

Determinación de masas moleculares medias en
refrigerantes nucleares orgánicos.
III. - Crioscopía diferencial con termómetro
termoeléctrico

por

Becerro, E. y Carreira, M.

Este trabajo ha sido publicado en Anales Fis. y Quím.,
65 B, 283 (1968).

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

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a
este mismo Servicio.

Las publicaciones señaladas con la signatura /I per-
tencen 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 analíti-
cos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su publicación en
el mes de Abril de 1968.

Registro nº M-15193-1968

I N D I C E

	Págs.
INTRODUCCION	1
METODO CRIOSCOPICO DIFERENCIAL	2
RESULTADOS Y DISCUSION	4
REFERENCIAS	7



DETERMINACION DE MASAS MOLECULARES MEDIAS EN
REFRIGERANTES NUCLEARES ORGANICOS

III. - Crioscopía diferencial con termómetro termoeléctrico

Por

BECERRO, E. Y CARREIRA, M.[✉]

INTRODUCCIÓN

Al iniciarse un estudio sobre la distribución de masas moleculares en el refrigerante irradiado del Organic Moderated Reactor Experiment (OMRE), se planteó el problema de realizar determinaciones de masa molecular sobre cantidades de muestra muy pequeñas (20-50 mg), lo que obliga a operar -método crioscópico- con disoluciones en éter difenílico del orden de 10^{-2} molal, es decir, medir descensos crioscópicos inferiores a $0,08^{\circ}\text{C}$. Aparte de esta necesidad inmediata, el problema tiene carácter general, pues aunque se disponga de cantidades de muestra suficientes para aplicar el método crioscópico en su forma normal, las limitaciones de solubilidad de los polímeros de masa molecular alta obligan a trabajar de todos modos con disoluciones muy diluídas. En estas condiciones, la aplicación del método establecido por uno de nosotros (1) podría conducir a errores considerables.

Tratando de solventar esta dificultad mediante el empleo de patrones internos convenientemente intercalados, se comprobó que la crioscopía de disoluciones muy diluídas de polifenilos en éter difenílico presentaba una dificultad adicional: el comportamiento aparentemente caprichoso de este disolvente, con oscilaciones arbitrarias en el punto de congelación de $0,01-0,02^{\circ}\text{C}$ que falseaban por completo los resultados (2). Estas anomalías podían atribuirse, en principio, a uno o más de los siguientes factores:

[✉] Dirección de Química

(a) comportamiento irregular del propio termómetro; (b) formación irregular de cristales mixtos; (c) influencia del aire y de la humedad ambiente sobre el éter difenílico. Una investigación preliminar permitió poner en claro el origen de las irregularidades observadas, llegándose a la conclusión de que éstas eran imputables a la presencia de pequeñas cantidades de agua disueltas en el éter difenílico.

El desarrollo de un método crioscópico diferencial, de tipo comparativo, que utiliza un termómetro termoeléctrico (haz de termopares asociados en serie) de gran sensibilidad, juntamente con el empleo de un desecante energético (perclorato de magnesio anhidro) cuya insolubilidad en éter difenílico hemos comprobado, ha permitido resolver satisfactoriamente las dificultades arriba apuntadas. En consecuencia, resulta factible la determinación crioscópica de masas moleculares medias de mezclas polifenílicas, aún en disoluciones muy diluídas, con una imprecisión que no llega a ± 2 por ciento.

METODO CRIOSCOPICO DIFERENCIAL

El método propuesto se basa en la comparación directa de la disolución problema con una disolución patrón, cuya concentración se hace variar a voluntad. La comparación se realiza por medio de un termómetro termoeléctrico, que permite apreciar diferencias de temperatura del orden de 10^{-4} °C e incluso inferiores, según la precisión del potenciómetro de que se disponga. En cada caso, pues, se mide directamente la diferencia entre los puntos de congelación de la disolución problema y de la disolución de referencia. Al ir incrementando la concentración de esta última, la respuesta del termómetro (diferencia de potencial) va disminuyendo gradualmente, pasaría por cero si ambas concentraciones fuesen idénticas, para cambiar luego de signo. Dicho de otro modo, se obtiene una verdadera curva de valoración crioscópica, de la forma:

$$\Delta V = A - Bc \quad [1]$$

siendo c la concentración (variable) de la disolución referencial. Las constantes A y B se expresan teóricamente por

$$A = \alpha K c_x \quad \text{y} \quad B = \alpha K \quad [2]$$

siendo c_x la concentración (constante) de la disolución desconocida, α (mV/°C) la constante de calibrado del termómetro termoeléctrico y K (°C/molal) la constante crioscópica del disolvente. El punto de equivalencia es justamente el punto de corte de la curva de valoración con el eje de abscisas.

Las ventajas de este método diferencial son evidentes. En primer lugar, permite trabajar con disoluciones muy diluídas, dada la gran sensibilidad y reproducibilidad del termómetro termoeléctrico. En segundo lugar, la determinación de masas moleculares no exige conocer la constante crioscópica del disolvente, cuya imprecisión en el caso del éter difenílico es bastante acusada.

Por último, en una serie de determinaciones, debe obtenerse siempre un haz de rectas paralelas, de modo que si una de las curvas de valoración no es recta o no es sensiblemente paralela a todas las demás, ello indicaría que la muestra ensayada no se comporta normalmente en disolución. Este podría servir, a falta de otro mejor, como criterio de idealidad.

El dispositivo experimental ha sido representado esquemáticamente en la Fig. 1. Los crióscopos son similares a los descritos en el trabajo anterior (1) y dimensionados de acuerdo con los mismos criterios. La única

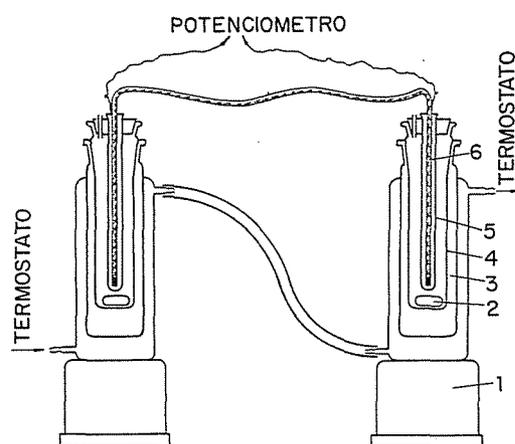


Fig. 1

diferencia es que todos los vasos tienen fondo plano para facilitar la agitación magnética. La concentración de la disolución referencial puede variarse in situ y determinarse por medida de una propiedad física adecuada (por ejemplo, el índice de refracción), o bien puede operarse con varias disoluciones patrón preparadas directamente por pesada. Este último procedimiento es el que hemos seguido en el presente trabajo, y, por ello, el vaso central no está soldado al resto del crióscopo, sino que se acopla mediante un cono esmerilado. La diferencia entre operar con concentraciones iniciales, obtenidas por pesada directa, o con concentraciones en equilibrio no es otra que la introducción de un error sistemático, el cual, una vez fijadas las condiciones del experimento, sólo es función de la concentración. Si la comparación crioscópica se realiza entre dos disoluciones de concentraciones similares, este error sistemático será en ambas de la misma cuantía y se compensará totalmente.

Se investigó de forma sistemática la temperatura óptima del agua de refrigeración (termostato a $\pm 0,1$ °C). Esta temperatura representa un compromiso entre rapidez de realización de la medida, favorecida por temperaturas bajas, y precisión de la misma, que hace obligada la exclusión de subenfriamientos grandes. Las curvas de enfriamiento observadas en el intervalo 18-27 °C presentan un "plateau" más o menos amplio, cuyo valor mues

tra un comportamiento asintótico en función de la temperatura de refrigeración, si bien las diferencias resultan despreciables a partir de 24,5 °C. Se eligió, pues el intervalo 24,5-25 °C como temperatura de refrigeración, suficiente para que las medidas procedan con bastante rapidez.

