

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO SOBRE LA DETERMINACION  
ANALITICA DEL D D T.

TESIS

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE QUIMICO PRESENTA

*María López Melayo*

MEXICO, D. F., 1949

2009

BIBLIOTECA CENTRAL



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.

*A la memoria de mis queridos  
padres.*

*A mis hermanos.*

*A mis maestros.*

## SUMARIO

### CAPITULO I

Introducción.

### CAPITULO II

Métodos Conocidos para la determinación del D.D.T.

### CAPITULO III

Resumen.

### CAPITULO IV

Descripción del nuevo método.

### CAPITULO V

Resumen de los resultados obtenidos.

### CAPITULO VI

Conclusiones.

Bibliografía.

## CAPITULO I

## INTRODUCCION

El D D T, o sea el diclorodifeniltricloroetano, ha adquirido una importancia muy grande como insecticida en la agricultura, ganadería y para combatir insectos portadores de gérmenes de enfermedades (tifo exantemático, paludismo, peste y otras más).

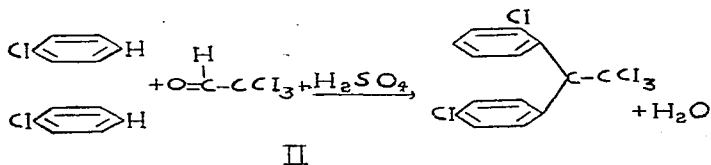
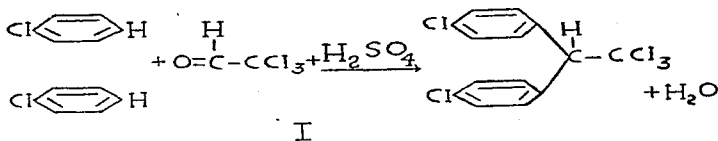
Este descubrimiento le valió a Paul Mueller el Premio Nobel.

### D D T INDUSTRIAL

Continuamente se elaboran grandes cantidades de preparaciones de D D T, las que, durante su elaboración o antes de usarlas, deben controlarse, para comprobar si tienen el contenido reglamentario en materia activa.

El D D T se obtiene por la reacción de una molécula de cloral con dos moléculas de monoclorobenceno, en ácido sulfúrico concentrado<sup>1</sup> (se ha observado que usando  $H_2SO_4$  de 98-99 por ciento, en un tiempo de quince horas y una temperatura de aproximadamente  $15^\circ C$ , se obtiene un rendimiento de 95-98 por ciento).

La mezcla de la reacción contiene esencialmente 2,2 bis (p-clorofenil)-1, 1, 1-tricloroetano (I) entre un 70 y un 80 por ciento. De 10 a 15 por ciento de 2 p-clorofenil 2-o' clorofenil-1, 1, 1-tricloroetano (II) y menores cantidades de subproductos de la reacción.



Cuando hay dicloroacetaldehído en el cloral usado, el producto puede contener isómeros del diclorodifenildicloroetano (D D D).

El isómero (I) es el más tóxico para los insectos, el (II) tiene menos toxicidad y los demás componentes de la mezcla técnica son inactivos.

### PREPARACIONES DE D D T

Debido a que las cantidades necesarias de D D T para los usos que se le asignan son muy pequeñas, es necesario mezclarlo con materiales que aumenten su volumen, para facilitar su aplicación.

Cuando se desea obtener un producto sólido, se mezcla el D D T con talco u otros polvos inertes. En esta forma se utiliza para desinsectizar a animales o a seres humanos, usándose también en grandes cantidades para arrojarlos sobre plantaciones (por ejemplo, de algodón y tomate) infectadas por insectos dañinos. Algunas preparaciones en forma de polvo contienen, además del material inerte: humectantes, dispersantes y material pegajoso. Estos polvos, amasados con agua, se suspenden en ella, y estas suspensiones sirven para rociar muros de establos, y otros edificios que se desee desinsectizar.

Estas suspensiones manchan las paredes, de modo que, donde esta propiedad constituya un inconveniente, deberán usarse preparaciones de otra clase.

El D D T también se emplea disuelto, generalmente en nafta o fracciones de petróleo de punto de inflamación bastante elevado (para evitar accidentes).

Algunas soluciones son emulsionables al mezclarse con agua, se usan para el ganado y para las plantas.

El D D T es altamente tóxico para animales de sangre fría, siendo menos para animales de sangre caliente; para éstos también es tóxico si es ingerido en grandes cantidades. No se recomienda su uso en granos y otros forrajes que se utilizan como alimentos.

