 cm. — 1/30.48 ft. se puede substituir en la definición del poise.

1 poise — 1 unidad inglesa x (30.48/453.6) —
0.0672 (lbs/fts x seg.)

La unidad común del centipoise es igual a . . .
0.000672 unidades inglesas y una unidad inglesa es igual
a 1488 centipoises.

Se ha visto teóricamente y experimentalmente
que cuando un flúido se mueve con las características
de viscoso, en un tubo de sección circular, este flujo to-
ma lugar de acuerdo con la ecuación de Hagen-Poi-
seuille.

$$DP = \frac{32 \times L \times u \times U}{g \times d^2}$$

DP — caída de presión en lbs x fts²

L — longitud del tubo en fts.

u — viscosidad en lbs/fts x seg.

g — aceleración de la gravedad en fts x seg x seg.

U — velocidad en fts x seg.

d — diámetro del tubo en fts.

Si la viscosidad se conoce, esta ecuación permi-
te el cálculo de la caída de presión debida a la fricción
del flujo viscoso; sin embargo, esta ecuación de Hagen-
Poiseuille se usa comúnmente para determinar la visco-
sidad cuando se conocen los otros términos.

El flujo de un flúido pasa de turbulento a viscoso
cuando el número de Reynolds tiene un valor compren-
dido entre 2.100 y 4.000, el número de Reynolds es da-
do por la relación dp/U en que d es el diámetro interior
del tubo; u es la velocidad; p es la densidad y U es la
viscosidad. Cuando el valor de ese número está com-
prendido entre 2.100 y 4.000 el flúido es viscoso y quan-
do es mayor que 4.000 entonces es turbulento.

Farrow y Neale del Departamento de Investigación de la Industria Británica del algodón, establecieron un método de determinar hasta qué punto llega el ataque del algodón durante el proceso de manufactura.

El reactivo recomendado, que fué el que usé, es una solución cuproamónica hecha por el método de Joyner, es decir haciendo burbujear aire que pasa a través de una solución de amoníaco con una mezcla de limaduras finas de cobre y una solución concentrada de amoníaco, con una pequeña cantidad de sacarosa para acelerar la formación de la solución. Esta solución contenía una concentración de 15 grs. de cobre por litro y 200 grs. de amoníaco por litro, estas concentraciones de cobre y amoníaco fueron determinadas como sigue:

Cobre.—Diluyendo muestras de 10 cc. de solución en un erlenmeyer e hirviendo hasta que cesó el desprendimiento de amoníaco, oxidando después con ácido nítrico y bromo, agregando después hidrato amónico hasta coloración azul, neutralizando con ácido acético glacial añadiendo yoduro de potasio al 30% y titulando con tiosulfato de sodio N/10. El contenido de cobre en gramos por litro de solución es igual a los cc. de tiosulfato multiplicados por 0.636.

Amoníaco.—2 cc. de la solución cuproamónica son puestos en una solución normal de ácido sulfúrico, titulando con sosa normal el exceso de ácido. El contenido de amoníaco en gramos por litro de solución cuproamónica es igual a:

$$(\text{cc. de H}_2\text{SO}_4 - \text{cc. de NaOH}) \times 8.5$$

PREPARACION DE LA SOLUCION DE ALGODON Y DETERMINACION DEL CAMBIO DEL FLUJO

El viscosímetro es usado tanto para disolver el algodón en hidrato cúprico-amoniacal, como para de-

terminar la viscosidad de la solución. El cuerpo del instrumento consta de un tubo de un diámetro interno de 1 cmt. y una longitud de 26 cmts. aproximadamente, teniendo en uno de sus extremos un tubo capilar de 0.088 cmts. de diámetro interno, 0.6 cmts. de diámetro externo y 2.5 cmts. de largo.

El cuerpo está marcado con dos anillos a una altura de 6.2 cmts. y 24.2 sobre el fondo plano del capilar. La parte superior se cierra con un tapón de hule que es atravesado por un segundo capilar cuyas dimensiones no son de importancia. La medida se hace con una solución conteniendo 0.5 grs. de algodón seco en 100 cc. de 100 cc. de solución cuproamónica.

El algodón por experimentar es finamente dividido, deshebrándolo y cortando transversalmente las fibras en longitudes que no excedan 1/16 de pulgada.