RESULTADOS Y DISCUSION

Todas las medidas que figuran en este trabajo fueron realizadas con un termómetro termoelectrico hierro-constantán de 22 soldaduras. Se conservó el recubrimiento original (plástico) de los hilos y se aislaron las soldaduras al descubierto mediante un barniz de laca. La respuesta del termómetro, una vez iniciada la precipitación de cristales de disolvente puro en ambos vasos, se midió siempre potenciométricamente, bien con un potenciómetro registrador o bien con un instrumento portátil cuya sensibilidad es de $\pm 5 \mu\text{V}$. La calibración del haz de pares termoelectricos -innecesaria para las determinaciones rutinarias de masas moleculares- se llevó a cabo operando con dos termostatos (regulación de temperatura a $\pm 0,01$ °C) y dos termómetros Beckmann de escala contrastada. Un ajuste por mínimos cuadrados de las 8 series de medidas realizadas, en el intervalo 27-28 °C, condujo al valor: $\Delta V / \Delta T = 131,1 \pm 2,2$ divisiones/°C. También se calibró la escala del registrador utilizando una fuente variable de potencial, obteniéndose como resultado $110,0 \pm 0,4$ divisiones/mV, en buen acuerdo con el valor nominal del instrumento (112 divisiones/mV).

El éter difenílico utilizado como disolvente era un producto p. a. (Schuchard) que se sometió a doble cristalización fraccionada, seguida de una destilación a presión reducida y secado con perclorato de magnesio anhidro (anhidrona). Confirmada experimentalmente la insolubilidad de este desecante en éter difenílico, la presencia de unos cristales de anhidrona en los vasos crioscópicos lograba estabilizar perfectamente las disoluciones frente a la humedad ambiental durante la realización de las medidas, que de este modo pudieron repetirse para confirmación cuantas veces se consideró oportuno.

Las determinaciones de masa molecular (de las que sólo se han representado dos series en la Fig. 2) se llevaron a cabo sobre muestras de tres polifenilos puros (bifenilo, m-terfenilo y 1,3,5 trifenilbenceno, todos ellos de la casa Light), dos productos industriales (Santowax OMP y Progil OM2, ambos con un contenido de bifenilo y polímeros inferior al 1 por ciento) posibles refrigerantes del reactor DON y dos mezclas polifenílicas artificiales. Estas últimas se prepararon pesando los componentes en un tubo de ensayo, fundiendo la mezcla en baño de aceite y homogeneizando luego en mortero de ágata durante 1 hora. Como patrones se utilizaron muestras muy puras de fenantreno y azobenceno. Hubiéramos deseado confirmar la precisión del método con productos de alta masa molecular, del orden de 600 o más, pero nos resultó imposible conseguir patrones de suficiente garantía. Todos los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

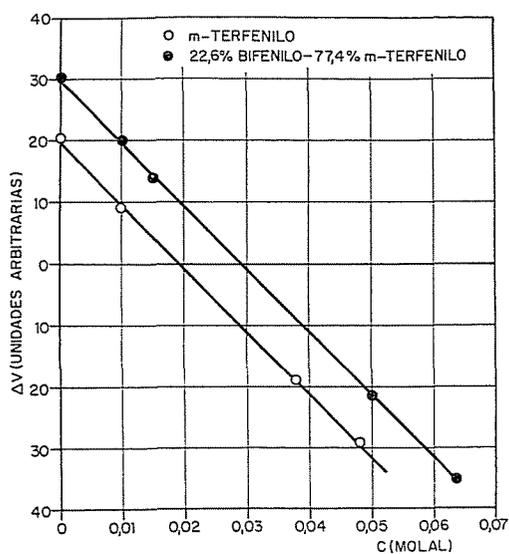


Fig. 2

TABLA 1. - Determinaciones de masa molecular sobre polifenilos puros y mezclas polifenilicas

