

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

**Ensayos para encontrar un Método de
Determinar el DDT y el Hexacloro-
Hexahidrobenceno en sus Mezclas**

TESIS
Que para su examen profesional de
QUIMICO
Presenta

Elbira Gutiérrez Fojato



TIPOGRAFICA ORTEGA
Emperadores 114
México, D. F. — 1950

1693



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 MIS QUERIDOS PADRES,
con cariño y agradecimiento.

Este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Materias
Primas de la E.N.C.Q., bajo la dirección del
Dr. FEDERICO HAHN.

ENSAYOS PARA ENCONTRAR UN METODO DE DETERMINAR EL DDT Y EL HEXACLOROHEXAHIDROBENCENO EN SUS MEZCLAS

- I.—Las preparaciones de DDT y Hexaclorohexahidrobenceno (Hexa) y las causas por las que se usan mezclas de ambos insecticidas.
- II.—Los métodos que pueden utilizarse para analizar mezclas; el método indirecto (estudio teórico; este método no puede dar resultados exactos). La diferencia de velocidad de dehidrohalogenización.
- III.—Estudio experimental de este último método.
- IV.—Conclusiones.
- V.—Bibliografía.

CAPITULO I

El Dicloro Difenil Tricloroetano llamado comúnmente DDT y el Hexaclorocyclohexano que denominaremos Hexa, son insecticidas usados hace tiempo, tanto para el combate de plagas domésticas como para el ataque de insectos dañinos a las siembras y cosechas.

Debemos aclarar que tanto el DDT como el Hexa están constituidos por una mezcla de isómeros; el DDT está formado por una mezcla (1) de p,p' DDT y o,p DDT (además o,o' DDT y otros compuestos de menor importancia), siendo el p,p' DDT el principal constituyente y el de mayor poder insecticida.

En el caso del Hexa sucede algo análogo, está constituido por una mezcla de 5 isómeros (2): alfa, beta, gama, delta y épsilon (trazas de 2,4C₆Cl₂H₂OH y otros compuestos sin importancia). De los citados isómeros el de mayor poder insecticida es el isómero gama, llamado gammexane (3). Hasta ahora un Hexa industrial contenía solamente 12 ó 18% del isómero más activo (4); según noticias recientes se ha conseguido producir un Hexa con un contenido de 90 y más por ciento de gammexane.

En los análisis corrientes se determinan no las cantidades de p,p' DDT y gammexane (que sería lo ideal) sino la mezcla de los isómeros ya citados.

Ambos insecticidas se usan exclusivamente en forma de "preparaciones" (5); esto se debe a que las sustancias puras forman masas blandas y pegajosas que no pueden transformarse en polvos de espolvorear; además, los insecticidas tienen una acción tan fuerte sobre los insectos que actúan ya en cantidades mínimas, de modo que aplicando los productos la 100% se desperdiciaría mucho sin que incrementemente el efecto anhelado.

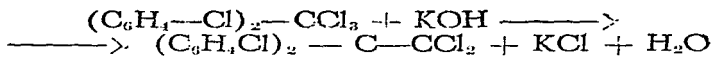
Las preparaciones que se aplican pueden ser: mezclas mecánicas de las sustancias activas con diluyentes sólidos (excipientes) que forman el material pegajoso en polvos fácilmente dispersibles, soluciones que contengan un porcentaje determinado de insecticida, emulsiones, suspensiones de pequeñas partículas de insecticida sólido en solución acuosa, etc. La ventaja que presentan el usarlos en esta forma es, además de no desperdiciar mucho insecticida, el poder cubrir con una capa delgada la superficie que se desea; se aplican por medio de aspersoras sobre granos almacenados, en habitaciones, sobre el pelo de animales que se deseen desinfectar, etc.; y los polvos se arrojan hasta con aviones sobre plantíos latifundios (6).

Al contenido de estas preparaciones debe llevarse, mediante análisis, un control exacto después de su fabricación.

Los métodos de análisis más comunes para estos insecticidas están basados en su dehidrohalogenización.

Al tratar dichos insecticidas con KOH alcohólica a reflujo (método de Gunther (7) liberan Cl^- (1 molécula en el caso del DDT y 3 en el del Hexa (8) que se titula por cualquier método conocido, generalmente el de Volhard.

La reacción principal en la dehidrohalogenación del DDT es (9):



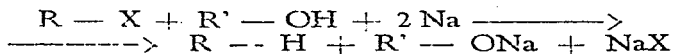
pero puede formarse en reacción secundaria, el ácido p cloro-fenil-acético, siendo entonces 3 Cl^- los liberados (10).

Como según esto, los métodos de análisis son los mismos para el DDT y el Hexa, existe el problema de cómo poder determinar los dos compuestos separadamente si se hallan juntos en un insecticida elaborado. Y efectivamente, a menudo se usan juntas las dos sustancias en preparaciones, pues suele suceder que uno de los insecticidas de referencia sea más efectivo sobre ciertas plagas que el otro o viceversa; así, en muchos casos, se pueden usar mezclados dichos insecticidas lográndose en esta forma resultados más efectivos (11).

Por eso no carece de interés un método que permitiera determinar el contenido de ambos, hallándose combinados.

CAPITULO II

Pudiera pensarse que combinando el método anteriormente citado con otro (el de Umhoefer) (12), que está basado en el uso de Na metálico y alcohol isopropílico puestos a reflujo, se logrará determinar estos compuestos separadamente; el método tiene su base en la siguiente reacción:



y la diferencia esencial entre ambos métodos es que en este último se libera el Cl⁻ total (3 moléculas en el caso del DDT y 6 en el del Hexa). Pero, como resalta del cálculo que sigue, no se puede esperar de la combinación de los métodos una determinación por separado, ni siquiera aproximada, de los componentes de la mezcla.

