

J.E.N. 151-DQ/I 52

DETERMINACION DE MASAS MOLECULARES
MEDIAS EN REFRIGERANTES
NUCLEARES ORGANICOS
I. Crioscopía de disoluciones bencénicas

por
Carreira, M.

Madrid, 1965

Este trabajo ha sido publicado en Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, 60-B, 115-120 (1964).

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Bibliotecaria y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Las publicaciones señaladas con la signatura /I pertenecen a la categoría a, "Memorias Científicas Originales"; las señaladas con la signatura /N pertenecen a la categoría b, "Publicaciones Provisionales o Notas Iniciales"; y los señalados con la signaturas /C, /CM, /B, /Conf pertenecen a la categoría c, "Estudios Recapitulativos" de acuerdo con la recomendación GC/VII) /RES/150 del OIEA, y la UNESCO/NS/177.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su publicación en el mes de Diciembre de 1964.

I N D I C E

	Págs.
INTRODUCCION	1
MODIFICACIONES INTRODUCIDAS EN EL METODO DE BECKMANN	2
RESULTADOS	3
DISCUSION	6
REFERENCIAS	8

DETERMINACION DE MASAS MOLECULARES MEDIAS EN
REFRIGERANTES NUCLEARES ORGANICOS

I. Crioscopía de disoluciones bencénicas

Por

CARREIRA, M*

INTRODUCCION

Al iniciarse este trabajo, se planteó el problema en la forma siguiente: adaptar el método crioscópico de Beckmann a la determinación de masas moleculares medias de mezclas de polifenilos, con el fin de disponer de un método de precisión satisfactoria que nos permita seguir la evolución de refrigerantes orgánicos irradiados, análogos a los que se presentarán en la operación normal del reactor DON. En el proceso de irradiación de refrigerantes orgánicos polifenílicos, se forman por piro y radiolisis compuestos de punto de ebullición elevado, cuyas propiedades físicas y químico-físicas no son constantes. Destacan, entre las más significativas, las variaciones de masa molecular. Interesa, por consiguiente, conocer la masa molecular media de los residuos poliméricos, así como la de las diversas fracciones en que están contenidos, e incluso la de todo el refrigerante considerado en conjunto.

La crioscopía de disoluciones bencénicas aparece descrita, como método de trabajo, en las publicaciones de Atomic International (1), (2). La precisión alcanzada en las determinaciones de masa molecular es del orden de $\frac{1}{4}$ por ciento. Ahora bien, siendo el método crioscópico uno de los más precisos para determinar masas moleculares de sustancias disueltas, es evidente que debe obtenerse mejor precisión que la indicada. Un estudio crítico de la técnica experimental utilizada llevó a la conclusión de que las principales causas de error son las siguientes: (a) error de concentración, determinada a priori, dependiente de la cantidad de fase sólida que

* División de Química.

haya precipitado; (b) error en la temperatura de equilibrio, debido a un grado excesivo de subenfriamiento; (c) error de composición, tratándose de mezclas, por falta de homogeneidad de las muestras ensayadas, procedentes todas de una muestra representativa en estado sólido.

Las anteriores dificultades han sido resueltas, en mayor o menor grado, por los llamados "métodos de equilibrio", alguno de los cuales (3), (4) pueden conceptuarse como de alta precisión. Ya se comprende que esto lleva consigo la necesidad de aumentar mucho la complejidad del dispositivo experimental, en oposición a la finalidad propuesta, que no es otra que el desarrollo de un método de trabajo lo más sencillo posible, dentro de un orden de precisión razonable, habida cuenta que será necesario examinar un gran número de muestras y que los análisis habrán de ser realizados, en buena parte, por personal auxiliar. Por ello y tras una revisión sistemática de la bibliografía del tema, se adoptó para este trabajo el siguiente criterio: tomar de los métodos de equilibrio todos aquellos refinamientos que puedan ser aplicados al método de Beckmann, pero conservando de éste su simplicidad fundamental.

