

Purificação de Solventes Orgânicos

- Reações orgânicas e recristalizações - necessitam de solventes razoavelmente puros
- Solvente puro - pode ser adquirido, mas o custo é, em geral, alto
- Purifica-se solventes comerciais baratos - grandes volumes do solvente puro (custo elevado) são empregados;
- quantidade de impurezas presentes é inaceitável para posterior emprego em reações orgânicas e recristalizações.
- Impurezas - H₂O(mais comum nos solventes orgânicos);
- peróxidos (produto de oxidação);
- etanol (às vezes é utilizado como estabilizante), etc.
- Como - procedimentos para purificação de solventes mais comuns encontram-se disponíveis, por exemplo, no livro do Vogel (bibliografia);
- existem na literatura métodos de purificação para obtenção de solventes de graus de pureza mais elevados, direcionados para usos específicos;
- métodos: cromatografia, medidas espectroscópicas, eletroquímicas, etc.
- Procedimentos comuns envolvem uso de - lavagem com soluções específicas ou solventes;
- refluxo com reagentes específicos que eliminam impurezas.
- agentes secantes;
- destilação simples fracionada (mais empregada)
- peneiras moleculares (excelentes secantes) aluminossilicatos de cálcio e sódio, zeólitos

SOLVENTES ORGÂNICOS MAIS COMUNS (são em algum grau tóxicos e muitos deles inflamáveis)

SOLVENTE	p.e.°C	SOLVENTE	p.e.°C
Hidrocarbonetos		Éteres	
Pentano	36	Dietílico	35
Hexano	69	1,2-dimetoxietano	101
Benzeno*	80	dioxano	83
Tolueno	111		
Mistura de hidrocarbonetos		Outros	
Éter de petróleo	30-60	Ácido acético	118
Ligroína	60-90	Anidrido acético	140
Hidrocarbonetos clorados		Piridina	115
Diclorometano	40	Acetona	56
Clorofórmio*	61	Acetato de etila	77
Tetracloreto de carbono*	77	Dimetilformamida	153
Álcoois		Dimetilssulfóxido	189
Metanol	65		
etanol	77		
*Suspeitos de serem carcinogênicos			

Preparação do Éter etílico Seco Cuidados

1. O éter é altamente inflamável e extremamente volátil: é preciso eliminar qualquer chama que possa estar presente nas vizinhanças do local de trabalho. O aquecimento deve ser feito em banho-maria com aquecedor elétrico ou manta elétrica;
2. Não evaporar o éter até secagem. Quando este composto é deixado por algum tempo em contato com o ar e exposto à luz forma-se peróxido de dietila, substância altamente explosiva.
3. Ao trabalhar com sódio, eliminar qualquer resíduo do metal que não tenha sido utilizado. Para eliminação, usar álcool metílico.

Impurezas no éter comercial

principais: água e etanol;
peróxidos: éter deixado em repouso em contato com o ar e exposto à luz forma o peróxido de dietila (Et_2O_3), substância altamente explosiva.

Remoção de peróxidos do éter

peróxido pode ser removido pela adição ao éter de uma solução aquosa de sulfato ferroso, sob agitação vigorosa em funil de separação) e posterior remoção da camada aquosa

EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

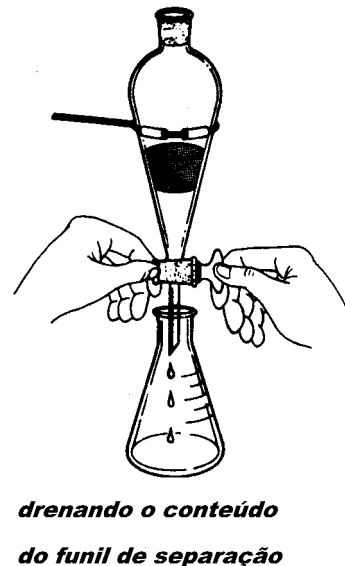
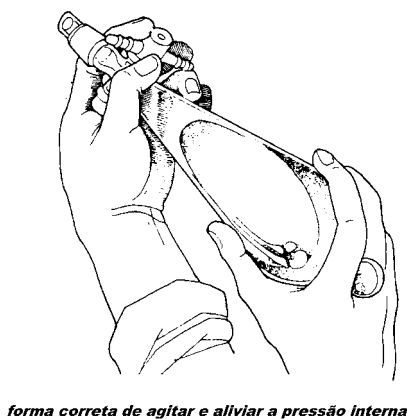
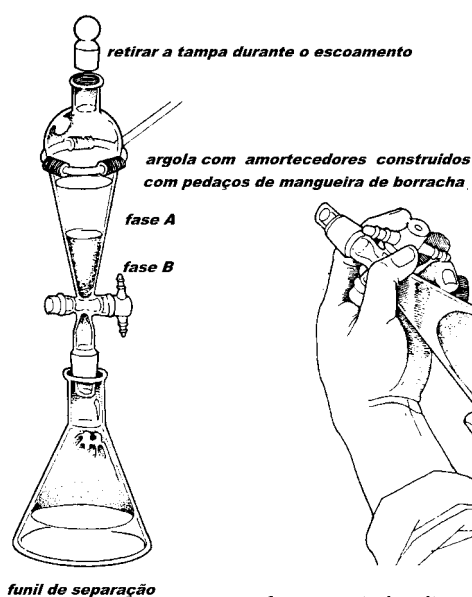
Consiste na separação de um componente de uma mistura, ou de um princípio ativo, de uma droga, por meio de um solvente. Esta operação é largamente empregada para separar um composto orgânico de soluções ou suspensões aquosas onde se encontram.

O processo de extração: **A-** O solvente 1 contém uma mistura de moléculas (brancas e pretas). Deseja-se separar as moléculas brancas por extração. Um segundo solvente (sombreado), que é imiscível com o primeiro e menos denso, é adicionado e ambos são agitados dentro do funil. **B-** Após a separação das fases, a maioria das moléculas brancas, mas nem todas, foram extraídas para o novo solvente. **C-** Com a separação das duas camadas, as moléculas brancas e pretas, foram parcialmente separadas.