Crítica:

Sea Q el cociente del Cl⁻ total sobre Cl⁻ parcial hallados en una mezcla. De este cociente Q puede calcularse el contenido de la mezcla en DDT y Hexa como sigue:

Supongamos una mezcla de las usuales de dichos insecticidas que contiene:

| | Parcial | | Total |
|----------------------|----------------------------|-----|----------------------------|
| 28,6% = 100 mg. DDT | 0,284 mval Cl ⁻ | x 3 | 0,852 mval Cl ⁻ |
| 71,4% = 250 mg. Hexa | 2,579 " " | x 2 | 5,158 ;; |
| Suman | 2,863 " " | y | 6,010 ;; |

Tenemos pues, como cociente del Cl⁻ total sobre el Cl⁻ parcial:



$$Q \text{ exacto} = \frac{6,010}{2,863} = 2,099$$

Ahora, para calcular a base de Q la composición de la mezcla, tenemos, llamando X su porcentaje en DDT:

100 mg contienen:

| | Parcial | Total |
|----------------|-------------------------|-------------------------|
| 100— X mg DDT | X/355,4 mval Cl— | 3X/355,4 mval Cl— |
| 100— X mg Hexa | 100—X/97 „ | 200—2X/97 „ |
| | <u>X.0,002814</u> | <u>X.0,008442</u> |
| | (100—X)0,01031 | (100—X)0,02062 |
| Suma | <u>1,031 — 0,00750X</u> | <u>2,062 — 0,01218X</u> |

$$Q = \frac{2,062 - 0,01218 X}{1,031 - 0,00750 X}$$

$$1,031 Q - 0,00750 QX = 2,062 - 0,01218 X$$

$$1,031 Q - 2,062 = 0,00750 QX - 0,01218 X$$

$$= X(0,00750 Q - 0,01218)$$

$$X = \frac{1,031 Q - 2,062}{0,00750 Q - 0,01218}$$

Llevando el valor exacto de Q = 2,099 a la ecuación anterior, tenemos:

| | |
|-----------------|---------------------|
| 1,031 Q = 2,164 | 0,00750 Q = 0,01574 |
| <u>— 2,062</u> | <u>— 0,01218</u> |

| | |
|-------------------|---------|
| Diferencia: 0,102 | 0,00356 |
|-------------------|---------|

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| X = $\frac{0,102}{0,00356} = 28,65$ | 28,65% DDT |
| | 71,35% Hexa |

Aumentando a Q un error de 1%:

$$\begin{array}{r} Q \text{ Exacto} = 2,099 \\ + 1\% \text{ error} = 0,020 \\ \hline 2,119 = 2,12 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1,031 Q = 2,186 \\ - 2,062 \\ \hline \end{array}$$

Diferencia: 0,124

$$X = \frac{0,124}{0,00372} = \frac{33,33}{0,00372}$$

$$\begin{array}{r} 0,00750 Q = 0,01590 \\ - 0,01218 \\ \hline \end{array}$$

0,00372

33,33% DDT

66,67% Hexa

Restando a Q un error de 1%:

$$\begin{array}{r} Q \text{ exacto} = 2,099 \\ - 1\% \text{ error} = 0,020 \\ \hline 2,079 = 2,08 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1,031 Q = 2,144 \\ - 2,062 \\ \hline \end{array}$$

Diferencia: 0,082

$$X = \frac{0,082}{0,00342} = \frac{23,98}{0,00342}$$

$$\begin{array}{r} 0,00750 Q = 0,01560 \\ - 0,01218 \\ \hline \end{array}$$

0,00342

23,98% DDT

76,02% Hexa

| | | % DDT | % Hexa |
|------------------|-------|-------|--------|
| Q exacto = 2,099 | ————> | 28,65 | 71,35 |
| Q con 1% error | ————> | 33,33 | 66,67 |
| Q con -1% error | ————> | 23,98 | 76,02 |

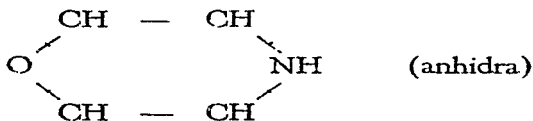
Resalta del cálculo de errores que antecede que no es posible basar una determinación, aunque sea aproximada, de los porcentajes de DDT y Hexa, cuando los dos se hayan mezclados, a base de la deter-

minación de iones Cl^- que se forman en la dehidrohalogenación parcial y total de las mezclas.

Se debe buscar por lo tanto un método más directo y más exacto; esto tal vez podría basarse en el fenómeno, conocido ya, de que la velocidad de dehidrohalogenación es notablemente mayor en la Hexa comparada con la velocidad del mismo proceso en el caso del DDT. Esta diferencia en las velocidades de reacción, aunque notable, usando KOH, no es suficiente para basar en ella un método analítico, debido a que la dehidrohalogenación se lleva a cabo muy rápidamente por la base tan enérgica como lo es el KOH. Por esta razón, cuando haya reaccionado completamente el Hexa, siempre habrá reaccionado también una parte notable del DDT.

Pero podría ser que usando bases menos enérgicas, se lograra que esta diferencia se acentúe más, es decir, que el Hexa sufriera un dehidrohalogenación prácticamente completa mientras que el DDT apenas reaccionara; en este caso lograríamos el efecto anhelado, el determinar el Hexa con la base débil y la suma de ambos con KOH.

Las bases débiles cuya acción se ha estudiado con este propósito fueron NH_3 (sol. acuosa) y morfolina



Era de preveer además que el disolvente usado en los ensayos jugara un papel importante en la modificación de las velocidades, pues puede aumentar o disminuir la velocidad de las reacciones de los productos citados. Los disolventes que tienen en su molécula un grupo oxhidrilo, por establecer reacción alcalina con las bases, pueden aumentar la velocidad de reacción, mientras que los disolventes indiferentes pueden disminuirla porque diluyen los componentes, disminuyendo el número de choques entre las moléculas que deben reaccionar.

Como tipo de disolvente que tiene en su molécula un grupo oxhidrilo se usó el Etanol-2-etoxi llamado comúnmente Cellosolve y como disolvente indiferente usamos Xilol.

CAPITULO III

PREPARACION Y VALORACION DE SOLUCIONES

Preparación de una solución de AgNO_3 (P.M. = 169,94)

Se pesaron aprox. 17 g que se aforaron a 1 lt

Titulación:

Se efectuó por medio de pesadas, con el objeto de evitar errores que pudieran haber al no coincidir el aforo de los matraces con el de las pipetas. Indicador usado: K_2CrO_4 al 1% (7 gotas).

Gasto teórico

| | mg NaCl | ml AgNO_3 0,1N | ml gastados | Normalidad |
|----|---------|-------------------------|-------------|------------|
| 1) | 200,4 | 34,40 | 32,30 | 0,1063 |
| 2) | 258,4 | 44,10 | 41,65 | 0,1058 |
| 3) | 121,9 | 20,90 | 19,75 | 0,1058 |
| 4) | 128,2 | 21,90 | 20,70 | 0,1058 |
| 5) | 192,5 | 32,90 | 31,25 | 0,1053 |
| 6) | 279,2 | 47,70 | 44,95 | 0,1062 |

Normalidad de la solución de AgNO_3 = 0,1058 N.