## CAPITULO II



## MÉTODOS CONOCIDOS PARA LA DETERMINACION DE D D T

La siguiente enumeración de métodos, no comprende todo lo que sobre este ramo se ha publicado, sino únicamente una indicación de ejemplos característicos de los diferentes métodos que se usan. Estos métodos pueden dividirse fundamentalmente en tres clases, como sigue:

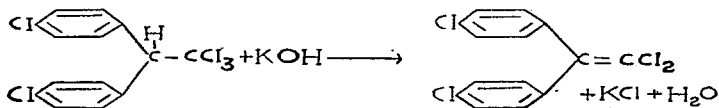
- 1) Determinación del cloro lábil.
- 2) Determinación del cloro total.
- 3) Determinaciones por métodos colorimétricos y espectrofotométricos.

En presencia de otros compuestos que tienen halógeno lábil, puede usarse para la determinación del D D T, la relación del cloro lábil al cloro total.

En aquellos métodos en que se desprende cloro de la molécula de D D T en forma ionizada (por la acción del KOH), ya sea el átomo lábil, que se desprende con mucha facilidad o los tres alifáticos, o bien los cinco átomos de cloro contenidos en la molécula, todos los autores que han sugerido y practicado estos análisis, determinan los iones de cloro formado por el conocido método de Volhard.

### FUNDAMENTO DEL PROCEDIMIENTO DE GUNTHER <sup>2</sup>

Este procedimiento está basado en la determinación del ion cloro que se forma por la dehidrohalogenación de la molécula de D D T al ser tratado con KOH alcohólico, de acuerdo con la siguiente reacción:



Más adelante veremos que ésta no es la única reacción que tiene lugar calentando D D T con KOH.

El método propuesto por el autor citado, está lleno de precauciones, sin que se haya comprobado que sean necesarias; por ejemplo, Gunther dice que se evaporó completamente el benceno usado en la extracción del D D T (mediante una corriente de aire), precaución que probablemente resulta inútil. Para incrementar la precisión de la titulación del cloro, recomienda el uso de cantidades exactamente medidas de todos los reactivos (sin embargo, el ácido nítrico puede variar entre límites bastante amplios sin que con esto se altere la exactitud de los resultados); por lo que se refiere al  $\text{AgNO}_3$ , también para garantizar la precisión, usa siempre 25 ml de solución 0.1N, de modo que, en la determinación de pequeñas cantidades de cloruro formado, el exceso de plata es muy grande, dificultándose con esto innecesariamente la observación del punto final, ya que el viraje es más brusco en soluciones que contienen poco precipitado que en otras que contienen mucho.

#### DETERMINACION DE RESIDUOS DE D D T EN FRUTAS Y VEGETALES "

El método es semejante al de Gunther, pero con unas variantes que lo mejoran notablemente.

Se extrae el D D T en benceno, y sin evaporar el disolvente, se agrega la solución de KOH, se calienta al reflujo, se transfiere a un embudo de separación con 2-10 ml de agua, se lava, acidifica con ácido nítrico extrayendo con agua el cloruro formado, se alcaliniza el extracto con sosa cáustica, tratándolo con peróxido de hidrógeno para oxidar las trazas de sulfuros o compuestos con azufre lábil, y finalmente se titula el cloro.

#### DETERMINACION DEL CLORO TOTAL

Parece que el método más usado para la determinación del cloro total del D D T es el de Umhoefer<sup>4</sup> en el que el D D T se hierve al reflujo, disuelto en alcohol isopropílico, agregando pedacitos de sodio metálico. Por este procedimiento todo el cloro sale de la molécula orgánica, formando cloruro de sodio, el cual puede ser estimado cuantitativamente por procedimientos volumétricos o gravimétrico.

Cuando hay presentes compuestos de azufre, se trata como se indicó en el procedimiento anterior, cuya oxidación preliminar puede ser útil a veces para la eliminación de materiales coloreados, los cuales interfieren en la titulación del cloro. Las soluciones coloreadas pueden decolorarse por la extracción con un solvente orgánico inmiscible en agua o por la adición de carbón libre de cloro, y subsecuente filtración.

Cuando las cantidades de D D T son pequeñas, es conveniente hacer un blanco.

Entre la determinación de un solo átomo de cloro lábil y la determinación del cloro total, existe un procedimiento intermedio recomendado por Buscarons Ubeda y P. Mir Puig <sup>o</sup>.

#### ESTIMACION DE D D T POR TITULACION DE SUS TRES ATOMOS DE CLORO ALIFATICOS

Este método es debido a F. Buscarons Ubeda y P. Mir Puig. Está basado en la hidrólisis del grupo triclorometílico con solución de KOH (aproximadamente normal) en dietilen glicol, calentando el material en tubo cerrado, y una temperatura de 150-160°C; en este método se determinan con buena precisión los tres átomos de cloro alifáticos. Ellos hicieron sus pruebas con D D T extraído con un solvente orgánico, éste puede ser benceno, éter, etc.

Este método es interesante, pero sin importancia práctica para efectuar análisis en serie, ya que el calentar el material en tubo cerrado es complicado y bastante tardado.