EXTRAÇÃO COM SOLVENTE (2)

A extração fundamenta-se no fato de que substâncias orgânicas são em geral, solúveis em solventes orgânicos, e muito pouco solúveis na água, de modo que, ao se formar duas fases pela adição do solvente. Após agitação, a substância passa em maior parte da fase aquosa para o solvente. Uma decantação posterior e subsequente destilação do solvente permite separar a substância desejada.



SECAGEM POR AÇÃO DE AGENTES SECANTES MINERAIS

Várias substâncias químicas minerais, por ação direta, são usadas para secar líquidos orgânicos, removendo água ou solventes de suas misturas.

Para este fim o secante (desidratante) deve satisfazer algumas condições:

- não reagir com nenhum dos componentes da mistura;
- não se dissolver apreciavelmente no produto;
- não provocar, por catálise, reações do composto entre si: polimerização, condensação ou auto-oxidação, nem com os demais componentes da mistura;
- possuir capacidade de secagem rápida e efetiva;
- ser facilmente removível do solvente a ser seco;
- ser de fácil aquisição e por preço vantajoso

Cloreto de Cálcio Anidro – forma com água um sal hexahidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em temperatura inferior a 30 °C. Devido a presença de hidróxido de cálcio ou cloreto básico, como impurezas de fabricação, não deve ser usado na secagem de líquidos ácidos. Igualmente, não deve ser empregado nas secagens de alguns compostos carbonílicos, de ésteres, álcoois, fenóis, aminas e amidas, em virtude de reagir com estes compostos.

Sódio Metálico – forma com água o hidróxido (NaOH). Desidratante preferido para secar éter etílico e hidrocarbonetos. Não deve ser usado para misturas contendo grandes quantidades de água, devendo, neste caso, fazer-se uma secagem prévia com sulfato de magnésio ou cloreto de cálcio anidro. O sódio ou o seu hidróxido reage com álcoois, ácidos, ésteres, haletos de alquila, alguns compostos carbonílicos e algumas aminas e obviamente, não deve ser empregado em misturas contendo um ou mais destes compostos. Recomenda-se as precauções indicadas na literatura para o manuseio com o sódio.

AGENTES SECANTES USADOS MAIS FREQUENTEMENTE PARA SECAR SOLUÇÕES EM SOLVENTES ORGÂNICOS

Substância	capacidade	velocidade	intensidade	custo	conveniência	aplicação
Cloreto de Cálcio	<i>A</i>	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>a</i>
Sulfato de Cálcio (drierita)	<i>B</i>	<i>A+</i>	<i>A+</i>	<i>M</i>	<i>H</i>	<i>b</i>
Sulfato de Magnésio	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>M,A</i>	<i>B</i>	<i>M</i>	<i>c</i>
Peneira molecular 4°	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>A</i>		<i>A</i>	<i>c</i>
Carbonato de Potássio	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>M</i>		<i>M</i>	<i>d</i>
Sulfato de Sódio	<i>A+</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>M</i>	<i>e</i>

A: alta, M: média, B:baixa

a- combina com álcoois, fenóis, amins, aminoácidos, amidas, cetonas, alguns aldeídos e ésteres. Não deve ser usado para secar soluções contendo estes compostos a não ser que se queira remove-los também. Pode haver algum hidróxido de cálcio presente que se combinará com ácidos. O hexaidrato é instável acima de 30 °C

b- geralmente útil. O himiidrato é estável até pelo menos 100 °C

c- geralmente útil

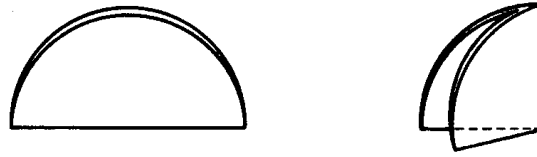
d- reage com ácidos e fenóis. Não deve ser usado para secar soluções contendo ácidos, a menos que se queira remove-los

e- geralmente útil. O decaidrato é instável acima de 32 °C

APLICABILIDADE DE VÁRIOS AGENTES SECANTES PARA SOLVENTES ORGÂNICOS PUROS

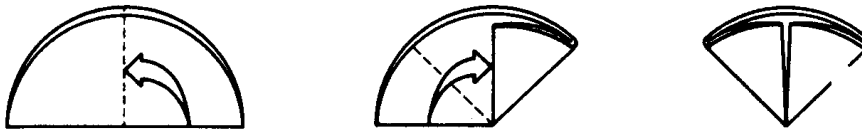
SOLVENTES	AGENTES SECANTES					
	P ₂ O ₅	NaOH/ KOH	BaO/ CaO	K ₂ CO ₃	CaCl ₂	MgSO ₄
ÁLCOOIS	-		+			
ALDEÍDOS/ CETONAS	-	-	-	+		
ALCANOS	+				+	
ALCENOS	+				+	
HALETOS DE ALQUILA	+				+	+
AMINAS	-	+	+	+	-	
HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	+				+	
HAALETOS DE ARILA	+				+	
ÉTERES	-		+		+	+
NITRILAS	+			+		+
(+) uso recomendado (-) uso proibido						