Preparación de una solución de KSCN (P.M. = 97,17)

Se pesaron aprox. 10 g que se aforaron a 1 lt

Titulación:

Se tomaron 5 ml de AgNO_3 que se diluyeron con 50 ml de H_2O destilada y se tituló con KSCN. Indicador usado: Sol. concentrada de alumbre férrico + HNO_3 (10 gotas).

ml KSCN usados: 5,10 ml en 5 ensayos sin variación notable.

| | | |
|----------|----|--------|
| log FAG | == | 0245 |
| log vol | == | 6990 |
| -log vol | == | 2994 |
| <hr/> | | |
| log FSCN | == | 1,0229 |
| Antilog | == | 1054 |

Normalidad de la solución de KSCN == 0,1054 N.

H E X A

Ensayos con Amoniaco

En los primeros ensayos se usó una mezcla de Xilol y Cellosolve 1:1 como disolvente

Se preparó una solución pesando 1,94 g de Hexa (20 mval; el val es el equivalente gramo y el mval la milésima parte), disueltos en 100 ml de la mezcla antes mencionada; así, 10 ml de la solución contendrán 2 mval.

Se tomaron 10 ml de dicha solución y se calentó en B.M., haciendo variar el tiempo de 5 min a 60 min y variando también la cantidad de NH_3 : 0,2 ml, 1 ml, 2 ml y 5 ml.

El Cl^- se tituló por el método de Volhard, agregando un exceso de AgNO_3 y retitulando con KSCN. La diferencia correspondiente a Cl^- formado, debe llegar, con la descomposición completa del Hexa, a 20 ml.

PRUEBAS HECHAS, CALENTADAS EN B.M.
10 ml solución Hexa + 0,2 ml NH₃ conc.

| Tiempo | ml AgNO ₃ | | ml KSCN | | Diferencia |
|--------|----------------------|-------|---------|-------|------------|
| | Emp. | N/10 | Emp. | N/10 | |
| 5 min | 25,00 | 26,45 | 24,95 | 26,30 | 0,15 |
| 10 min | 25,00 | 26,45 | 24,95 | 26,30 | 0,15 |
| 15 min | 25,00 | 26,45 | 24,95 | 26,30 | 0,15 |
| 20 min | 25,00 | 26,45 | 24,90 | 26,24 | 0,21 |
| 30 min | 25,00 | 26,45 | 24,70 | 26,03 | 0,42 |
| 60 min | 25,00 | 26,45 | 23,9 | 25,19 | 1,26 |

10 ml solución Hexa + 1 ml NH₃ conc.

| Tiempo | ml AgNO ₃ | | ml KSCN | | Diferencia |
|--------|----------------------|------|---------|------|------------|
| | Emp. | N/10 | Emp. | N/10 | |
| 5 min | 5,00 | 5,29 | 4,20 | 4,46 | 0,83 |
| 10 min | 5,00 | 5,29 | 3,90 | 4,11 | 1,18 |
| 15 min | 5,00 | 5,29 | 3,80 | 4,00 | 1,29 |
| 20 min | 5,00 | 5,29 | 3,50 | 3,69 | 1,60 |
| 30 min | 5,00 | 5,29 | 3,30 | 3,48 | 1,81 |
| 60 min | 5,00 | 5,29 | 3,10 | 3,27 | 2,02 |

10 ml solución Hexa + 2 ml NH₃ conc.

| Tiempo | ml AgNO ₃ | | ml KSCN | | Diferencia |
|--------|----------------------|------|---------|------|------------|
| | Emp. | N/10 | Emp. | N/10 | |
| 5 min | 5,00 | 5,29 | 4,00 | 4,22 | 1,07 |
| 10 min | 5,00 | 5,29 | 3,40 | 3,72 | 1,57 |
| 15 min | 5,00 | 5,29 | 3,20 | 3,37 | 1,92 |
| 20 min | 5,00 | 5,29 | 2,20 | 2,32 | 2,97 |
| 30 min | 5,00 | 5,29 | 1,60 | 1,69 | 3,60 |
| 60 min | 5,00 | 5,29 | 1,40 | 1,48 | 3,81 |

10 ml solución Hexa + 5 ml NH₃ conc.

| Tiempo | Emp. ml AgNO ₃ | N/10 | Emp. ml KSCN | N/10 | Diferencia |
|--------|------------------------------|-------|-----------------|------|------------|
| 5 min | 5,00 | 5,29 | 3,90 | 4,11 | 1,18 |
| 10 min | 5,00 | 5,29 | 3,40 | 3,72 | 1,57 |
| 15 min | 5,00 | 5,29 | 3,10 | 3,27 | 2,02 |
| 20 min | 5,00 | 5,29 | 2,10 | 2,21 | 3,08 |
| 30 min | 5,00 | 5,29 | 1,40 | 1,48 | 3,81 |
| 60 min | 10,00 | 10,58 | 5,10 | 5,38 | 5,20 |

Se nota que la descomposición no se acerca siquiera a la mitad del valor teórico.

Disolvente usado: Cellosolve.

| 10 ml solución Hexa + 5 ml NH ₃ conc. | | | | | |
|--|----------------------|-------|---------|------|------------|
| | ml AgNO ₃ | | ml KSCN | | |
| Tiempo | Emp. | N/10 | Emp. | N/10 | Diferencia |
| 5 min | 10,00 | 10,58 | 2,90 | 3,06 | 7,52 |
| 10 min | 10,00 | 10,58 | 2,80 | 2,95 | 7,63 |
| 15 min | 10,00 | 10,58 | 2,40 | 2,53 | 8,05 |
| 20 min | 10,00 | 10,58 | 2,20 | 2,32 | 8,26 |
| 30 min | 10,00 | 10,58 | 2,00 | 2,11 | 8,47 |
| 60 min | 10,00 | 10,58 | 1,60 | 1,69 | 8,89 |

Cuadro comparativo: ml N/10 empleados usando diferentes disolventes.

| Tiempo | Cellosolve + Xilol + 5 ml NH ₃ conc | Cellosolve + 5 m NH ₃ conc |
|--------|---|--|
| 5 min | 1,18 | 7,52 |
| 10 min | 1,57 | 7,63 |
| 15 min | 2,02 | 8,05 |
| 20 min | 3,08 | 8,26 |
| 30 min | 3,81 | 8,47 |
| 60 min | 5,20 | 8,89 |

Por el cuadro anterior observamos que en Cellosolve puro (sin adición de Xilol), la reacción es algo más rápida (por la razón expuesta en la Introducción), pero siempre sigue siendo muy incompleta; en una hora reacciona solamente un 45% del Hexa presente.