#### DETERMINACIONES COLORIMETRICAS

Aplicación del procedimiento colorimétrico debido a Schechter y Haller <sup>o</sup>.

En este procedimiento el D D T es tratado con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, la cual convierte al D D T en el derivado tetra-

nitrado. Este derivado, cuando se trata con óxido de sodio en metanol, da lugar a un color azul estable, el cual se ha visto que sigue la ley de Beer, pudiéndose usar entonces para la estimación del D D T por métodos espectrofotométricos. Pueden estimarse cantidades hasta de diez microgramos con cierta exactitud.

En este método interfiere el D D T, que tratado de igual modo, produce un espectro de absorción casi idéntico al del D D T.

Los productos de degradación del D D T, mencionados en las determinaciones del cloro lábil, no interfieren en la prueba, ya que el color rojo producido por estas substancias son espectroscópicamente diferentes del color azul producido por el D D T. Así es que la producción del espectro típico del D D T en los depósitos de éste, nos muestra claramente su presencia en dichos depósitos y entonces puede hacerse tal determinación cuando no deba hacerse por el método del cloro lábil o el del cloro total.

Este método no es práctico cuando se trata de efectuar gran cantidad de análisis, debido al número de pasos que tienen que efectuarse.

#### METODO DEBIDO A H. V. CLABORN Y W. I. PATTERSON<sup>7</sup>

Este método está basado en tres reacciones químicas, la conversión de p-p' y o-p' D D T a los correspondientes etilenos, oxidación de los etilenos a las diclorobenzofenonas y la conversión de las diclorobenzofenonas a las 2,4 dinitrofenilhidracinas. Los últimos derivados son coloreados en medio alcalino, que son cualitativamente idénticos, pero que difieren cuantitativamente cerca de 10 por ciento; el isómero p-p' es el que da el valor mayor.

Este método no es práctico para la rutina, pero si es útil para comparar con otros métodos.

#### METODO DEBIDO A F. R. BROADBURY, D. J. HIGGONS Y J. P. STONEMAN<sup>8</sup>

El p-p' D D T reacciona con la hidroquinona y ácido sulfúrico concentrado a 100°C, produciendo un color rojo vino, el cual muestra una absorción en la banda 480-500 mm.

Las mediciones de esta absorción de la luz son la base del método. Este es lo suficientemente específico para permitir la determinación de la pureza de compuestos de D D T, puesto que en mezclas de p-p' y o-p' D D T, la mayoría de las impurezas no reaccionan lo suficiente para interferir en este análisis colorimétrico.

Se hicieron las mismas pruebas con otros compuestos relacionados, las olefinas dieron una reacción muy clara, pero no es muy común su presencia en los compuestos de D D T.

#### DETERMINACION DE D D T EN PRESENCIA DE D D D

Al hacer algunos análisis de D D T, se ha encontrado algo de D D D (1, 1-dicloro- 2, 2-bis (clorofenil) etano). La estructura de estos dos compuestos es tan parecida y sus reacciones tan similares, que por el método del cloro lábil, el método del cloro total y el de la dinitrofenilhidracina, se determinan los dos compuestos juntos.

Ahora que el D D D se empieza a manufacturar comercialmente para usarse como insecticida, se necesita un método que sea suficientemente rápido para distinguirlos. El método KOH xanthidrol-piridina, debido a Stiff y Castillo<sup>9</sup>, es específico para D D T aún en presencia de grandes cantidades de D D D.

La prueba se basa en el hecho de que, cuando el D D T es calentado en piridina anhídrida que contenga xanthidrol y KOH sólido, se produce un color rojo, el cual en condiciones adecuadas es proporcional a las cantidades de D D T presente.

La reacción es sensible en cantidades hasta 10 gamas. La prueba es relativamente simple y puede hacerse en corto tiempo.

### CAPITULO III

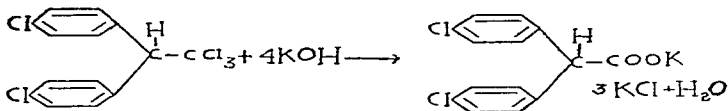
## RESUMEN

Los métodos colorimétricos, por útiles que sean para determinar cantidades mínimas de D D T, por ejemplo las que se hallan en una área determinada, rociada con una preparación o que hayan pasado a la leche de vacas desinsectizadas con D D T, no son adecuadas para la determinación de cantidades mayores de D D T, especialmente cuando se trata de efectuar un gran número de análisis.

El método que sirve para determinar el cloro total, tiene el inconveniente de requerir el trabajo con sodio metálico, que no es práctico; además no es rápido.

El método de Buscarons y Puig que determina los átomos de cloro alifáticos calentando la substancia en tubos cerrados, no es conveniente para hacer un gran número de análisis.