etapa 1



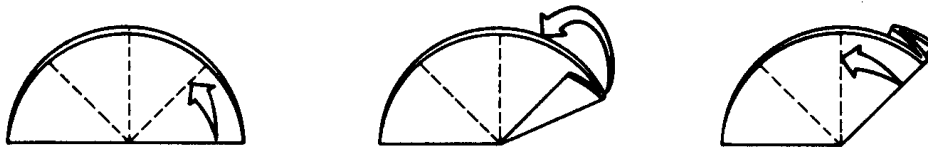
dobrar para trás

etapa 2



etapa 3

dobrar para trás

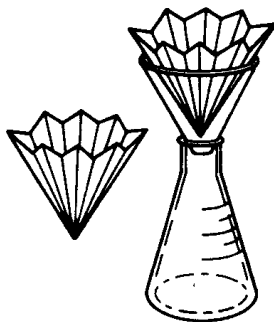


dobrar para trás

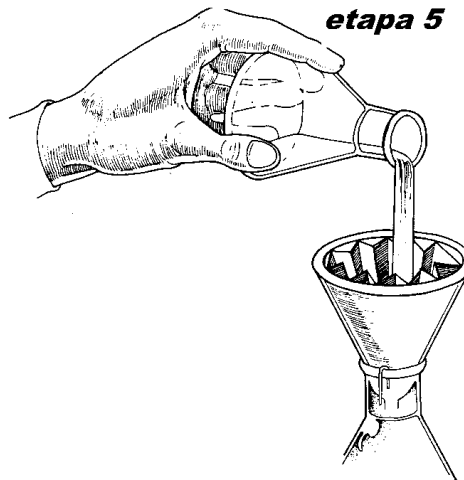
dobrar para trás



etapa 4



etapa 5



DESTILAÇÃO SIMPLES

Dados Técnicos:

- I. volume do líquido na destilação: até 2/3 da capacidade do balão;
- II. evitar superaquecimento do líquido além do seu p.e. normal;
- III. Procedimento: adicionar fragmentos de "porcelana porosa" ao líquido frio antes do início da destilação. Estas liberam pequenas quantidades de ar, promovendo assim uma ebulição regular.

1. banho de vapor ou um banho de água (banho –Maria) eletricamente aquecidos, (líquidos de p.e. < 100°C): Uma vez que muitos líquidos de baixo p.e. são "altamente inflamáveis", a presença de uma chama direta apresentará risco de incêndio

Sistemas de aquecimento éter etílico altamente inflamável e extremamente volátil
(p.e. aproximadamente 35°C)
"não pode ser destilado sobre uma chama nua,
nem nas proximidades desta"

2. banho de óleo (parafina medicinal, glicerina, óleo de semente de algodão, etc): líquidos de p.e. > 100°C

3. chama (bico de Bunsen): líquidos não-inflamáveis de baixo p.e. (T < 100°C). Evitar quando possível.

4. manta elétrica: líquidos de p.e. > 100°C

- I. frasco coletor: geralmente um erlenmeyer (béquer permite escape de vapores).
- II. Usar banho de gelo quando o líquido for muito volátil (ex.: éter etílico);
- III. coleta do destilado: a fração coletada (10%) geralmente é desprezada pois contém as impurezas mais voláteis que o produto. É chamada cabeça de destilação,
- IV. velocidade de gotejamento na destilação: 1 a 2 gotas/segundo

- V. **término da destilação: nunca deixar a destilação ir à secura; pode levar à quebra do balão e/ou formação de produtos de difícil remoção. De extremo perigo se ainda houver peróxidos presentes.**

FONTES DE AQUECIMENTO E SEU USO

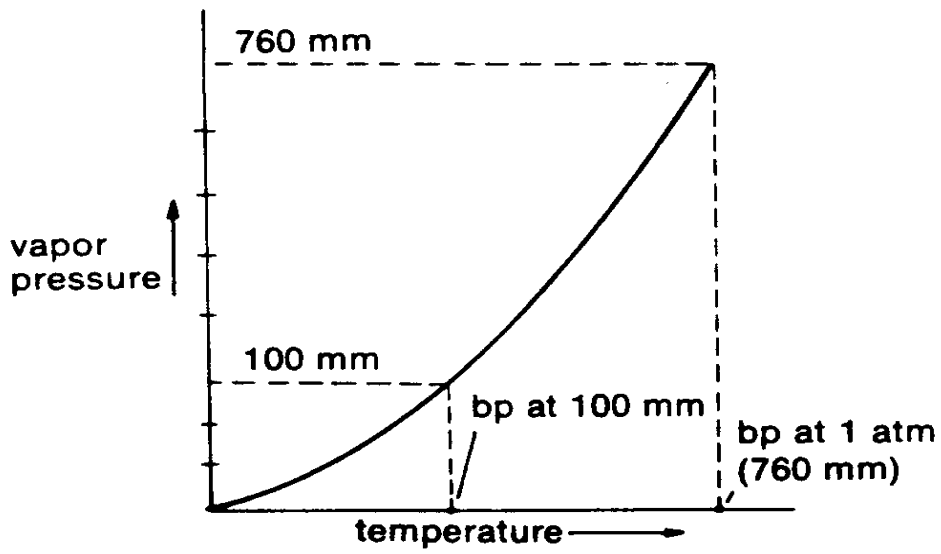
- **BICO DE GÁS:** incompatível com substâncias inflamáveis. Entre o bico e o frasco, interpõe-se uma tela de amianto, para que o aquecimento seja praticamente uniforme. O contato direto da chama pode superaquecer alguma parte do frasco o que levaria a trincá-lo ou a decompor a mistura em reação.

- BANHOS DE AQUECIMENTO:

BANHO MARIA - utilizado para líquidos de baixo ponto de ebulição. O banho de água pode ser aquecido com bico de gás ou com aquecedor elétrico, neste último caso o banho pode ser usado, para refluxar líquidos inflamáveis;

BANHO DE ÓLEO - utilizado quando é necessário aquecer acima de 95°C. Utiliza-se óleos de baixa pressão de vapor como óleos vegetais hidrogenados que não inflamam até 300°C. Parafina e outros derivados de petróleo podem ser usados porém inflamam à temperatura bem inferior à aquela.

MANTAS ELÉTRICAS: o aquecimento é obtido por uma resistência elétrica a qual se encontra envolvida por lã de vidro.