PREPARACION Y VALORACION DE NUEVAS SOLUCIONES

Por haberse agotado las soluciones anteriores se prepararon y valoraron nuevas soluciones.

Preparación de una solución de AgNO₃ (P.M. = 169,94)

Se pesaron aprox. 17 g que se aforaron a 1 lt.

Ensayo en blanco:

60 ml de H₂O dest. con 7 gotas de K₂CrO₄ al 1% necesitaron 3 gotas de AgNO₃ hasta coloración apenas rojiza y 4 gotas para el vire marcado. 40 gotas de AgNO₃ se midieron y resultaron igual a 2,00 ml; 1 gota = 0,05 ml.

La corrección para los ensayos de titulación es, por consiguiente: -0,2 ml.

Titulación:

Se pesaron 2,0528 g de NaCl previamente secado y se aforó a 100 ml; se tomaron 10 ml que se diluyeron con 50 ml de H₂O dest. y se tituló con AgNO₃.

Indicador usado: K₂CrO₄ al 1% (7 gotas).

| Ensayo | ml AgNO ₃ gastados | | |
|---------------|-------------------------------|----------|-----------|
| 1) | 35,35 ml | | |
| 2) | 35,35 „ | | |
| 3) | 35,30 „ | log S | == 3124 |
| 4) | 35,35 „ | -log mol | == 2332 |
| 5) | 35,30 „ | -log v | == 4547 |
| 6) | 35,35 „ | | |
| 7) | 35,35 „ | | |
| 8) | 35,30 „ | Antilog | == 1,0003 |
| 9) | 35,35 „ | | == 1001 |
| | | | <hr/> |
| Término medio | == 35,3 „ | | |
| Corrección | == 0,2 „ | | |
| | | | <hr/> |
| Gasto | == 35,1 „ | | |

Normalidad de la solución de AgNO₃ == 0,1001 N.

Preparación de una solución de KSCN (P.M. = 97,17)

Se pesaron aprox. 10 g que se aforaron a 1 lt.

Titulación:

Se tomaron 5 ml de AgNO₃ que se diluyeron con 50 ml de H₂O dest. y se tituló con KSCN. Indicador usado: Sol. concentrada de alumbre férrico +- HNO₃ (10 gotas).

| Ensayo | ml KSCN usados | | | |
|-----------------------------------|----------------|----|----------------------|----------|
| 1) | 5,00 | ml | | |
| 2) | 5,00 | " | log F _{Ag} | = 0004 |
| 3) | 4,95 | " | log vol | = 6990 |
| 4) | 5,00 | " | ← log vol | = 3051 |
| 5) | 5,00 | " | | |
| 6) | 4,95 | " | log F _{SCN} | = 1,0045 |
| 7) | 4,95 | " | Antilog | = 1010 |
| 8) | 5,00 | " | | |
| 9) | 5,00 | " | | |
| Término medio = 4,953 | | " | | |
| Normalidad de la Solución de KSCN | | | = | 0,1010N. |

La solución de AgNO₃ es prácticamente decinormal (Diferencia: 0,1%, ó sea \pm 0,02 ml/20 ml usados) y de la solución de SCN⁻ que es 1% más fuerte, se usan cantidades muy pequeñas (1 a 2 ml para la retitulación) de modo que la corrección sería \pm 0,01 a 0,02 ml. Por esta razón no hay lugar para corregir los volúmenes agregados y retitulados, ya que sus diferencias pueden encerrar un error de 0,01 ml a lo sumo.

ENSAYOS CON MORFOLINA

Purificación de morfolina:

Se le agregó a 300 ml aprox. de morfolina un poquito de NaCl en escamas y se calentó en B.M. hasta que se licuó el NaOH; se le agregó después otro poquito y así se siguió hasta que un poco del material quedó sin licuarse.

Se enfrió, con lo cual la solución concentrada de NaOH se solidificó, de modo que la morfolina, deshidratada de este modo, pudo decantarse fácilmente; ésta se destiló.

Se obtuvieron 275 ml destilados a 115-120°C.

Solución Hexa: 1,94 g disueltos en 100 ml de Cellosolve.

Control de esta solución.

Tanto el Hexa como el DDT (del cual se tratará más adelante) eran productos industriales, ya que se trató de encontrar un método para analizar dichos productos.

Por esto era preciso, determinar el valor argentométrico de las soluciones preparadas previamente por el método de analizar corriente.

10 ml solución Hexa + 2 lantejass KOH disueltas en 0,5 ml
--- de H₂O aprox calentadas en B.M. (se precipita KCl)

| Tiempo | ml AgNO ₃ | ml KSCN | Diferencia |
|--------|----------------------|---------|------------|
| 20 min | 20,00 | 0,2 | 19,80 |

10 ml solución Hexa + 5 ml morfolina

| Tiempo | ml AgNO ₃ | ml KSCN | Diferencia |
|--------|----------------------|---------|------------|
| 5 min | 20,00 | 2,15 | 17,85 |
| 10 min | 20,00 | 1,45 | 18,55 |
| 15 min | 20,00 | 1,30 | 18,70 |
| 20 min | 20,00 | 1,20 | 18,80 |
| 30 min | 20,00 | 1,05 | 18,95 |
| 60 min | 20,00 | 1,00 | 19,00 |

CUADRO COMPARATIVO: ml N/10 usado

10 ml solución Hexa: 1,94 g disueltos en:

| Tiempo | Cellosolve + Xilol + 5 ml NH ₃ conc | Cellosolve + 5 ml NH ₃ conc | Cellosolve + 5 ml morfolina | Cellosolve + 2 lentejas KOH |
|--------|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 5 min | 1,18 | 7,52 | 17,85 | |
| 10 " | 1,57 | 7,63 | 18,55 | |
| 15 " | 2,02 | 8,05 | 18,70 | |
| 20 " | 3,08 | 8,26 | 18,80 | 19,80 |
| 30 " | 3,81 | 8,47 | 18,95 | |
| 60 " | 5,20 | 8,89 | 19,00 | |

Cuadro comparativo en % tomando como 100% la cantidad de ión Cl⁻ desprendido, usando KOH

| Tiempo | Cellosolve + Xilol + 5 ml NH ₃ conc. | Cellosolve + 5 ml NH ₃ conc. | Cellosolve + 5 ml morfolina |
|--------|--|--|--------------------------------|
| 5 min | 6,0% | 38,0% | 89,6% |
| 10 " | 7,9% | 38,6% | 93,7% |
| 15 " | 10,2% | 40,7% | 94,4% |
| 20 " | 15,6% | 41,7% | 94,9% |
| 30 " | 19,3% | 42,8% | 95,7% |
| 60 " | 26,3% | 45,0% | 95,9% |

Notamos por los cuadros anteriores que usando como base el NH₃ se logra solamente una reacción muy incompleta, debido evidentemente a que al ser calentado en B.M. se evapora gran parte de él.