MODIFICACIONES INTRODUCIDAS EN EL METODO DE BECKMANN

Para la realización del método de Beckmann, se han seguido, en general, las recomendaciones de Findlay (5). Se describen brevemente a continuación las modificaciones introducidas, de acuerdo con el criterio adoptado.

Con el fin de evitar diferencias de composición entre las sucesivas muestras de ensayo de una misma serie, éstas no se introducen nunca en forma sólida. En lugar de esto, se toma la muestra representativa y se disuelve completamente en benceno. De esta disolución original, que se prepara lo más concentrada posible, se toman cantidades apropiadas y se introducen sucesivamente en el crioscopio (que inicialmente contiene benceno puro) mediante una pipeta. Por esta razón, al vaso crioscópico propiamente dicho se le suprime el tubo lateral para introducción de muestras, que no se utiliza, y se practica en cambio una perforación adicional en el tapón que soporta el termómetro, que permita el paso de una pipeta fina.

Para evitar errores de concentración, la medida de ésta no se realiza a priori, sino después de medir la temperatura de equilibrio en el punto de congelación. Se extrae con una pipeta una muestra de la disolución en equilibrio y se analiza. El análisis se realiza cómodamente utilizando un refractómetro, cuya escala se ha calibrado previamente con patrones preparados a partir de la disolución original.

La tercera modificación se refiere al control del grado de subenfriamiento. Como se sabe, el equilibrio térmico entre líquidos y fases sólidas se alcanza con relativa lentitud, de suerte que, si existe entre ambas fases una diferencia de temperatura considerable, puede obtenerse -tras la precipitación del disolvente- una temperatura máxima aparentemente constante, que no es nece-

sariamente la verdadera temperatura de equilibrio. Pues bien, se consigue mantener constante y mínimo el grado de subenfriamiento (inferior a $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) sembrando cristales de disolvente puro en el momento que la disolución alcanza las proximidades del punto de congelación. Esto exige conocer dicha temperatura a menos de $0,03\text{ }^{\circ}\text{C}$, para lo cual se realiza antes de cada medida un ensayo previo, sin preocuparse del subenfriamiento. Si se siembran cristales de benceno a cada intervalo de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a partir de la medida anterior, esta determinación previa del punto de congelación no suele diferir de la verdadera en más de $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Operando en estas condiciones, la precipitación del disolvente se produce cuando el subenfriamiento alcanza un valor comprendido entre $0,05$ y $0,08\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de este momento, la columna termométrica comienza a ascender, estabilizándose al cabo de unos 2 minutos y permaneciendo estacionaria durante un intervalo de 3 a 4 minutos.

RESULTADOS

Se determinó, en primer lugar, la constante crioscópica del benceno que había de utilizarse posteriormente en todas las experiencias. Se trataba de un producto "Merck" p. a., que se empleó directamente sin previa purificación. Como sustancia referencial, se utilizó naftaleno BDH, "Organic Analytical Standard". Se ha representado la curva de calibrado del refractómetro en la Fig. 1. Los resultados se resumen en la Tabla I.

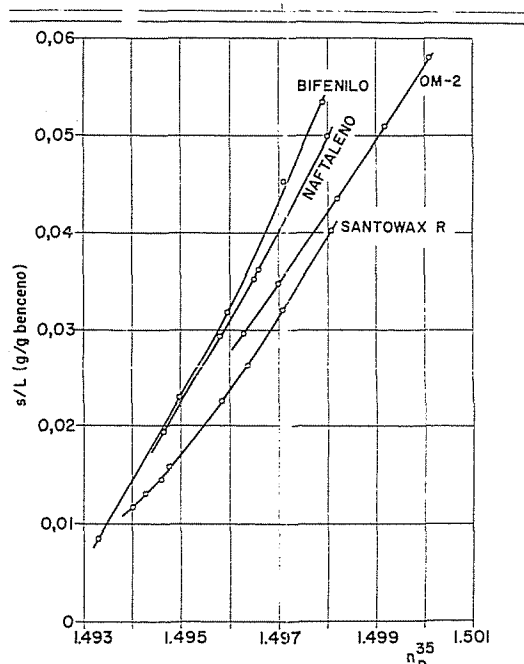


Figura 1.