En lo que se refiere a la determinación del cloro lábil, ya sea que se practique este método por la fórmula general de Gunther o según una de las modificaciones propuestas, siempre existe el problema de que la eliminación de una molécula de HCl con formación de un enlace etilénico, no es la única reacción que puede producirse; esta reacción domina de manera casi absoluta en el compuesto p-p'; pero en lo que se refiere al compuesto o-p', se produce otra reacción en proporciones que conviene estudiar; la saponificación del grupo triclorometílico que ioniza tres átomos de cloro de cada molécula de D D T. (Como sigue.)



No es raro, por lo tanto, encontrar en el análisis de un D D T puro (únicamente una mezcla de los isómeros p-p' y o-p'), que exceden notablemente de 100 por ciento.

El estudio siguiente era la búsqueda de un método que permitiera darse cuenta en el análisis, a qué grado se hayan producido las reacciones principal y secundaria en cada caso estudiado.

Otro objeto del mismo estudio, era ver la posibilidad de usar disolventes de punto de ebullición más elevado que los usados comúnmente, con el fin de sustituir el uso del refrigerante al reflejo, que es algo molesto, por el calentamiento en recipiente abierto.

Podemos anticipar el resultado de este estudio diciendo que en ambas partes se ha conseguido un progreso satisfactorio.



## CAPITULO IV

## DESCRIPCION DEL NUEVO METODO

El método se basa en la observación de que, es más favorable para la reacción que se verifica, el uso de una mezcla de alcohol y benceno, en vez de alcohol puro, lo que se comprende fácilmente, porque los hidrocarburos aromáticos tienen para el D D T un poder disolvente mucho más elevado que el alcohol. Además se ha tenido en cuenta que el alcohol y los hidrocarburos aromáticos, no se mezclan perfectamente cuando el alcohol contiene un porcentaje apreciable de agua, mientras que hay otros disolventes con función alcohólica para los que no existe esta dificultad. Son éstos los monoéteres del etilen glicol, llamados industrialmente cellosolve (el éter etílico) o metil cellosolve (el éter metílico); ambos pueden usarse para el fin deseado.

Una solución de KOH en una mezcla de esta clase, es perfectamente estable. Si se determina su valor alcalimétrico expresado en equivalencia a una solución conocida de ácido acético o nítrico, y se agrega un volumen medido a la muestra del D D T, se puede retitular el exceso de KOH no neutralizado por el ácido formado de la descomposición del D D T, para determinar después de esto el cloro ionizado formado en la reacción.

Ahora bien, el único ácido que se forma en la dehidrohalogenación (reacción principal) es el HCl, de modo que si se produce únicamente esta reacción, las cantidades de KOH gastadas, y de ion cloro formado, son equivalentes; contrario a esto en la saponificación del grupo triclorometílico (reacción secundaria), se forman tres moléculas de HCl más una de ácido carboxílico.

## PREPARACION, VALORACION Y CONSERVACION DE LA SOLUCION REACTIVO

La solución se prepara disolviendo 30 g de KOH en 20 ml de agua, agregando después de disolución completa 0.5 l de cellosolve y 0.5 l de xilol: como el xilol químicamente puro es algo costoso, y el material indus-

trial se ennegrece paulatinamente con la potasa, se recomienda un método sencillo para purificar la mezcla de disolventes, usando los materiales comerciales. Consiste en disolver una cantidad de 5 g (aproximadamente) de KOH en 2 ml de agua, agregar 1 l de cellosolve y otro de xilol, ambos de uso industrial, y destilar la mezcla; se tiran los primeros mililitros, que pasan generalmente algo turbios porque con ellos destila la totalidad del agua que contiene la mezcla, y el resto se recibe en un recipiente limpio; el reactivo preparado con esta mezcla purificada es completamente limpio y cristalino y sirve para hacer las determinaciones requeridas.

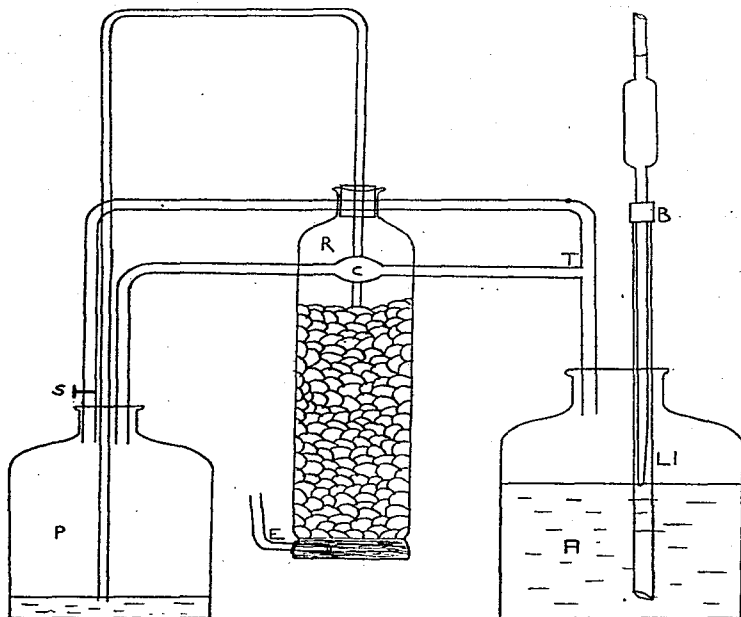
La solución de KOH preparada como acabamos de indicar, es prácticamente 0.5N. Después de algún tiempo, se precipita de esta solución el carbonato que siempre se encuentra en el KOH en forma de cristales relativamente grandes y que en la mayor parte se adhieren a las paredes del recipiente; la solución ofrece la gran ventaja de que puede filtrarse por papel para eliminar el carbonato formado. Esta filtración debe hacerse directamente al frasco en que va a conservarse la solución para evitar una posterior carbonatación. En lo futuro llamaremos a la solución "la potasa".