D D T

Se preparó una solución pesando 7,086 g de DDTT disueltos en 100 ml de Cellosolve; 10 ml de esta solución contendrán 2 mval. de DDT.

Valoración de la solución:

10 ml solución DDT + 2 lentes KOH disueltas en 0,5 ml de H₂O aprox.; calentados 20 min. en B.M.

| Tiempo | ml AgNO ₃ | ml KSCN | Diferencia |
|--------|----------------------|---------|------------|
| 20 min | 20,00 | 0,86 | 19,14 |

Como la cantidad de ml gastados en las siguientes titulaciones difieren bastante al variar el tiempo de reacción, se transformaron a ml exactamente decinormales.

10 ml solución DDT + 5 ml morfolina

| Tiempo | ml AgNO ₃ | | ml KSCN | | Diferencia |
|--------|----------------------|-------|---------|------|------------|
| | Emp. | N/10 | Emp. | N/10 | |
| 5 min | 10,00 | 10,01 | 5,25 | 5,30 | 4,71 |
| 10 " | 10,00 | 10,01 | 3,40 | 3,43 | 6,58 |
| 15 " | 10,00 | 10,01 | 1,35 | 1,36 | 8,65 |
| 20 " | 20,00 | 20,02 | 8,70 | 8,79 | 11,23 |
| 30 " | 20,00 | 20,02 | 4,25 | 4,29 | 15,73 |
| 60 " | 20,00 | 20,02 | 2,15 | 2,16 | 17,86 |

Cuadro dado en % tomando con 100% la cantidad de ión Cl⁻ desprendido, usando KOH

| Tiempo | % |
|--------|-------|
| 5 min | 24,6% |
| 10 " | 34,3% |
| 15 " | 45,1% |
| 20 " | 58,6% |
| 30 " | 82,1% |
| 60 " | 93,3% |

Cuadro comparativo: ml N/10 gastados en Hexa y DDT

| Tiempo | Hexa | DDT |
|--------|-------|-------|
| 5 min | 17,85 | 4,71 |
| 10 „ | 18,55 | 6,58 |
| 15 „ | 18,70 | 8,65 |
| 20 „ | 18,80 | 11,23 |
| 30 „ | 18,95 | 15,73 |
| 60 „ | 19,00 | 17,86 |

Cuadro comparativo dado en %

| Tiempo | Hexa | DDT |
|--------|--------|--------|
| 5 min | 89,6% | 24,6% |
| 10 „ | 93,7 „ | 34,3 „ |
| 15 „ | 94,4 „ | 45,1 „ |
| 20 „ | 94,9 „ | 58,6 „ |
| 30 „ | 95,7 „ | 82,1 „ |
| 60 „ | 95,9 „ | 93,3 „ |

MEZCLAS

Se hicieron ensayos mezclando cantidades variables de Hexa y DDT en las proporciones citadas en las siguientes tablas y se dejaron reaccionar durante 5 y 15 min.

En dichas tablas está indicada la suma de dichos insecticidas considerados aisladamente (valores tomados en las tablas anteriores); en la parte inferior tenemos los ml usados en estos ensayos.

Se agregaron a dichas mezclas 10 ml de morfolina y se calentaron a B.M.

5 min.

| | ml | Ag | ml | Ag | ml | Ag |
|-------|----|-------------|----|--------------|----|--------------|
| Hexa | 1 | 1,79 | 5 | 8,92 | 10 | 17,85 |
| DDT | 10 | 4,71 | 5 | 2,36 | 1 | 0,47 |
| Suman | | <u>6,50</u> | | <u>11,28</u> | | <u>18,32</u> |

| Gastados: | | | | | Gastados: | | | | | Gastados: | | | | |
|----------------------|---------|------|------|-------------|----------------------|---------|-----|------|--------------|----------------------|---------|-----|------|--------------|
| ml AgNO ₃ | ml KSCN | | | Dif | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | | Dif. | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | | Dif. |
| Emp | N/10 | Emp | N/10 | | Emp | N/10 | Emp | N/10 | | Emp | N/10 | Emp | N/10 | |
| 20 | 20,02 | 10,9 | 11,0 | <u>9,02</u> | 20 | 20,02 | 7,3 | 7,37 | <u>12,65</u> | 20 | 20,02 | 1,4 | 1,41 | <u>18,59</u> |

15 min.

| | ml | Ag | ml | Ag | ml | Ag |
|-------|----|--------------|----|--------------|----|--------------|
| Hexa | 1 | 1,87 | 5 | 9,35 | 10 | 18,70 |
| DDT | 10 | 8,65 | 5 | 4,33 | 1 | 0,87 |
| Suman | | <u>10,52</u> | | <u>13,68</u> | | <u>19,57</u> |

| Gastados: | | | | | Gastados: | | | | | Gastados: | | | | |
|----------------------|---------|------|------|--------------|----------------------|---------|------|------|--------------|----------------------|---------|-----|------|--------------|
| ml AgNO ₃ | ml KSCN | | | Dif | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | | Dif. | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | | Dif. |
| Emp | N/10 | Emp | N/10 | | Emp | N/10 | Emp | N/10 | | Emp | N/10 | Emp | N/10 | |
| 20 | 20,02 | 5,90 | 5,95 | <u>14,07</u> | 20 | 20,02 | 1,75 | 1,76 | <u>18,26</u> | 30 | 30,03 | 9,7 | 9,79 | <u>20,24</u> |

Se observa que la cantidad de ml gastados prácticamente es mayor que los ml que lógicamente debían gastarse, es decir, la suma de Hexa y DDT separadamente.