Muestra		t_r	$c_x \cdot 10^2$	M_{teor}	M_{obs}	Desviación %
Bifenilo	Fenantreno	24,5	1,857	154,2	$155,2 \pm 1,4^{\boxtimes}$	$\pm 0,6$
Meta-terfenilo	"	24,5	1,926	230,3	$229,5 \pm 3,2$	- 0,3
22,60% bifenilo 77,40% m-terfenilo	"	25,0	2,928	207,3	$210,7 \pm 1,3$	$\pm 1,6$
Santowax OMP	"	24,5	3,060	230	$229,6 \pm 1,7$	- 0,2
Progil OM2	Azobenceno	25,0	1,985	230	$229,8 \pm 3,8$	- 0,1
83,51% m-terfenilo 16,49% 1,3,5 tri-fenilbenceno.	Fenantreno	25,0	3,015	240	$243,7 \pm 0,8$	$\pm 1,5$
1,3,5 trifenilbenceno	"	24,5	1,927	306,4	$301,8 \pm 3,4$	- 1,5

\boxtimes Desviación standard en el ajuste por mínimos cuadrados.

Aunque la extremada concordancia con los valores teóricos de algunos de los resultados obtenidos es evidentemente fortuítá, en ningún caso la imprecisión individual ha llegado al 2 por ciento, conclusión bastante satisfactoria tratándose de disoluciones diluídas.

Indicaremos por último (dada la imposibilidad de representar gráficamente todas las series realizadas) que algunas de las rectas experimentales muestran ligeras desviaciones respecto al paralelismo global, no obstante lo cual los valores hallados para la masa molecular son correctos. Esto viene a confirmar la ventaja indicada al principio de que la determinación era independiente de la constante crioscópica, cuyo valor define teóricamente la pendiente de la recta. Utilizando los parámetros (B) calculados por mínimos cuadrados, juntamente con la constante de calibrado del termómetro ($\alpha = 131,1 \pm 2,2$ divisiones/ $^{\circ}\text{C}$), se han calculado los valores de la constante crioscópica del éter difenílico que figuran en la Tabla 2.

TABLA 2. - Constante crioscópica del éter difenílico.

Serie núm.	$B \times 10^{-3}$ (div. /molal)	K ($^{\circ}\text{C}$ /molal)
1	1,082 \pm 0,009	8,2 \pm 0,2
2	1,034 \pm 0,012	7,9 \pm 0,2
3	1,035 \pm 0,006	7,9 \pm 0,1
4	1,015 \pm 0,007	7,7 \pm 0,1
5	1,038 \pm 0,014	7,9 \pm 0,2
6	0,989 \pm 0,004	7,5 \pm 0,1
7	1,102 \pm 0,011	8,4 \pm 0,2
Media general ponderada: K = (7,8 \pm 0,1) $^{\circ}\text{C}$ /molal		

REFERENCIAS

1. M. Carreira, Anales Real Soc. Españ. Fís. y Quím., 60 (B), 121 (1964); J.E.N. 152-DQ/I-53 (1965).
2. M. Carreira y E. Becerro, investigaciones no publicadas.



vs. c (mol/1000 g disolvente) es lineal, determinándose el punto de equivalencia analíticamente o por vía gráfica, según la precisión requerida. La comprobación experimental del método ha sido realizada sobre polifenilos puros y otras sustancias de masa molecular alta, utilizando como disolvente éter difenílico. También ha sido aplicado a los principales refrigerantes potenciales del reactor DON. Operando con disoluciones 10^{-2} molal, la precisión alcanzada ha sido, en todos los casos, no inferior a $\pm 2\%$.

vs. c (mol/1000 g disolvente) es lineal, determinándose el punto de equivalencia analíticamente o por vía gráfica, según la precisión requerida. La comprobación experimental del método ha sido realizada sobre polifenilos puros y otras sustancias de masa molecular alta, utilizando como disolvente éter difenílico. También ha sido aplicado a los principales refrigerantes potenciales del reactor DON. Operando con disoluciones 10^{-2} molal, la precisión alcanzada ha sido, en todos los casos, no inferior a $\pm 2\%$.