Este frasco sirve para proteger la solución de la humedad y del  $\text{CO}_2$  del aire, ya que estos factores influyen grandemente en su alteración. Además resulta muy práctico para llenar la pipeta que se usa durante las determinaciones, ya que es imposible pipetear una solución que desprende vapores de xilol, aspirándolos por la boca.

El recipiente usado se describe a continuación.

El frasco de almacenamiento "A" en el que se conserva la solución, está provisto de un tapón bihoradado, por una de cuyas horadaciones entra un tubo "L1" que llega casi al fondo del frasco, y de un ancho tal que pueda entrar por él la pipeta que se va a usar; a su vez está provisto en su extremo superior de un pedazo de tubo de hule "B", que sirve para que al entrar la pipeta por él, y oprimiéndola algo, se consigue una unión que no permite escapar el aire, mientras que, levantando la pipeta, éste sale fácilmente (al mismo tiempo que se abre la llavecita "S" que permite la salida

# FRASCO CONSERVADOR DE LA SOLUCION REACTIVO



del exceso de aire hacia el frasco "P"). Por la otra perforación pasa una conexión en "T" provista de una bombilla "C" aspiradora de aire (por medio de la cual se toma el aire del frasco "P", haciéndolo pasar al frasco "A"), y que por el otro extremo se comunica con el frasco protector "P", que contiene solución de KOH. El otro brazo de la conexión en "T" se comunica también al frasco protector, y está provisto cerca del frasco, de una llavecita "S". El frasco "P" está provisto de un tercer tubo que entra hasta la solución, y por fuera del frasco se comunica con una torre "R" llena de cal sodada que tiene por objeto absorber la humedad del aire que entra al aparato; esta torre tiene en su parte inferior un tubo "E", por el cual entra el aire que servirá para efectuar la presión necesaria para llenar la pipeta.

Para establecer, bajo condiciones idénticas a las de los análisis por practicar, el valor del ácido acético que sirvió para controlar diariamente la solución de potasa y para retitular el exceso, se procedió como sigue:

Primero se pipeteaban 10 ml de la potasa y se titulaban con el ácido acético; este valor de los 10 ml de potasa, expresado en equivalencia de ácido acético, lo llamaremos "el blanco".

Luego se pasaron cantidades apropiadas de ácido benzoico químicamente puro, se agregaron 10 ml de potasa y se retituló el exceso de KOH; blanco menos gasto de ácido acético en la retitulación, representa la equivalencia en ácido acético a la cantidad conocida de ácido benzoico; con esto se obtiene la concentración exacta del ácido acético.

Además, para conocer la relación exacta entre dicho ácido acético y la solución de  $\text{AgNO}_3$ , que se usó para determinar el cloro ionizado, se titularon cantidades conocidas de ácido clorhídrico, como queda indicado con el ácido benzoico, y estas soluciones neutralizadas en la titulación con el ácido acético, se titularon con la solución de  $\text{AgNO}_3$ .

Es inútil agregar en este caso un exceso de plata y retitular con sulfocianuro; la titulación argentométrica del cloruro formado, puede practicarse inmediatamente, según el procedimiento de Morh, agregando cromato de potasio como indicador y titulando con solución de  $\text{AgNO}_3$  en cellosolve.

## CAPITULO V

## RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

El porcentaje efectivo, podemos calcularlo a partir de los porcentajes aparentes encontrados usando cantidades conocidas de D D T.

A estas cantidades pesadas se agregó, en cada caso, 10 ml de la potasa (aproximadamente 0.5 N). lo que es suficiente para pesadas hasta de 1.7 g (se tituló un blanco para conocer su equivalencia en ácido acético cada vez que se usaba dicha solución); se dejó reaccionar el tiempo que en cada caso se indica (en los casos en que se calentó, se enfrió el matraz antes de titular la solución); al cabo de ese tiempo se tituló el KOH que no reaccionó, con el mismo ácido con el cual se determinó su equivalencia, usando como indicador una mezcla de azul de bromotimol y fenolftaleína, considerando como punto final de la titulación aquel en el que la solución, antes de un morado intenso, tomada un color azul con sólo ligero tinte morado. Después de esta titulación se agregaron unas gotas de ácido acético (coloración amarillo verdosa) y se tituló el cloruro formado, con solución de  $\text{AgNO}_3$  0.1 N, usando como indicador cromato de potasio.