ENSAYOS A LA TEMPERATURA AMBIENTE

Se hicieron unos ensayos preliminares, encontrándose que en una hora de estar en contacto con morfolina, de el Hexa reacciona solamente la tercera parte (33,2%); mientras que del DDT no reacciona ni la décima parte (2,7%).

Se pensó que prolongando el tiempo de reacción durante varias horas se llegarían a obtener buenos resultados. Podría objetarse el que no sería muy rápido el método, pero podría dejarse reaccionar toda una noche y titular al día siguiente. Los resultados están expuestos en las siguientes tablas.

H E X A

Control de la solución:

10 ml solución Hexa + 2 lentejas KOH disueltas en 0.5 ml aprox. de H₂O puestos 20 min a la temperatura ambiente.

| Tiempo | ml AgNO ₃ | | ml KSCN | | Diferencia |
|--------------------------------------|----------------------|-------|---------|------|------------|
| 20 min | 20,00 | | 1,31 | | 18,69 |
| 10 ml solución Hexa + 5 ml morfolina | | | | | |
| Tiempo | ml AgNO ₃ | | ml KSCN | | Diferencia |
| | Emp. | N/10 | Emp. | N/10 | |
| 1 hora | 10 | 10,01 | 3,65 | 3,68 | 6,33 |
| 2 " | 10 | 10,01 | 1,15 | 1,16 | 8,85 |
| 3 " | 20 | 20,02 | 8,00 | 8,08 | 11,94 |
| 4 " | 20 | 20,02 | 5,45 | 5,50 | 14,52 |
| 5 " | 20 | 20,02 | 4,70 | 4,75 | 15,27 |
| 6 " | 20 | 20,02 | 4,55 | 4,70 | 15,32 |
| 7 " | 20 | 20,02 | 4,00 | 4,04 | 15,98 |
| 8 " | 20 | 20,02 | 3,80 | 3,84 | 16,18 |
| 9 " | 20 | 20,02 | 3,70 | 3,74 | 16,28 |

Cuadro dado en % tomando como 100% la cantidad de ión Cl⁻ desprendido, usando KOH

| Tiempo | % |
|--------|--------|
| 1 hora | 33,2% |
| 2 „ | 47,3 „ |
| 3 „ | 53,8 „ |
| 4 „ | 77,6 „ |
| 5 „ | 81,6 „ |
| 6 „ | 81,9 „ |
| 7 „ | 85,4 „ |
| 8 „ | 86,5 „ |
| 9 „ | 87,0 „ |

D D T

Valoración de la solución.

10 ml solución DDT + 2 lentejas KOH disueltas en 0,5 ml aprox. de H₂O puestos a la temperatura ambiente 20 min.

| Tiempo | ml AgNO ₃ | ml KSCN | Diferencia |
|--------|----------------------|---------|------------|
| 20 min | 20,00 | 1,41 | 18,59 |

10 ml solución DDT + 5 ml morfina

| Tiempo | ml AgNO ₃ | | ml KSCN | | Diferencia |
|---------|----------------------|-------|---------|------|------------|
| | Emp. | N/10 | Emp. | N/10 | |
| 1' hora | 10 | 10,01 | 9,40 | 9,50 | 0,51 |
| 2 „ | 10 | 10,01 | 9,25 | 9,34 | 0,67 |
| 3 „ | 10 | 10,01 | 8,80 | 8,89 | 1,12 |
| 4 „ | 10 | 10,01 | 8,55 | 8,64 | 1,37 |
| 5 „ | 10 | 10,01 | 8,35 | 8,43 | 1,58 |
| 6 „ | 10 | 10,01 | 7,60 | 7,70 | 2,31 |
| 7 „ | 10 | 10,01 | 7,50 | 7,58 | 2,43 |
| 8 „ | 10 | 10,01 | 7,30 | 7,37 | 2,64 |
| 9 „ | 10 | 10,01 | 6,75 | 6,82 | 3,19 |

Cuadro comparativo en %, tomando como 100% la cantidad de ión
Cl⁻ desprendido, usando KOH

| Tiempo | % |
|--------|--------|
| 1 hora | 2,7% |
| 2 " | 3,5 " |
| 3 " | 5,9 " |
| 4 " | 7,3 " |
| 5 " | 8,5 " |
| 6 " | 12,4 " |
| 7 " | 13,0 " |
| 8 " | 14,1 " |
| 9 " | 17,1 " |

Cuadro comparativo: ml N/10 gastados en Hexa y DDT

| Tiempo | Hexa | DDT |
|--------|-------|------|
| 1 hora | 6,33 | 0,51 |
| 2 " | 8,85 | 0,67 |
| 3 " | 11,94 | 1,12 |
| 4 " | 14,52 | 1,37 |
| 5 " | 15,27 | 1,58 |
| 6 " | 15,32 | 2,31 |
| 7 " | 15,98 | 2,43 |
| 8 " | 16,18 | 2,64 |
| 9 " | 16,28 | 3,19 |

Cuadro Comparativo en %:

| Tiempo | Hexa | DDT |
|--------|--------|--------|
| 1 hora | 33,2% | 2,7% |
| 2 " | 47,3 " | 3,5 " |
| 3 " | 63,8 " | 5,9 " |
| 4 " | 77,6 " | 7,3 " |
| 5 " | 81,6 " | 8,5 " |
| 6 " | 81,9 " | 12,4 " |
| 7 " | 85,4 " | 13,0 " |
| 8 " | 86,5 " | 14,1 " |
| 9 " | 87,0 " | 17,1 " |

Se observa que el Hexa tiene una reacción completa en las últimas horas, mientras que el DDT reacciona solamente un 17% de él. Se creyó que dejando reaccionar las mezclas un cierto número de horas se lograría el efecto anhelado, es decir, determinar las cantidades de DDT y Hexa existentes en dichas mezclas.

Basándose en esta última tabla se construyeron las siguientes gráficas, tomando como ordenadas los porcentajes y como abcisas el tiempo de reacción.

La gráfica I corresponde al DDT, la II representa el Hexa y la III se ha trazado sumando las ordenadas de I y II.