Curvas de calibrado del refractómetro

T A B L A I

Constante crioscópica de una muestra de benceno "Merck" p. a.

Substancia referencial: naftaleno (M = 128,16)

Núm.	n_D^{35}	(s/L) x 10 ² (g soluto/g disolvente)	ΔT (°C)	K (°C/molal)
1	1,4950	2,24 \pm 0,03	0,860	4,92 \pm 0,06
2	1,4956	2,76 \pm 0,06	1,056	4,90 \pm 0,11
3	1,4961	3,20 \pm 0,04	1,302	5,21 \pm 0,07
4	1,4969	3,91 \pm 0,03	1,520	4,98 \pm 0,04
5	1,4980	4,99 \pm 0,05	1,940	4,98 \pm 0,05
				5,00 \pm 0,06 (c.int.)
				\pm 0,03 (c.ext.)

El valor hallado parece muy razonable, puesto que no se trata de un producto de absoluta pureza. Es inferior en un 1,5 por ciento al valor determinado por Batson y Kraus (3), utilizando un método de equilibrio sobre muestras de benceno purísimo.

La segunda prueba de precisión del método consistió en la determinación de la masa molecular de un polifenilo puro. Se eligió el bifenilo, por disponer de una muestra muy pura, que había sido preparada para las medidas de densidad de este compuesto (6). Como puede verse en la Tabla II, el resultado obtenido es totalmente satisfactorio, aun considerando que la extrema concordancia con el valor teórico puede ser casual.

La determinación de la masa molecular media de la mezcla comercial OM-2 (Progil) constituye un ensayo del mayor interés, por tratarse de un refrigerante potencial del reactor DON. Según especificaciones de origen, la composición de esta mezcla es la siguiente:

Bifenilo	< 1%	p-Terfenilo	3-5%
O-Terfenilo	14-16%	Polimeros	< 1%
m-Terfenilo	79-81%		

T A B L A II

Masas moleculares medias de diversos refrigerantes organicos

$$K = (5,00 \pm 0,05) \text{ } ^\circ\text{C/molal}$$

Refrigerante	n_D^{35}	(s/L) x 10 ² (g soluto/g disolvente)	ΔT ($^\circ\text{C}$)	\bar{M}
Bifenilo ($M_{\text{teor}}=154,2$)	1,4939 ₅	1,39 \pm 0,02	0,443	156,9 \pm 3,5
	1,4948	2,11 \pm 0,04	0,669	157,7 \pm 3,5
	1,4954	2,64 \pm 0,03	0,878	150,3 \pm 2,4
	1,4959	3,13 \pm 0,04	1,006	155,6 \pm 2,6
	1,4960	3,22 \pm 0,04	1,037	155,3 \pm 2,7
				155,2 \pm 1,3 (c. int.)
				154,5 \pm 1,3 (c. ext.)
Progil OM-2 ($\bar{M}_{\text{teor}} \approx 230$)	1,4960	2,75 \pm 0,02	0,594	231 \pm 3,3
	1,4980 ₅	4,23 \pm 0,04	0,927	228 \pm 3,3
	1,4999 ₅	5,65 \pm 0,04	1,205	234 \pm 3,0
	1,5014 ₅	6,80 \pm 0,05	1,450	234 \pm 3,0
				232 \pm 1,4 (c. int.)
				\pm 1,6 (c. ext.)
Santowax ($\bar{M}_{\text{teor}} \approx 230$)	1,4947 ₅	1,54 \pm 0,02	0,326	236 \pm 5,3
	1,4958	2,22 \pm 0,02	0,484	229 \pm 3,6
	1,4960	2,38 \pm 0,02	0,518	230 \pm 3,5
	1,4970 ₅	3,20 \pm 0,03	0,705	227 \pm 3,4
				230 \pm 1,9 (c. int.)
				230 \pm 1,9 (c. ext.)