De acuerdo con estas titulaciones, los valores encontrados corresponden inmediatamente a:

- a = Porcentaje encontrado en el producto a base de la determinación de ácido formado.
- c = Porcentaje encontrado en el producto a base de la determinación del cloro ionizado.

Si la única reacción que ha tenido lugar es la dehidrohalogenación (I), debe encontrarse que  $a = c$ ; pero si al lado de esta reacción se efectúa la saponificación del grupo triclorometílico (II), entonces  $a > c$ .

Ahora, supongamos que X milimol hayan reaccionado según (I) y que Y milimol hayan reaccionado según (II).

Tenemos entonces que se han formado:

Según I: X milimol H<sup>+</sup> y X milimol Cl<sup>-</sup>

Según II: 4Y milimol H<sup>+</sup> y 3Y milimol Cl<sup>-</sup>

Sumando: X + 4Y = a y X + 3Y = c

De lo cual se deduce:

$$Y = a - c \quad X = 4c - 3a$$

$$n = X + 3c - 2a \text{ (que es igual al porcentaje efectivo).}$$

En las fórmulas anteriores X o Y representan las cantidades de D D T que han reaccionado según I y II, respectivamente, en milimol, por 100 milimol de material pesado.

Se consigue un control útil de los resultados obtenidos, expresándolos en forma de valores relativos en la forma que sigue:

$$X' = \frac{X}{n} \text{ (lo que ha reaccionado según I).}$$

$$Y' = \frac{Y}{n} \text{ (lo que ha reaccionado según II).}$$

Desarrollando las fórmulas como sigue, X' e Y' se obtienen como funciones del cociente de los valores medios  $q = \frac{a}{c}$

$$X' = \frac{X}{n} = \frac{4c - 3a}{3c - 2a}$$

$$Y' = \frac{a - c}{3c - 2a}$$

$$c = \frac{a}{q}$$

$$Y' = \frac{\frac{a - a}{q}}{3a - 2a}$$

$$X' = \frac{\frac{4a - 3a}{q}}{3a - 2a}$$

$$Y' = \frac{\frac{aq - a}{q}}{3a - 2aq}$$



$$X' = \frac{4a-3aq}{\frac{4a-2aq}{q}}$$

$$Y' = \frac{a(q-1)}{a(3-2q)}$$

$$X' = \frac{a(4-3q)}{a(3-2q)}$$

$$Y' = \frac{q-1}{3-2q}$$

$$X' = \frac{4-3q}{3-2q}$$

Los cálculos del porcentaje efectivo de las moléculas que reaccionaron, fueron calculados mediante las fórmulas anteriores.

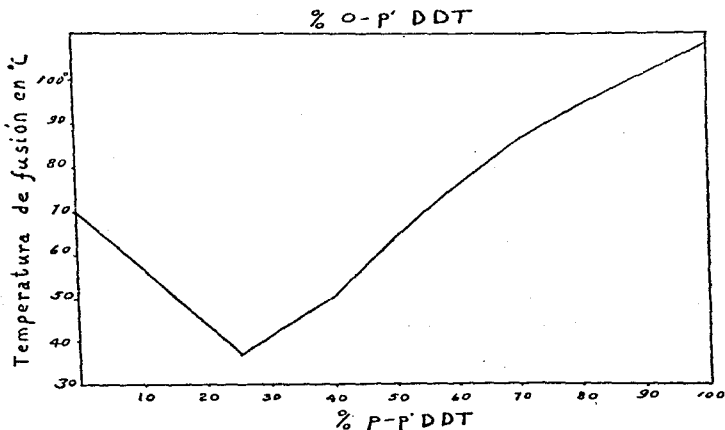
Las experiencias, cuyos valores se muestran en las siguientes tablas, se efectuaron con p-p' D D T (pF = 108°C).

#### PREPARACION DEL p-p' D D T

Cuando se tiene una mezcla de los isómeros p-p' y o-p' únicamente, basta determinar su punto de fusión para conocer el porcentaje de cada uno de ellos por medio de gráficas como la siguiente<sup>10</sup>, que indica los porcentajes de cada uno de ellos conociendo el punto de fusión de la mezcla.

Para preparar el p-p' D D T, disolvimos 200 g de D D T técnico en 100 ml de acetona, calentando algo hasta disolución completa, se filtró (con el fin de quitar algunas impurezas que pudiera tener), se le agregó alcohol etílico para acelerar su cristalización, pues el D D T es muy poco soluble en él.