A curva pressão de vapor-temperatura para um líquido

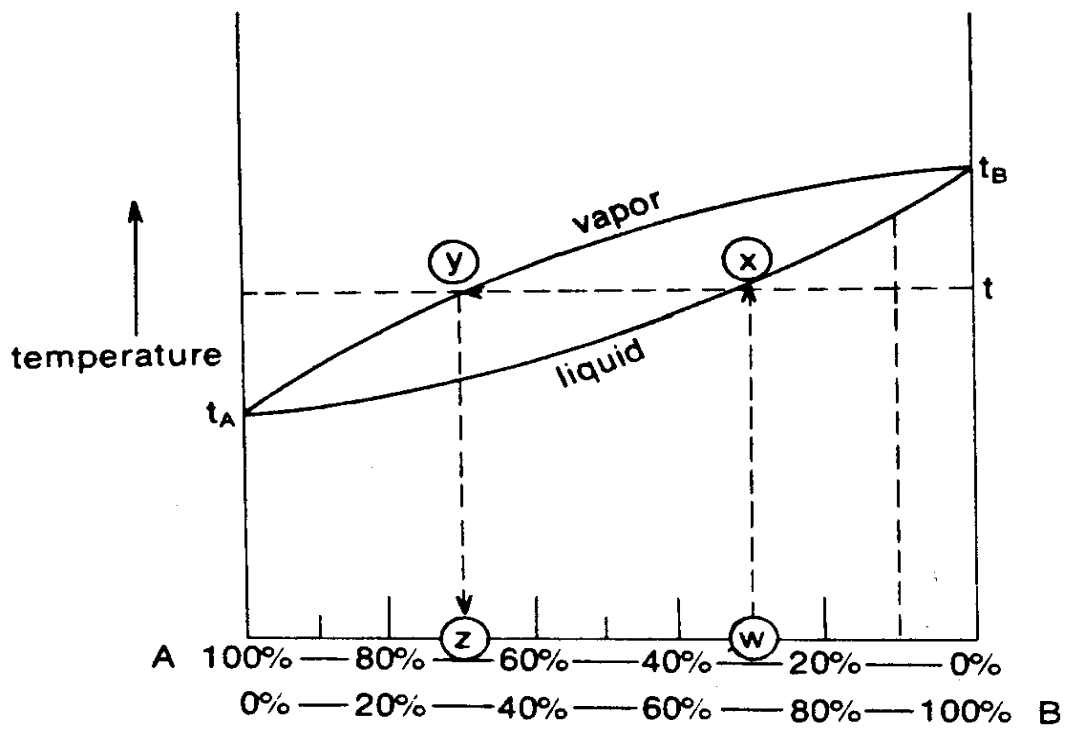


diagrama de fase para uma mistura de dois componentes

NOMÓGRAFO

O nomógrafo permite fazer uma estimativa do ponto de ebulição em função da pressão.

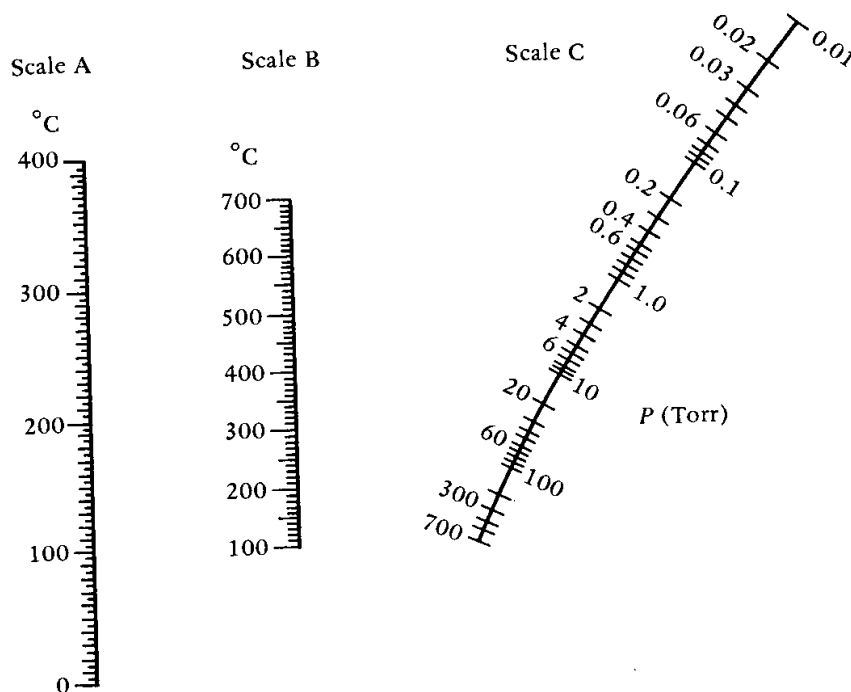
O nomógrafo relaciona o ponto de ebulição normal de uma substância (Escala B) com pontos de ebulição à pressão reduzida (escalas A e C).