vs. c (mol/1000 g disolvente) es lineal, determinándose el punto de equivalencia analíticamente o por vía gráfica, según la precisión requerida. La comprobación experimental del método ha sido realizada sobre polifenilos puros y otras sustancias de masa molecular alta, utilizando como disolvente éter difenílico. También ha sido aplicado a los principales refrigerantes potenciales del reactor DON. Operando con disoluciones 10^{-2} molal, la precisión alcanzada ha sido, en todos los casos, no inferior a $\pm 2\%$.

vs. c (mol/1000 g disolvente) es lineal, determinándose el punto de equivalencia analíticamente o por vía gráfica, según la precisión requerida. La comprobación experimental del método ha sido realizada sobre polifenilos puros y otras sustancias de masa molecular alta, utilizando como disolvente éter difenílico. También ha sido aplicado a los principales refrigerantes potenciales del reactor DON. Operando con disoluciones 10^{-2} molal, la precisión alcanzada ha sido, en todos los casos, no inferior a $\pm 2\%$.

J. E. N. 197-DQ/I 67

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Determinación de masas moleculares medias en refrigerantes nucleares orgánicos". -III. Crioscopia diferencial con termómetro termoelectrico.

BECERRO, E. y CARREIRA, M. (1968) 7 pp. 2 figs. 2 refs.

Los problemas de solubilidad que plantean algunos componentes del residuo polimérico de refrigerantes polifenilicos irradiados, los cuales obligan a operar con disoluciones muy diluidas, han sido resueltos mediante una técnica crioscópica diferencial en la que se utiliza un termómetro termoelectrico ("thermel") como elemento sensible. El método se basa en la medida directa de la diferencia entre los puntos de congelación de la disolución problema y de una disolución referencial cuya concentración se hace variar a voluntad. La función $\Delta V(mV)$

J. E. N. 197-DQ/I 67

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Determinación de masas moleculares medias en refrigerantes nucleares orgánicos". -III. Crioscopia diferencial con termómetro termoelectrico.

BECERRO, E. y CARREIRA, M. (1968) 7 pp. 2 figs. 2 refs.

Los problemas de solubilidad que plantean algunos componentes del residuo polimérico de refrigerantes polifenilicos irradiados, los cuales obligan a operar con disoluciones muy diluidas, han sido resueltos mediante una técnica crioscópica diferencial en la que se utiliza un termómetro termoelectrico ("thermel") como elemento sensible. El método se basa en la medida directa de la diferencia entre los puntos de congelación de la disolución problema y de una disolución referencial cuya concentración se hace variar a voluntad. La función $\Delta V(mV)$

J. E. N. 197-DQ/I 67

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Determinación de masas moleculares medias en refrigerantes nucleares orgánicos". -III. Crioscopia diferencial con termómetro termoelectrico.

BECERRO, E. y CARREIRA, M. (1968) 7 pp. 2 figs. 2 refs.

Los problemas de solubilidad que plantean algunos componentes del residuo polimérico de refrigerantes polifenilicos irradiados, los cuales obligan a operar con disoluciones muy diluidas, han sido resueltos mediante una técnica crioscópica diferencial en la que se utiliza un termómetro termoelectrico ("thermel") como elemento sensible. El método se basa en la medida directa de la diferencia entre los puntos de congelación de la disolución problema y de una disolución referencial cuya concentración se hace variar a voluntad. La función $\Delta V(mV)$

J. E. N. 197-DQ/I 67

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Determinación de masas moleculares medias en refrigerantes nucleares orgánicos". -III. Crioscopia diferencial con termómetro termoelectrico.

BECERRO, E. y CARREIRA, M. (1968) 7 pp. 2 figs. 2 refs.

Los problemas de solubilidad que plantean algunos componentes del residuo polimérico de refrigerantes polifenilicos irradiados, los cuales obligan a operar con disoluciones muy diluidas, han sido resueltos mediante una técnica crioscópica diferencial en la que se utiliza un termómetro termoelectrico ("thermel") como elemento sensible. El método se basa en la medida directa de la diferencia entre los puntos de congelación de la disolución problema y de una disolución referencial cuya concentración se hace variar a voluntad. La función $\Delta V(mV)$

J. E. N. 197-DQ/I 67

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid
"Determination of mean molecular weights in organic reactor coolants". - III. Differential cryoscopy with thermoelectric thermometer.