Después de veinticuatro horas, durante las cuales cristalizó, se filtró por succión, lavándolo con alcohol frío después de haber escurrido todo el líquido.



do de las aguas madres; secando después el p-p' D D T así obtenido, a 40°C. Se determinó su punto de fusión que resultó 105-106°C, correspondiendo en la gráfica a un 97 por ciento de p-p' y 3 por ciento de o-p' D D T.

El rendimiento obtenido, de la primera cristalización, fué de 134 g.

Después se disolvieron 200 g más del mismo D D T técnico, en las aguas madres de esta cristalización, agregando 100 ml de acetona y calentando algo como en el primer caso para disolverlo, cristalizó y se filtró; después se lavó nuevamente con alcohol frío.

El punto de fusión de esta nueva cristalización fué de 108°C, que corresponde a un 100 por ciento de p-p' D D T. El rendimiento fué 133 g.

TABLA I

Ensayos en frío:

g D D T	Tiempo de reacción	ácido encontrado ml N/10)	cloruro encontrado ml N/10)	Porcentajes a	encontrados c	reales	
1)	0.8572	30 min.	19.03	19.09	78.66	78.94	—
2)	0.8504	45 ..	21.63	21.63	88.94	90.12	—
3)	0.8596	60 ..	22.77	22.53	93.87	92.88	90.90
4)	0.8681	1h 15 min.	23.34	23.61	97.34	96.40	94.52
5)	0.8582	1., 30 ..	23.74	23.77	98.06	98.15	98.33
6)	0.8584	2., 20 ..	23.90	23.82	98.65	98.32	97.66
7)	0.8785	2., 20 ..	24.29	24.46	98.00	98.70	—

La tabla encierra tres ensayos en los que el valor argentométrico  $c$  resultó más alto que el acidimétrico  $a$  (ensayos 1, 2 y 7), lo que evidentemente es contrario al mecanismo de la reacción; esto se debe a los errores inevitables de las dos titulaciones que se comparan y se explica perfectamente teniendo en cuenta que las titulaciones se efectuaron con soluciones 0.5 N, pues ya con estas soluciones no es posible observar el viraje con una precisión mayor a una gota más o menos (una gota 0.5 N corresponde a 0.2 hasta 0.3 ml de solución 0.1 N y las divergencias observadas no exceden este valor).

Resulta de todo esto que no es posible formular conclusiones acerca del grado en el cual participan las dos reacciones posibles en la reacción global a base de un ensayo aislado, pero si es posible establecer esta relación basándose en el promedio de una serie amplia de ensayos, practicado bajo condiciones idénticas, ya que en este caso los errores casuales se compensan en el promedio.

TABLA II

Ensayos en frío después de haber dejado reaccionar durante veinticuatro horas:

g D D T	ácido encontrado ml N/10)	cloruro encontrado	Porcentajes encontrados		
			a	c	real
1) 0.8476	23.84	23.72	99.70	99.19	99.17
2) 0.8560	24.69	23.96	102.20	99.22	99.17
3) 0.8611	24.78	24.17	102.00	99.42	93.81
3) 0.8613	24.78	24.17	102.00	99.42	93.81
Prom. 0.8549	24.44	23.95	101.30	99.27	95.21

TABLA III

Calentando a baño María:

g D D T	Tiempo de reacción	ácido encontrado ml N/10)	cloruro encontrado	Porcentajes encontrados		
				a	c	real
1) 0.8912	10 min.	26.15	25.60	104.00	101.80	97.40
2) 0.8706	20 ..	26.05	25.00	106.00	101.90	93.70
3) 0.8755	30 ..	27.05	25.21	109.53	102.00	87.00
4) 0.8704	45 ..	26.80	25.02	109.10	101.90	89.50
5) 0.8488	60 ..	25.90	24.46	108.10	102.10	88.10

De acuerdo con esta tabla, por los datos de las titulaciones argentométricas se ve que la reacción es completa a los diez minutos, pero según la titulación acidimétrica, el porcentaje aumenta con el tiempo, disminuyendo

entonces el porcentaje real; esta variación es debida a la absorción de  $\text{CO}_2$  por la solución; esto se comprobó por la titulación de blancos.

Titulación de KOH con ácido acético. Para 10 ml de KOH:

Tiempo que estuvo la solución en el matraz antes de titular	Retitulación con ácido acético
1) 5 min.	9.70
2) 10 ..	9.70
3) 15 ..	9.66
4) 30 ..	9.60
5) 60 ..	9.46
6) 24 horas	9.30
7) 24 ..	9.31
8) 24 ..	9.25

Estos ensayos en blanco explican claramente las anomalías a que nos referimos.