Después de cerrar el capilar inferior con un pequeño tubo de goma y éste con una pinza, el viscosímetro se llena hasta las tres cuartas partes con la solución cuproamónica, vaciando unas pocas gotas por el fondo añadiendo inmediatamente el algodón ya pesado con el solvente con pequeño agitador de vidrio, se añaden 0.7 cc. de mercurio y se llena completamente el viscosímetro con cuproamonio, insertando el tapón en tal forma que el exceso de líquido desplace todo el aire y fluya a través del capilar y del tubo de hule, cerrando inmediatamente este con una pinza, cubriendo todo el aparato con una tela negra, fijándolo a un agitador mecánico de vueltas, con el fin de que a cada vuelta el mercurio caiga del fondo a la parte superior del tubo a través de la columna de líquido. La agitación producida por este medio es suficiente para una solución completa y homogénea del algodón.

Para las especificaciones dadas antes, el volumen es aproximadamente de 20 cc. así que se usa 0.1 grs. de algodón en cada determinación, debiéndose tomar especial cuidado al tomar la muestra. Para mayor exactitud al hacer los cálculos debe tenerse en cuenta que se admite una humedad de 6% para cualquier algodón mercerizado.

Para medir la velocidad de flujo de la solución de algodón el viscosímetro se quita del agitador, se le quita el tubo inferior y la pinza, y finalmente se acopla todo el aparato a un matraz de cuello ancho. Se quita el tapón superior y la solución fluye libremente a través del capilar inferior, anotándose el tiempo que dilata en pasar el menisco del anillo superior al inferior.

El instrumento es calibrado por medio de una mezcla de glicerina pura y agua, cuya densidad es de 1.1681, comparada con la del agua a 20 °C. El viscosímetro se llena con este líquido, midiendo el tiempo en segundos requerido para la caída del menisco del anillo superior al inferior siendo suficiente expresar la viscosidad de cualquier solución de algodón como la relación del tiempo tomado por la solución de algodón y el tomado por la solución de glicerina.

Ahora bien, las diferentes soluciones de algodón estudiadas, cuyos resultados doy a continuación, tienen las viscosidades señaladas correspondientes a la "fluideces" también señaladas.

Siendo los resultados de aplicar las soluciones de la Pág. (36) y siguientes, a muestra iguales y de la misma tela, los siguientes.

SERIE DE MUESTRAS No. 1.

(Correspondientes a la primera serie de soluciones estudiadas en las Pags. (37) y (38))

Muestra No. 1

Tiempo de blanqueo	20 minutos
Ruptura del hilo de pie	36 libras
Ruptura del hilo de trama	32 libras
Viscosidad cuproamónica	0.1754 Uns.
Fluidez	5.7

Muestra No. 2.

Tiempo de blanqueo	15 minutos
Ruptura del hilo de pie	38 libras
" " " de trama	33 libras
Viscosidad cuproamónica	0.1818 Uns.
Fluidez	5.5

Muestra No. 3.

Tiempo de blanqueo	25 minutos
Ruptura del hilo de pie	36 libras
" " " de trama	31 libras
Viscosidad cuproamónica	0.1695 Uns.
Fluidez	5.9

Muestra No. 4.

Tiempo de blanqueo	35 minutos
Ruptura del hilo de pie	36 libras
" " " de trama	31 libras
Viscosidad cuproamónica	0.1666 Uns.
Fuidéz	6.0

Muestra No. 5.

Tiempo de blanqueo	35 minutos
Ruptura del hilo de pie	35 libras
" " " de trama	31 libras
Viscosidad cuproamónica	0.1408 Uns.
Fluidez	7.1

SERIE DE MUESTRAS No. 2

(Correspondientes a la segunda serie de soluciones estudiadas en las Págs. (39) y (40))

Muestra No. 1.

Tiempo de blanqueo	15 minutos
Ruptura del hilo de pie	38 libras
" " " de trama	35 libras
Viscosidad cuproamónica	0.2000 Uns.
Fluidez	5.0

Muestra No. 2.

Tiempo de blanqueo	10 minutos
Ruptura del hilo de pie	40 libras
" " " de trama	36 libras
Viscosidad cuproamónica	0.2174 Uns.
Fluidez	4.9

Muestra No. 3.

Tiempo de blanqueo	25 minutos
Ruptura del hilo de pie	35 libras
Viscosidad cuproamónica	0.1666 Uns.
Fluidez	

La fluidez por ser la inversa de la viscosidad es directamente proporcional a la cantidad de oxixelulosa existente en la muestra.

CONCLUSIONES:

Con los datos obtenidos con todo este estudio vemos que las condiciones más favorables para el blanqueo del algodón por medio del hipoclorito de sodio activado con clorito de sodio a "Textone", son las de la serie segunda muestra No. 2.