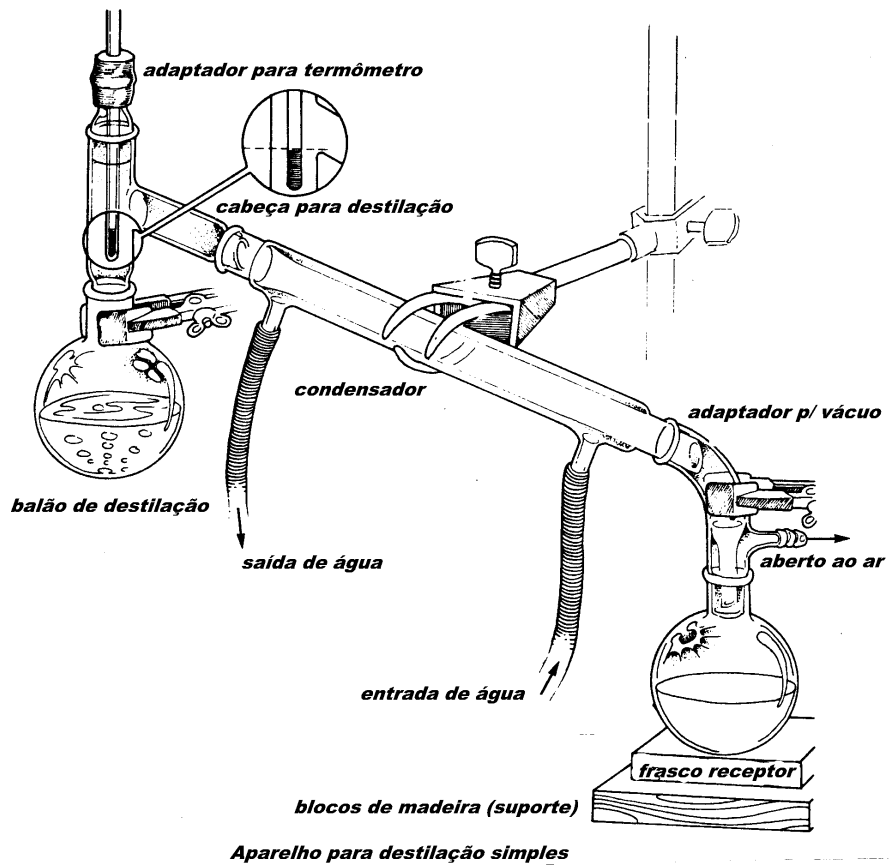
Uma linha conectando pontos nas duas escalas intersectará a terceira escala num determinado ponto.

Portanto a partir de valores de A e C, você poderá estimar B.

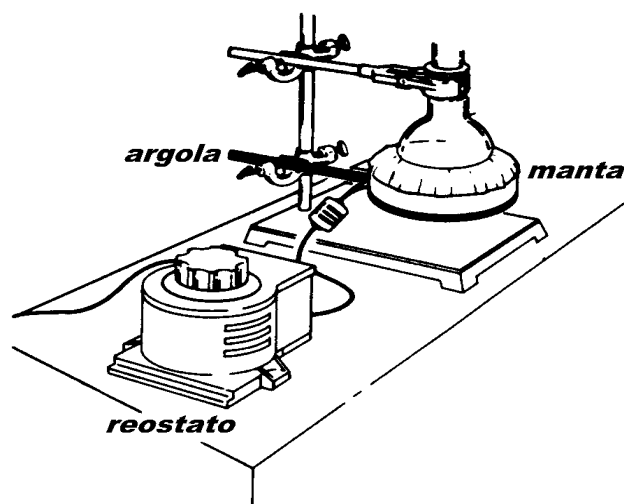
Conhecendo B (ou tendo estimado B), você poderá estimar o ponto de ebulição A' à pressão reduzida C'.

Uma régua transparente funciona bem para unir os pontos e determinar as intersecções.





Aparelho para destilação simples



CORREÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO EXPERIMENTAL:

1.,

$$\Delta T = 0,00012 (760-p).(t+273)$$

para líquidos não-associados (p.ex.: éter)

2.

$$\Delta T = 0,00010 (760-p).(t+273)$$

para líquidos associados (p.ex.: água, álcoois, ácidos, etc)

onde:

ΔT : correção, em °C a ser aplicada ao ponto de ebulição observado, t

t : temperatura de ebulição observada no laboratório;

p : pressão barométrica local;

t^{760} temperatura de ebulição a 760 mmHg (ponto de ebulição normal)

$$t^{760} = \Delta T + t$$

REAÇÕES ENVOLVIDAS

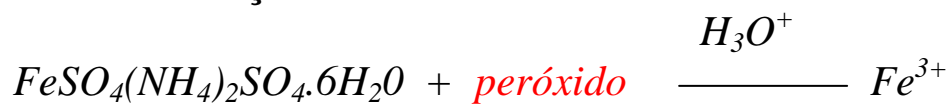
I. Formação de Peróxidos:



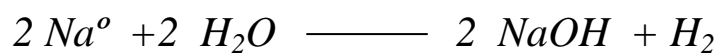
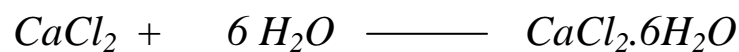
II. Identificação de Peróxidos:



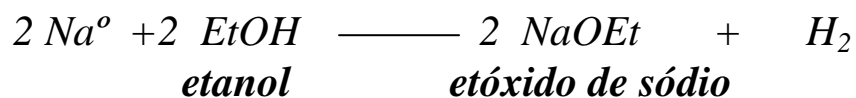
III. Eliminação de Peróxidos:



IV. Eliminação de água:



V. Eliminação de etanol:



and CO_2 . Practically insol in water. Sol in dil acids. *Incompat*: Acids, alum, ammonium salts.

Precipitated calcium carbonate, precipitated chalk, Aero-matt, Albacar, Purecal. Commercial CaCO_3 produced by chemical means. It is 98-99% pure. The byproduct process, the carbonation process, and the calcium chloride process of manuf from limestone are outlined in Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 4 (Interscience, New York, 2nd ed., 1964) pp 7-11. *Review*: Woerner in *Pigment Handbook* vol. 1, T. C. Patton, Ed. (John Wiley, New York, 1973) pp 119-128.

Prepared calcium carbonate, drop chalk, prepared chalk, whiting, English white, Paris white. Native CaCO_3 purified by elutriation.

USE: Manuf of paint, rubber, plastics, paper, dentifrices, ceramics, putty, polishes, insecticides, inks, shoe dressings; as a filler in production of adhesives, matches, pencils; crayons, linoleum, insulating compds, welding rods. In foods, cosmetics, pharmaceuticals, antibiotics; removing acidity of wines. In anal. chem for detecting and determining halogens in organic combinations; with NH_4Cl for decomposing silicates; preparing CaCl_2 soln for standardizing soap solns; for water analyses.

THERAP CAT: Antacid. Calcium supplement.

THERAP CAT (VET): Antacid, calcium supplement, anti-diarrheal agent.