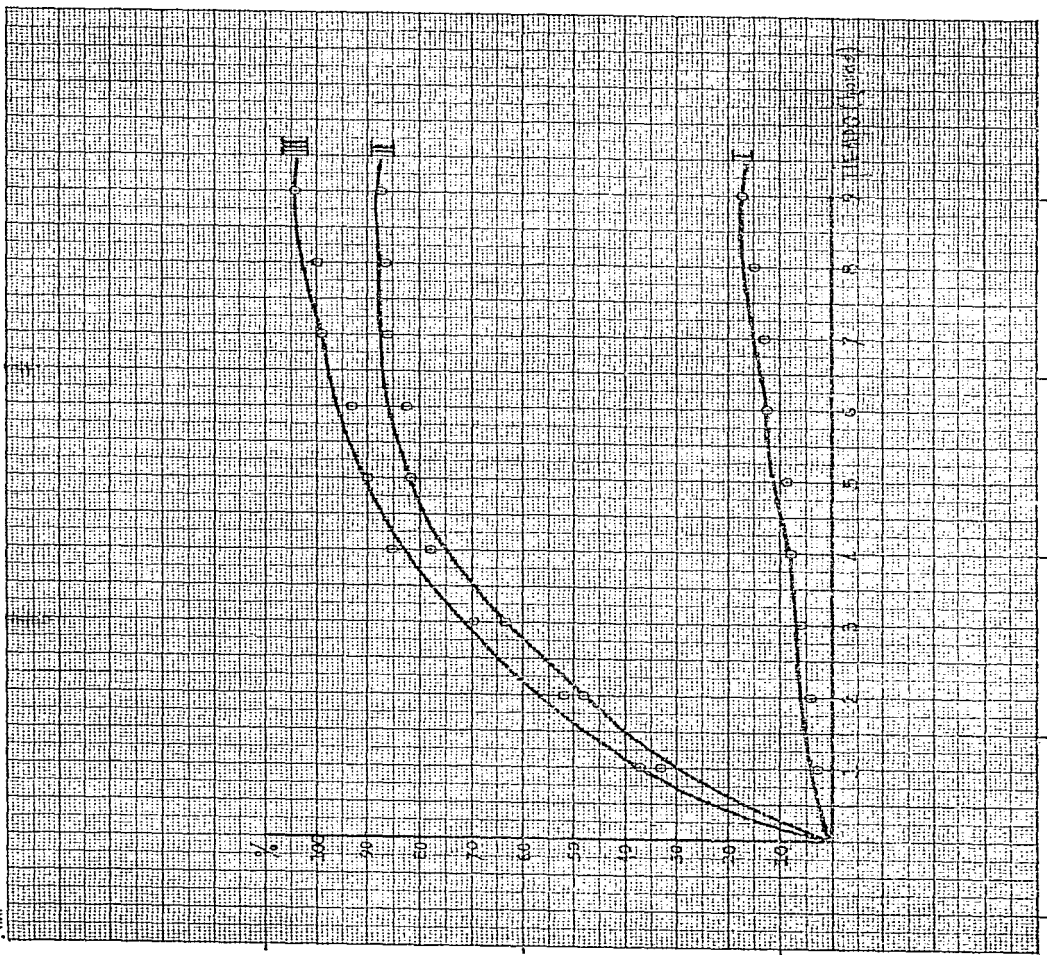
Por lo tanto, en caso de que una mezcla de las dos sustancias se comporte conforme a la velocidad de reacción de cada una de ellas, se debe encontrar:

Después de 5 1/2 horas de reacción una cantidad de ión Cl⁻ que corresponde al 95% de Hexa presente;

después de 7 horas el 100% y

después de 9 1/2 horas el 105%.

Por lo tanto, no sería difícil mantener condiciones de ensayo que conducen a una determinación aproximada, satisfactoria en muchos casos. Empero, desgraciadamente la mezcla de los dos compuestos se



BIBLIOTECA DE LA UNIVERSIDAD
 NACIONAL DE
 MEXICO
 QUIMICA

comporta de una manera muy diferente, como resalta de los ensayos siguientes.

Por haberse agotado la solución de AgNO_3 , se preparó y valoró nueva solución.

Preparación: (P.M. = 169,94)

Se pesaron aprox. 17 g que se aforaron a 1 lt.

Titulación:

Se tomaron 5 ml de AgNO_3 que se diluyeron con 50 ml de H_2O dest. y se tituló con KSCN. Indicador usado: Sol. saturada de alumbre férrico + HNO_3 (10 gotas) .

ml KCSN usados: 4,95 ml en 7 ensayos sin variación notable.

| | | |
|----------------------|---|--------|
| log F _{SCN} | = | 0043 |
| log vol | = | 6990 |
| —log vol | = | 3054 |
| <hr/> | | |
| log F _{AG} | = | 1,0087 |
| Antilog | = | 1021 |

Normalidad de la solución de AgNO_3 = 0,1021' N.

MEZCLAS

Las consideraciones hechas para las mezclas anteriormente citadas, se hacen extensivas a éstas (los valores considerados en la suma de Hexa + DDT están tomados de la tabla expuesta en la página 21).

Se agregaron 10 ml de morfina y se dejaron a la temperatura ambiente.

5 horas

| | | | | | | |
|------|----|--------------|----|-------------|----|-------------|
| Hexa | ml | Ag | ml | Ag | ml | Ag |
| DDT | 10 | 15,27 | 5 | 7,64 | 1 | 1,52 |
| | 1 | 0,16 | 5 | 0,79 | 10 | 1,58 |
| Suma | | <u>15,43</u> | | <u>8,43</u> | | <u>3,10</u> |

| Gastado: | | | | | Gastado: | | | | | Gastado: | | | | | | |
|----------------------|---------|------|----------------------|--------------|----------|----------------------|---------|------|----------------------|--------------|------|----------------------|---------|------|------|-------------|
| ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | | |
| Emp. | N/10 | Dif. | Emp. | N/10 | Dif. | Emp. | N/10 | Dif. | Emp. | N/10 | Dif. | Emp. | N/10 | Dif. | | |
| 20 | 20,42 | 2,75 | 2,78 | 17,64 | | 20 | 20,42 | 8,3 | 8,38 | 12,04 | | 10 | 10,21 | 7,3 | 7,37 | 2,84 |
| | | | | <u>17,64</u> | | | | | | <u>12,04</u> | | | | | | <u>2,84</u> |