TABLA IV

Ensayos efectuados después de calentar a baño María durante diez minutos:

g D D T	ácido encontrado ml N/10)	cloruro 31.59	Porcentajes encontrados		
			a	c	real
1) 1.095	31.64	31.59	102.4	102.2	101.8
2) 1.835	52.17	52.04	100.8	100.5	99.9
3) 1.090	30.78	30.73	100.0	99.9	99.7
4) 0.970	27.92	27.81	102.0	101.5	100.5

5)	1.010	29.09	28.87	102.0	101.4	100.2
6)	1.100	31.88	31.69	102.7	102.1	100.9
7)	0.830	24.20	23.98	103.3	102.4	100.6
8)	1.245	35.89	35.72	102.2	101.7	100.7

---

	1.1856	32.94	32.80	101.92	101.46	100.54
--	--------	-------	-------	--------	--------	--------

Como puede verse por los resultados obtenidos, no es práctico hacer las determinaciones en frío, pues el tiempo necesario para completarse la reacción es muy grande.

Sin embargo, cuando se calienta a baño María, es muy rápido, pues bastan diez minutos para que se complete la reacción, lo cual es bastante aceptable para los análisis en serie que se efectúan en los laboratorios.

## CAPITULO VI

## CONCLUSIONES

El resultado final del estudio presente se halla en los números de la tabla IV. Aplicando a la vez la titulación acidimétrica y argentométrica a cantidades conocidas de D D T, ha sido posible determinar la diferencia que existe entre los valores determinados por la titulación argentométrica rutinaria y el contenido efectivo de D D T (valores *c* y real de la tabla IV); las diferencias entre estos valores son:

1) 0.4 2) 0.6 3) 0.2 4) 1.0 5) 1.2 6) 1.2 7) 1.8 8) 1.0  
Promedio: 0.92 por ciento.

Se deduce que la determinación rutinaria que se basa solamente en la determinación del cloro ionizado, da valores ligeramente altos, pero de todos modos servibles, ya que determina el contenido con una aproximación de 1 por ciento. Pero es interesante notar que hasta en el caso del p-p' prácticamente puro, existe una pequeña diferencia. Según esto, podemos decir que basta efectuar la determinación argentométrica para obtener resultados correctos (dentro de los límites aceptables en la industria). De acuerdo con nuestras experiencias, efectuando dicha determinación por el método de Mohr, podemos decir que resulta más práctico que el método de Volhard, pues al poner el exceso de solución de  $\text{AgNO}_3$  para retitularlo con sulfocianuro, lo hace más complicado en cuanto a la percepción clara del punto final de la titulación, teniendo además un gasto innecesario de soluciones, tanto por el exceso de  $\text{AgNO}_3$  como por la solución de sulfocianuro usada para retitularlo.

En caso de que se trate de hacer determinaciones más exactas (aunque no parece probable tal necesidad), se efectuarán las dos determinaciones, acidimétrica y argentométrica, relacionando sus valores de acuerdo, como se hizo con las tablas presentadas.

Cuando se va a efectuar una serie de determinaciones, es necesario titular un blanco, como se ha visto, aún con el uso del frasco conservador de



la solución se produjeron algunas alteraciones en su concentración (debido a la avidéz del KOH por el  $\text{CO}_2$ ), siendo ésta una gran fuente de errores.

En cuanto al uso del cellosolve como disolvente del KOH, puede verse desde luego que es de gran utilidad, pues por su alto punto de ebullición ( $150^\circ$ ) evita el uso del refrigerante que resulta molesto.

## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—Harry S. Mosher, M. R. Cannen, E. A. Conroy, R. E. Van Strien y D. P. Spalding. *Ind. Eng. Chem.* 38, 916-23 (1946). *C. A.* 40, 6739 (1946).
- 2.—Francis A. Gunther. *Ind. Eng., Anal. Ed.* 17, 149-50 (1945).
- 3.—R. H. Carter y P. E. Hubanks. *J. Assoc. Official Agr. Chem.* 29, 188-90 (1946). *C. A.* 40, 3200 (1946).
- 4.—Umhoefer. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 15, 383 (1943). *C. A.* 41, 7625 (1947).
- 5.—F. Euscarons Ubeda y P. Mir Puig. *Inform. Quim. Anal. (Madrid)* 1, 179-81 (1947). *C. A.* 42, 5604 (1948).
- 6.—Milton S. Schechter, S. B. Soloway Robert, A. Hayes y H. L. Haller. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 17, 704-9 (1945).
- 7.—H. V. Claborn y W. I. Patterson. *Ibid.* 206-18. *C. A.* 6706 (1946).
- 8.—F. R. Broadbury, D. J. Higgons y J. P. Stoneman. *J. Soc. Chem. Ind.* 66, 65-8 (1947). *C. A.* 41, 5248 (1947).
- 9.—Henry A. Stiff y Julio C. Castillo. *Science* 101, 440-3 (1945).
- 10.—*Soap* May 45-111/113.