1698. Calcium Chlorate. CaCl_2O_6 ; mol wt 206.98. Ca 19.36%, Cl 34.26%, O 46.38%. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$. Prepn: Wilderman, Brit. pat. 183,671 (1921); Duveau, *Bull. Soc. Chim.* 10, 374 (1943).

Dihydrate, monoclinic, hygroscopic crystals. d 2.711. mp 100° when rapidly heated. Sol in 0.6 part water; sol in alcohol. *Keep well closed.* LD_{50} orally in rats: 4.5 g/kg. *Handbook of Toxicology* vol. 1, W. S. Spector, Ed. (Saunders, Philadelphia, 1956) pp 58-59.

USE: Herbicide, insecticide, seed disinfectant.

1699. Calcium Chloride. Intergravin-orales. CaCl_2 ; mol wt 110.98. Ca 36.11%, Cl 63.89%. Forms monohydrate, tetra- and hexahydrates. Obtained as a byproduct of the ammonia-soda (Solvay) process and as a joint product from natural salt brines: Faith, Keyes & Clark's *Industrial Chemicals*, F. A. Lowenheim, M. K. Moran, Eds. (Wiley-Interscience, New York, 4th ed., 1975) pp 186-190. Acute toxicity: I. B. Syed, F. Hosain, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 22, 150 (1972).

Cubic crystals, granules or fused masses. Very hygroscopic. mp 772° . bp $>1600^\circ$; d_4^{20} 2.152. Freely sol in water (with liberation of much heat), alcohol. The commercial product is about 94-97% CaCl_2 , the chief impurity being $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *Keep well closed.* LD_{50} i.v. in mice: 42.2 mg/kg (Syed, Hosain).

Dihydrate, hygroscopic granules, flakes or powder. Apparent (bulk) density: 0.835. Freely sol in water, alcohol. Commercial grades contain 73-80% CaCl_2 . *Keep well closed.*

Hexahydrate, deliquescent trigonal crystals. mp 30° . d^{20} 1.68. Loses all H_2O at 200° . Extremely sol in water, alcohol. *Keep well closed.*

USE: The anhydrous form used as a drying and dehydrating agent for organic liquids and gases, and in desiccators. The dihydrate and hexahydrate forms are used for antifreeze and refrigerating solns, in fire extinguishers, etc. (a 40% soln freezes at -41°); to preserve wood, stone; manuf ice, glues, cements; fireproofing fabrics; automobile antifreeze mixtures; to melt ice and snow; as coagulant in rubber manuf, as size in admixture with starch paste; in concrete mixes to give quicker initial set and greater strength; freezeproofing of coal and ores; dust control on unpaved roads; sizing and finishing cotton fabrics; as brine for filling inflatable tires on tractors to increase traction.

THERAP CAT: Electrolyte replacement. Has been used as diuretic, urinary acidifier, antiallergic.

THERAP CAT (VET): May be used intravenously in hypocalcemic states such as milk fever.

1700. Calcium Chromate(VI). Calcium chrome yellow; gelbin; yellow ultramarine; C.I. 77223; C.I. Pigment Yellow 33. CaCrO_4 ; mol wt 156.07. Ca 25.68%, Cr 33.32%, O 41.01%. Prepn: Mylius, *Wrochem. Ber.* 33, 3689 (1900); Udy, U.S. pats. 2,493,789; 2,494,215 (both 1950); Dunn,

O'Brien, U.S. pats. 2,745,764/5 (both 1956 to Vanadium Corp. of America). Also occurs as hemihydrate, monohydrate, and dihydrate.

Yellow monoclinic or rhombic crystals. Sparingly sol in water; sol in dil acids; practically insol in alcohol.

USE: As a pigment, corrosion inhibitor; manuf of chromum; in oxidizing reactions; in battery depolarization.

1701. Calcium Citrate. 2-Hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid calcium salt (2:3). $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Ca}_2\text{O}_{14}$; mol wt 498.44. C 28.92%, H 2.02%, Ca 24.12%, O 44.94%. $\text{Ca}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$. Prepn from citrus fruit: Cole, U.S. pat. 2,389,766 (1945 to California Fruit Growers Exchange). *Review*: Rudy, *Pharmazie* 4, 393 (1949).

Tetrahydrate, odorless powder. Loses most of its water at 100° and all at 120° . Sol in 1050 parts cold water; somewhat more sol in hot water; insol in alcohol.

USE: In the production of citric acid and other citrates; improvement of baking properties of flour.

1702. Calcium Cyanamide. Calcium carbimide; "cyanamide"; nitrolime. CCaCN_2 ; mol wt 80.10. C 14.99%, N 50.03%, Ca 34.97%. $\text{N}\equiv\text{CN}=\text{Ca}$. Prepn: Kastens, McBurney, *Ind. Eng. Chem.* 43, 1020 (1951); Franck, Heiman, *Angew. Chem.* 44, 372 (1931); Owen, *Trans. Faraday Soc.* 57, 670 (1961); Dedman, Owen, *ibid.* 678.

Commercial grades may occur as grayish-black lumps or powder. While pure calcium cyanamide is nonvolatile and noncombustible, commercial grades may contain small amounts of calcium carbide which will produce acetylene in containers and processing vessels. Other contaminants are carbon, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , and CaCO_3 . Pure calcium cyanamide occurs as glistening, hexagonal crystals belonging to the rhombohedral system. mp $\sim 1340^\circ$; d_4^{20} 2.29. Sublimes at $1150-1200^\circ$. Heat of formn from $\text{CaC}_2 + \text{N}_2$: -69 kcal/mole (25°). Heat of fusion 1.29 cal/g. Essentially insol in water, but undergoes partial hydrolysis to the sol calcium hydrogen cyanamide, a source of cyanamide ions. A known solvent will bring about soln without decompn.

USE: As fertilizer, defoliant, herbicide, pesticide; manuf and refining of iron; manuf of calcium cyanide, melamine dicyandiamide.