A esta composición corresponde una masa molecular media del orden de 230, en buen acuerdo con el resultado experimental.

Se determinó, finalmente, la masa molecular media de la mezcla industrial "Santowax R", de Monsanto, otro potencial refrigerante del reactor DON. No se conocen especificaciones de origen. Se operó con una muestra representativa tomada de un lote comercial, la misma con la que se efectuaron medidas de densidad (7).

DISCUSION

Los resultados expuestos en las páginas precedentes prueban que la técnica crioscópica propuesta es aplicable, con seguridad, a la determinación de masas moleculares medias de mezclas de polifenilos disueltas en benceno. Si se adopta el valor $\bar{M} = 230$ como el más representativo de las mezclas comerciales OM-2 y Santowax R, de acuerdo con su composición, la desviación media global de 13 determinaciones de masa molecular, con respecto a los valores teóricos, resulta ser de 0,58 por ciento. Por otra parte, la media general de las desviaciones standard (consistencia externa) de las 18 determinaciones crioscópicas realizadas es del orden de 0,75 por ciento.

Existe, sin embargo, una grave limitación: la pequeña solubilidad en benceno de ciertos componentes de los residuos poliméricos. Será, pues, necesario extender el método crioscópico a otros disolventes que no presenten esta dificultad. En particular, muestra buenas características de solubilidad el éter difenílico (p.f. 27 °C), cuyo estudio será abordado inmediatamente. Otra limitación del método viene impuesta por el instrumento con que se analizan las disoluciones. El refractómetro de Abbe empleado en las medidas es de manejo sencillo y cómodo, pero presenta la desventaja de su escasa sensibilidad. Ciertamente que, como contrapartida, las medidas de índice de refracción se reproducen muy bien (si el instrumento está bien termostatado) y pueden repetirse cuantas veces se quiera. De todos modos, es evidente que el método ganaría mucho si se pudiera disponer de un refractómetro Pulfrich, que permite una precisión de 2 partes de 10^5 .

Se indica someramente, para terminar, el procedimiento seguido para el cálculo de errores. En la medida de temperatura de equilibrio, se ha estimado $\pm 0,002$ °C. El error que figura en la concentración (s/L) es el que se deduce de la curva de calibrado como consecuencia de la imprecisión de n_D , adoptando para esta última la desviación media de cada serie de lecturas. A este error se superpone el error sistemático (corregido arbitrariamente por un factor comprendido entre 1,25 y 1,50, según los casos) que se comete al construir la propia curva de calibrado. Conviene hacer notar que la 5ª cifra decimal en los valores de índice de refracción carece de sentido físico; es el resultado de promediar series de medidas muy concordantes entre sí.

El error final en el valor de la masa molecular se calcula por los métodos usuales de propagación de errores (8). Como índice de precisión del valor medio se ha tomado la desviación standard, calculada por consistencia interna y por consistencia externa. Ambos valores son, en general, coincidentes, lo cual constituye una buena indicación de que las medidas no están afectadas de errores sistemáticos serios.

R E F E R E N C I A S

1. R. T. Keen, NAA-SR-Memo-3903, p. 5 (1959).
2. R. T. Keen et al., "Methods for Analysis of Polyphenyl Reactor Coolants", NAA-SR-4356, p. 35 (1961).
3. F. M. Batson y C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 56, 2017 (1934).
4. H. M. Chadwell y F. W. Politi, J. Am. Chem. Soc. 60, 1291 (1938).
5. A. Findlay, "Practical Physical Chemistry", 7ª ed., Longmans, New York, 1941, pp. 125-136.
6. M. Carreira, Resultados no publicados.
7. A. G. Worthing y J. Geffner, "Treatment of Experimental Data", John Wiley & Sons, New York, 1955.