No necesitándose modificar el equipo ordinario de la fábrica, al aplicarse estos baños, si se tienen tanques individuales, para la solución de hipoclorito de sodio usada ordinariamente, y otro para preparar la de ácido del acidulado posterior al clorado, ya que se podrá usar éste último para preparar la solución de Textone-Bicarbonato, necesitándose únicamente unir la salida de ambos tanques a una tubería común que será la que alimente el pequeño clapot exprimidor en el que se aplica la mezcla de soluciones, habiendo necesidad de regular la presión de los rodillos exprimidores, según las distintas telas a que se aplique el baño; después del tiempo suficiente para que todo el dióxido de cloro haya actuado, observándose un buen blanqueo, se pasa la cuerda de tela tres veces por la máquina lavadora y de ahí el secado.

La principal ventaja que presenta este tipo de blanqueo es, que reduce el costo del consumo de productos auxiliares:

Calculando los precios en el mercado, promediados en el curso del año, ya que actualmente fluctúan mucho, obtuve los siguientes datos:

cloruro de cal (blanco) (con 27% de Cl')	\$	0.90	Kg.
Sosa Solvay	..	1.20	..
Acido sulfúrico	..	0.23	..
Textone (con 125% de Cl')	..	14.00	..
Bicarbonato de sodio	..	1.00	..

Ahora bien, normalmente se usa para el blanqueo ordinario soluciones de hipoclorito de sodio con 3 grs/lit de Cl'; y para el acidulado posterior soluciones de ácido sulfúrico de 1.50 Bé.

Así que para preparar 1000 lts. de solución se necesitan aproximadamente:

11.0 Kgs. Blancol	a \$ 0.90	\$ 9.90
5.5 " Sosa Solvay	" " 1.20	" 6.60
Y para el acidulado posterior para 1000 lts. de solución de 1.5°		
Bé:		
15.0 Kgs. Ac. Sulfúrico	a \$ 0.23	\$ 3.45
		\$ 19.95
TOTAL:		\$ 19.95

Calculando que la expresión del clapot permita a su salida para 100 grs. de tela, 100 grs. de solución; 1000 lts. de solución con un costo de \$ 19.95 bañarán aproximadamente 10000 mts. de una tela de 100 grs/mt. o sea que el costo del blanqueo de esa tela por metro será de \$ 0.001995.

Con el tipo de blanqueo propuesto en este estudio, se requiere solución de hipoclorito de sodio con 0.9 grs/lt. de Cl', solución de textone con 0.6 grs. por litro de Cl', solución Buffer.

Para preparar 1000 lts. de solución de hipoclorito de sodio se necesitan aproximadamente:

3.5 Kgs. de Blancol	a \$ 0.90	\$ 3.15
1.75 Kgs. de Sosa Solvay	" " 1.20	" 2.10
y para el sol. Textone-Bicarbonato de 0.6 grs/lt. de Cl':		
0.5 Kgs. Textone	a \$ 14.00	\$ 7.00
3.0 " Bicarbonato	" " 1.00	" 3.00
		\$ 15.25
TOTAL:		\$ 15.25

Obsérvese que en esta forma se obtienen 2000 lts. de la mezcla de soluciones, con un costo total de \$ 15.25 y que en la forma descrita anteriormente bañarán 20000 mts., de esa misma tela con lo que el costo del blanqueo por metro será de \$ 0.000763, que viene a ser bastante más económico que el anterior.

GUADALAJARA, JAL., OCTUBRE DE 1947.

Jaime Rojas Ajuria.

BIBLIOGRAFIA:

- "The Bleaching Dyeing and Chemical
Technology of Textile Fibers" Trotman.
"Textile Fibers" Matheus.
"Enciclopedia de Química Industrial" F. Ullmann.
"Química Inorgánica" F. Ephraim.
"Química-Física" J. Eggert.
"Análisis Químico Mineral" E. Sax.
"Química Analítica Aplicada" V. Villavecchia.
"Technical Methods of Analysis" Griffin.

REVISTAS Y PUBLICACIONES:

- "American Dyestuff Reporter" Octubre de 1939
..... Julio de 1941
..... Mayo de 1942
..... Septiembre de 1942
..... Diciembre de 1944
"Chemical Industries" Septiembre de 1940
"Industrial and Engineering Chemistry" Julio de 1940
..... Julio de 1942
"Textile World" Julio de 1945