THERAP CAT (VET): Has been used as an anthelmintic.

1703. Calcium Cyanamide Citrated. Citrated calcium carbimide; CCC; carbimide; Colme; Dipsan; Abstem; Temposil. Contains citric acid in two parts by weight to one part of calcium cyanamide suitably purified for drug use. Used in treatment of alcoholism. Formulations: de Gramigen, Ferguson, U.S. pat. 2,998,350 (1961 to Cyanamide and Alcoholism Res. Found., Toronto). Acts by inhibiting aldehyde dehydrogenase: J. A. Smith *et al.*, *J. Am. Med. Assoc.* 165, 2181 (1957). Effect on cardiovascular system: J. E. Peachey *et al.*, *Clin. Pharmacol. Ther.* 29, 40 (1981); liver cells: J. J. Vázquez, S. Cervera, *Lancet* 1, 361 (1980). Comparison with disulfiram, *q.v.*: M. S. Levy *et al.*, *Am. J. Psychiat.* 123, 1018 (1967). Review of drug therapy for alcoholism: E. M. Sellers *et al.*, *N. Engl. J. Med.* 305, 1255 (1981).

THERAP CAT: Alcohol deterrent.

1704. Calcium Cyanide. Cyanogas. C_2CaN_2 ; mol wt 92.11. C 26.08%, Ca 43.51%, N 30.41%. $\text{Ca}(\text{CN})_2$. Prepn: *Gmelin's Calcium* (8th ed.) 28B, 173-178, 958-960 (1955). Commercial preps contain 40-50% $\text{Ca}(\text{CN})_2$. Toxicity study: H. F. Smyth *et al.*, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 30, 47 (1969).

Rhombohedral crystals or powder; dec in moist air liberating hydrogen cyanide. *Very poisonous!* Sol in water with gradual liberation of HCN; even very weak acid (CO_2) liberates HCN; sol in alc. *Keep dry.* LD_{50} orally in rats: 100 mg/kg (Smyth).

USE: Fumigant; rodenticide; in stainless-steel manuf; leaching ores of precious metals; stabilizer for cement.

1705. Calcium Cyclamate. Cyclohexylsulfamic acid calcium salt; cyclohexanesulfamic acid calcium salt; calcium cyclohexanesulfamate; calcium cyclohexylsulfamate; cyclamate calcium; Cyclan; Sucaryl Calcium. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{CaN}_2\text{O}_8$; mol wt 396.54. C 36.35%, H 6.10%, Ca 10.11%, N 7.06%, S 24.21%, S 16.17%. $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHSO}_3^-]_2\text{Ca}^{2+}$. Prepn: Cummins, Johnson; McQuaid, U.S. pats. 2,799,700; 2,804,4

1699. Calcium Chloride. Intergravin-orales. CaCl_2 ; mol wt 110.98. Ca 36.11%, Cl 63.89%. Forms mono-, di-, tetra- and hexahydrates. Obtained as a byproduct of the ammonia-soda (Solvay) process and as a joint product from natural salt brines: Faith, Keyes & Clark's *Industrial Chemicals*, F. A. Lowenheim, M. K. Moran, Eds. (Wiley-Interscience, New York, 4th ed., 1975) pp 186-190. Acute toxicity: I. B. Syed, F. Hosain, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 22, 150 (1972).

Cubic crystals, granules or fused masses. Very hygroscopic. mp 772° . bp $> 1600^\circ$; d_4^{25} 2.152. Freely sol in water (with liberation of much heat), alcohol. The commercial product is about 94-97% CaCl_2 , the chief impurity being Ca(OH)_2 . *Keep well closed.* LD₅₀ i.v. in mice: 42.2 mg/kg (Syed, Hosain).

Dihydrate, hygroscopic granules, flakes or powder. Apparent (bulk) density: 0.835. Freely sol in water, alcohol. Commercial grades contain 73-80% CaCl_2 . *Keep well closed.*

Hexahydrate, deliquesce trigonal crystals. mp 30° . d_4^{17} 1.68. Loses all H_2O at 200° . Extremely sol in water, alcohol. *Keep well closed.*

USE: The *anhydrous* form used as a drying and dehydrating agent for organic liquids and gases, and in desiccators. The *dihydrate* and *hexahydrate* forms are used for antifreeze and refrigerating solns, in fire extinguishers, etc. (a 40% soln freezes at -41°); to preserve wood, stone; manuf ice, glues, cements; fireproofing fabrics; automobile antifreeze mixtures; to melt ice and snow; as coagulant in rubber manuf, as size in admixture with starch paste; in concrete mixes to give quicker initial set and greater strength; freezeproofing of coal and ores; dust control on unpaved roads; sizing and finishing cotton fabrics; as brine for filling inflatable tires on tractors to increase traction.

THERAP CAT: Electrolyte replacement. Has been used as diuretic, urinary acidifier, antiallergic.

THERAP CAT (VET): May be used intravenously in hypocalcemic states such as milk fever.

PHYSICAL CONSTANTS OF ORGANIC COMPOUNDS (Continued)