BECERRO, E. y CARREIRA, M. (1968) 7 pp. 2 figs. 2 refs.

The solubility problems raised by some components of the polymeric residue of irradiated polyphenylic coolants, which make it necessary to operate with very small samples, have been solved by means of a differential cryoscopic technique using a thermoelectric thermometer (thermel) as sensitive element. The method is based on the direct measurement of the difference between the freezing points of the investigated solution and of a reference solution whose concentration may be changed at will. The change of $\Delta V(\text{mV})$ versus $c(\text{molal})$ is linear, the equivalent point being determined either analytically or

J. E. N. 197-DQ/I 67

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid
"Determination of mean molecular weights in organic reactor coolants". - III. Differential cryoscopy with thermoelectric thermometer.

BECERRO, E. y CARREIRA, M. (1968) 7 pp. 2 figs. 2 refs.

The solubility problems raised by some components of the polymeric residue of irradiated polyphenylic coolants, which make it necessary to operate with very small samples, have been solved by means of a differential cryoscopic technique using a thermoelectric thermometer (thermel) as sensitive element. The method is based on the direct measurement of the difference between the freezing points of the investigated solution and of a reference solution whose concentration may be changed at will. The change of $\Delta V(\text{mV})$ versus $c(\text{molal})$ is linear, the equivalent point being determined either analytically or

J. E. N. 197-DQ/I 67

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid
"Determination of mean molecular weights in organic reactor coolants". - III. Differential cryoscopy with thermoelectric thermometer.

BECERRO, E. y CARREIRA, M. (1968) 7 pp. 2 figs. 2 refs.

The solubility problems raised by some components of the polymeric residue of irradiated polyphenylic coolants, which make it necessary to operate with very small samples, have been solved by means of a differential cryoscopic technique using a thermoelectric thermometer (thermel) as sensitive element. The method is based on the direct measurement of the difference between the freezing points of the investigated solution and of a reference solution whose concentration may be changed at will. The change of $\Delta V(\text{mV})$ versus $c(\text{molal})$ is linear, the equivalent point being determined either analytically or

J. E. N. 197-DQ/I 67

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Determination of mean molecular weights in organic reactor coolants". - III. Differential cryoscopy with thermoelectric thermometer.

BECERRO, E. y CARREIRA, M. (1968) 7 pp. 2 figs. 2 refs.

The solubility problems raised by some components of the polymeric residue of irradiated polyphenylic coolants, which make it necessary to operate with very small samples, have been solved by means of a differential cryoscopic technique using a thermoelectric thermometer (thermel) as sensitive element. The method is based on the direct measurement of the difference between the freezing points of the investigated solution and of a reference solution whose concentration may be changed at will. The change of $\Delta V(\text{mV})$ versus $c(\text{molal})$ is linear, the equivalent point being determined either analytically or

graphically depending on the required accuracy. The method has been tested by measurements on pure polyphenyls, using diphenyl ether as solvent. It has been also applied to the main prospective coolants for the DON reactor. Working with 10^{-2} molal solutions the accuracy is better than ± 2 per cent.

graphically depending on the required accuracy. The method has been tested by measurements on pure polyphenyls, using diphenyl ether as solvent. It has been also applied to the main prospective coolants for the DON reactor. Working with 10^{-2} molal solutions the accuracy is better than ± 2 per cent.

graphically depending on the required accuracy. The method has been tested by measurements on pure polyphenyls, using diphenyl ether as solvent. It has been also applied to the main prospective coolants for the DON reactor. Working with 10^{-2} molal solutions the accuracy is better than ± 2 per cent.

graphically depending on the required accuracy. The method has been tested by measurements on pure polyphenyls, using diphenyl ether as solvent. It has been also applied to the main prospective coolants for the DON reactor. Working with 10^{-2} molal solutions the accuracy is better than ± 2 per cent.