7 horas

| | | | | | | |
|------|----|--------------|----|-------------|----|------------|
| Hexa | ml | Ag | ml | Ag | ml | Ag |
| DDT | 10 | 15,98 | 5 | 7,99 | 1 | 1,6 |
| | 1 | 0,24 | 5 | 1,22 | 10 | 2,4 |
| Suma | | <u>16,22</u> | | <u>9,21</u> | | <u>4,0</u> |

| Gastado: | | | | | Gastado: | | | | | Gastado: | | | | | | |
|----------------------|---------|------|----------------------|--------------|----------|----------------------|---------|------|----------------------|-------------|------|----------------------|---------|------|------|-------------|
| ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | | |
| Emp. | N/10 | Dif. | Emp. | N/10 | Dif. | Emp. | N/10 | Dif. | Emp. | N/10 | Dif. | Emp. | N/10 | Dif. | | |
| 20 | 20,42 | 2,2 | 2,22 | 18,20 | | 20 | 20,42 | 7,35 | 7,42 | 13,0 | | 10 | 10,21 | 2 | 2,02 | 8,19 |
| | | | | <u>18,20</u> | | | | | | <u>13,0</u> | | | | | | <u>8,19</u> |

9 horas

| | ml | Ag | ml | Ag | ml | Ag |
|------|----|-------|----|------|----|------|
| Hexa | 10 | 16,28 | 5 | 8,14 | 1 | 1,63 |
| DDT | 1 | 0,32 | 5 | 1,60 | 10 | 3,19 |
| Suma | | 16,60 | | 9,74 | | 4,82 |

| Gastado: | | | | | Gastado: | | | | | Gastado: | | | | |
|----------------------|-----------|------|----------------------|-----------|----------|----------------------|-----------|------|----------------------|-----------|-------|----------------------|-----------|------|
| ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | | ml AgNO ₃ | ml KSCN | Dif. |
| Emp. N/10 | Emp. N/10 | Dif. | Emp. N/10 | Emp. N/10 | Dif. | Emp. N/10 | Emp. N/10 | Dif. | Emp. N/10 | Emp. N/10 | Dif. | Emp. N/10 | Emp. N/10 | Dif. |
| 20 | 20,42 | 1,5 | 1,52 | 18,92 | 20 | 20,42 | 7,2 | 7,27 | 13,15 | 10 | 10,21 | 1,5 | 1,52 | 8,69 |



QUÍMICA

Notamos que el volumen gastado por las mezclas es mayor que la suma de los volúmenes que gastan los componentes aislados, debido evidentemente al fenómeno de acoplamiento de las reacciones, es decir, que estando junto el DDT con el Hexa reacciona con mayor velocidad que estando solo; se observa también que esta diferencia es mayor mientras más DDT haya presente, cosa que concuerda con la gráfica antes expuesta.

Debido a este fenómeno no es posible determinar, ni siquiera aproximadamente, el Hexaclorohexahidrobenceno en presencia del DDT mediante la reacción de dehidrohalogenación, a pesar de que teniendo en cuenta el comportamiento muy diferente de ambos compuestos en estado aislado era permitido suponer que existiera esa posibilidad.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

1).—El Hexahidrohexaclorobenceno y el DDT, son sustancias que ambas se usan en preparaciones insecticidas y muchas veces combinadas la una con la otra; no se conoce hasta ahora un procedimiento analítico cómodo que permitiera determinar una de ellas cuando ambas se hallan juntas.

2).—En la dehidrohalogenización parcial cada molécula de DDT produce 1 molécula de ión Cl^- y cada molécula de Hexaclorohexahidrobenceno 3, mientras que en la dehidrohalogenización total los números correspondientes son 3 y 6 respectivamente.

Se podría pensar basado en esto un método de análisis indirecto, determinando la cantidad de ión Cl^- que se forma tanto en la dehidrohalogenación parcial como en la total de una mezcla desconocida.

Mediante un cálculo de los errores posibles se ha podido demostrar que este método no puede conducir a valores que correspondan, aunque sea aproximadamente a la composición de la mezcla.

3).—La velocidad con la que reacciona el Hexaclorocyclohexano en la dehidrohalogenización usual con KOH , es muchas veces mayor que la velocidad de la reacción en el caso del DDT. El estudio presente demuestra que esta diferencia puede acentuarse, usando en la dehidrohalogenización bases débiles, hasta tal grado que la reacción del Hexaclorohexahidrobenceno es prácticamente completa, en condiciones en las que el DDT reacciona solamente por una parte insignificante.

Desgraciadamente este resultado favorable no conduce tampoco a un método aplicable a las mezclas, porque en presencia del Hexaclorohexahidrobenceno que reacciona, se activa la dehidrohalogenación del DDT hasta un grado que también éste forma cantidades notables de Cl^- ionizado.

CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA

- 1)—Howard A. Jones, Harry H. Incho and Christian C. Deonier (Bur Entomol Plant Quarantine, Washington D.C.). J. Econ. Entomol 39, 672-3 (1946).
- 2)—Francis A. Gunther and Roger C. Bliniv (Univ. California, Riverside) J. Am. Chem. Soc. 69, 1215-16 (1947).
- 3)—Pédrola Gil Gonzalo Dr. Nuevos Insecticidas y Ahuyentadores. Su estudio, Importancia y Técnicas de Empleo. Madrid, 47 (1947).
- 4)—Improving B.C.H. Trough High Gamma isomer content. Agr. Chem. 4, 43 (1949).
- 5)—Joseph M. Gunsburg. Agricultural Experiment Station, Rutgers, University, New Brunswick N. Y. Synopsis on Insecticides in Food Production. Ind. Eng. Chem 4, 673-74 (1948).
- 6)—R.D. Glasgow. New York State Science Service, Albany N.Y. Application of Insecticides. Ind. Eng. Chem. 40, 675-79 (1948).
- 7)—Gunther. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 149 (1945).
- 8)—Jerome Goldenson and Samuel Sass (Edgewood Arsenal Md) Determination of Hexacholoryclohexane in impregnated Cloth. Anal Chem. 19, 320-2 (1947).
- 9)—Elmer E. Fleck (Bur of Entomology and Plant Quarantine,

Beltsville Md) Report on methods of analysis of DDT. J. Assoc. Official Agr. Chem. 28, 585-9 (1945).

- 10)—R. L. Wain and A. E. Martin (Wynne College Near Ashford Kent Eng) Dehydrohalogenation of p,p.'DDT. Nature 159, 68-9 (1947).
- 11)—G.T. Rotger and Clemence Levin (Bur of Entomol and Plant Quarantine Washington D.C.) Comparative toxicity to insects of bencene hexachoride (gama) isomer) and DDT J. Encon Entomol 39, 539-41 (1946).
- 12)—Umhoeffer. Ind. Eng. Chem. Anal. 15, 383 (1943).