J. E. N. 151-DQ/I 52

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid.

"Determinación de masas moleculares medias en refrigerantes nucleares orgánicos. I. - Crioscopia de disoluciones bencénicas"

CARREIRA, M. (1965); 8 pp. 1 fig.; 2 tabs., 7 refs.

Como método de trabajo para determinar las variaciones de masa molecular que tienen lugar en el irradiación (descomposición piro-radiolítica) de refrigerantes nucleares polifenílicos, se ha desarrollado una técnica crioscópica en la que se asocia la simplicidad fundamental del método de Beckmann con ciertos refinamientos tomados de los métodos de equilibrio. Se han realizado 18 determinaciones sobre muestras de naftaleno, bifenilo y las mezclas comerciales OM-2 (Progil) y Santowax-R (Monsanto). La desviación media, con respecto a los valores teóricos, es del 0,6 por ciento. La desviación standard media (consistencia externa) es del 0,75 por ciento.

J. E. N. 151-DQ/I 52

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid.

"Determinación de masas moleculares medias en refrigerantes nucleares orgánicos. I. - Crioscopia de disoluciones bencénicas"

CARREIRA, M. (1965) 8 pp. 1 fig. 2 tabs. 7 refs.

Como método de trabajo para determinar las variaciones de masa molecular que tienen lugar en el irradiación (descomposición piro-radiolítica) de refrigerantes nucleares polifenílicos, se ha desarrollado una técnica crioscópica en la que se asocia la simplicidad fundamental del método de Beckmann con ciertos refinamientos tomados de los métodos de equilibrio. Se han realizado 18 determinaciones sobre muestras de naftaleno, bifenilo y las mezclas comerciales OM-2 (Progil) y Santowax-R (Monsanto). La desviación media, con respecto a los valores teóricos, es del 0,6 por ciento. La desviación standard media (consistencia externa) es del 0,75 por ciento.

J. E. N. 151-DQ/I 52

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid.

"Determinación de masas moleculares medias en refrigerantes nucleares orgánicos. I. - Crioscopia de disoluciones bencénicas"

CARREIRA, M. (1965) 8 pp. 1 fig.; 2 tabs. 7 refs.

Como método de trabajo para determinar las variaciones de masa molecular que tienen lugar en el irradiación (descomposición piro-radiolítica) de refrigerantes nucleares polifenílicos, se ha desarrollado una técnica crioscópica en la que se asocia la simplicidad fundamental del método de Beckmann con ciertos refinamientos tomados de los métodos de equilibrio. Se han realizado 18 determinaciones sobre muestras de naftaleno, bifenilo y las mezclas comerciales OM-2 (Progil) y Santowax-R (Monsanto). La desviación media, con respecto a los valores teóricos, es del 0,6 por ciento. La desviación standard media (consistencia externa) es del 0,75 por ciento.

J. E. N. 151-DQ/I 52

Junta de Energía Nuclear, División de Química, Madrid.

"Determinación de masas moleculares medias en refrigerantes nucleares orgánicos. I. - Crioscopia de disoluciones bencénicas"

CARREIRA, M. (1965) 8 pp. 1 fig. 2 tabs. 7 refs.

Como método de trabajo para determinar las variaciones de masa molecular que tienen lugar en el irradiación (descomposición piro-radiolítica) de refrigerantes nucleares polifenílicos, se ha desarrollado una técnica crioscópica en la que se asocia la simplicidad fundamental del método de Beckmann con ciertos refinamientos tomados de los métodos de equilibrio. Se han realizado 18 determinaciones sobre muestras de naftaleno, bifenilo y las mezclas comerciales OM-2 (Progil) y Santowax-R (Monsanto). La desviación media, con respecto a los valores teóricos, es del 0,6 por ciento. La desviación standard media (consistencia externa) es del 0,75 por ciento.