No.	Name	Synonyms and Formula	Mol. wt.	Color, crystalline form, specific rotation and λ_{max} (log ϵ)	m.p. °C	b.p. °C	Density	n_D^{20}	Solubility					Ref.	
									w	al	eth	ace	bz		other solvents
	Acetic acid														
Q a205	—,heptyl ester	$CH_3CO_2(CH_2)_6CH_3$	158.24		-50.2	192.4 ⁷⁶⁰ 96 ²¹	0.8750 ¹⁵	1.4150 ²⁰	i	s	s				B2, 134
a206	—,4-heptyl ester	$CH_3CO_2CH(C_2H_5)_2$	158.24			170-2 ⁷⁶⁰ 69-70 ¹⁷	0.8742 ⁸	1.4105 ¹⁹	i	s					B2, 134
Q a207	—,hexadecyl ester	Cetyl acetate. $CH_3CO_2(CH_2)_{15}CH_3$	284.49	α : nd, β : wax	α : 18.5 β : 24.2	220-5 ²⁰⁵ 180-1 ⁰	0.8574 ²⁵	1.4438 ²⁰	i	s					B2, 146
Q a208	—,hexyl ester	$CH_3CO_2(CH_2)_5CH_3$	144.22		-80.9	171.5 ⁷⁶⁰ 61.5 ¹²	0.8779 ¹⁵	1.4092 ²⁰	i	v	v				B2, 145
a209	—,2-hexyl ester (d)	$CH_3CO_2CH(CH_3)C_5H_{11}$	144.22			158 ⁷⁶⁰ 57 ²⁰	0.8658 ¹⁸	1.4014 ²⁵	i	v	v				B2, 145
a210	—, (dl)	$CH_3CO_2CH(CH_3)C_5H_{11}$	144.22			157-8 ⁷⁶⁰	0.8651 ¹⁵	1.4014 ²⁵	i	v	v				B2, 256
a211	—,3-hexyl ester (d)	$CH_3CO_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_3$	144.22	$[\alpha]_D^{20} + 0.55$		149-51	0.8672 ²⁰	1.4037 ²⁰	i	v	v				B2, 61
Q a212	—,2-hydroxyethyl ester	Glycol monoacetate. $CH_3CO_2CH_2CH_2OH$	104.12			187-9	1.108 ¹⁵		∞	∞	∞				B2, 154
Q a213	—,3-hydroxyphenyl ester	Resorcinol monoacetate. Euresol.	152.16	ye		283d			i	s					B2, 817
a214	—,iodide	Acetyl iodide. Ethanoyl iodide ^o . CH_3COI	169.95	turn br (separate I ₂) fum		108 36 ²⁰	2.0674 ²⁰	1.5491 ²⁰	d	d	s				B2, 177
Q a215	—,isobutyl ester	$CH_3CO_2CH_2CH(CH_3)_2$	116.16		-98.58	117.2 ⁷⁶⁰	0.8712 ²⁰	1.3902 ²⁰	s	∞	∞	s			B2, 142
Q a216	—,isopropenyl ester	$CH_3CO_2C(CH_3)=CH_2$	100.12		-92.9	92-4 ⁷³²	0.9090 ²⁰	1.4033 ²⁰	s	s	v	s			B2, 278
Q a217	—,isopropyl ester	$CH_3CO_2CH(CH_3)_2$	102.13		-73.4	90 ⁷⁶⁰	0.8718 ²⁰	1.3773 ²⁰	s	s	∞	s			B2, 139
Q a218	—,menthyl ester (l)		198.31	$[\alpha]_D^{20} - 79.42$		109 ¹⁰	0.9185 ²⁰	1.4469 ²⁰							B2, 42, 50
Q a219	—,2-methoxyethyl ester	Methyl cellosolve acetate. $CH_3CO_2CH_2CH_2OCH_3$	118.13			144.5-5 40-1 ¹²	1.0090 ¹⁵	1.4002 ²⁰	s	s	s				B2, 154
a220	—,2-methoxyphenyl ester		166.18	$n_D^{20} 207(3.3), 277(3.3)$	31-2	134-5 ¹⁰			i	s	s				B2, 416
Q a221	—,methyl ester	Methyl acetate. $CH_3CO_2CH_3$	74.08		-98.1	57	0.9330 ²⁰	1.3593 ²⁰	w	∞	∞	v	s	chl v	B2, 125
a222	—,2-methyl-2-butyl ester	tert-Amyl acetate. $CH_3CO_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$	130.19			124-4.5	0.8740 ²⁰	1.4010 ²⁰	s	s	s				B2, 143
Q a223	—,3-methylbutyl ester	Isoamyl acetate. $CH_3CO_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	130.19		-78.5	142	0.8670 ²⁰	1.4003 ²⁰	s	∞	∞	s			B2, 144
a224	—,methylene	Methanediol diacetate.	132.13		-23	164-5	1.136 ²⁰	1.4025 ²⁰	s	∞	∞				B2, 163

II - Reagentes e solventes utilizados (propriedades) :

Tabela 1 :

Densidade	Nomenclatura	Fórmula	Mol (g/mol)	PF °C	PE °C	Toxidez ou Toxicidade	Solubilidade	Propriedades Físicas
2,152	Cloreto de cálcio	CaCl ₂	110,99	772	1600	—	sol. em água e álcool	crístais cúbicos e higroscópico
3,12	Iodeto de potássio	KI	166,02	680	1330	—	sol. em água e álcool	branco, crístais cúbicos, deliquescente quando exposto ao ar
1,096	Acido Clorídrico	HCl	36,46	-85,05	114,22	corrosivo, inflamável, causa distúrbios gástricos	sol. em água, álcool e éter	gás incolor odor pungente
0,7134	Eter Etilico	C ₄ H ₁₀ O	74,12	-123,3	34,6	prejudicial quando inalado, irritante e anestésico	insol. em água, solúvel em benzeno e etanol	líquido volátil e inflamável
0,789	Alcool Etilico	C ₂ H ₆ O	46,07	-114,1	78,5	inflamável	sol. em água e em solventes polares	líquido incolor e inflamável
0,968	Sódio Metálico	Na ⁰	22,98	97,82	881,4	explosivo em contato com o ar	sol. em água e álcool	sólido, metálico, leve, reage violentamente
	Sulfato ferroso amoniacal		392,6				sol. em água	sólido cristalino

Bibliografia

- I. D.L. PAVIA, G.M. LAMPMAN and G.S. KRIZ JR. - Introduction to Laboratory Techniques, 2nd ed., Saunders, 1995.
- II. L.F. FIESER - "Experimentos Orgânicos", Editorial Reverté, 1967.
- III. G.R. ROBERTSON and T.L. JACOBS - "Laboratory Practice of Organic Chemistry, 4th ed., Macmillan, 1962.
- IV. SHRINER, FUSON, CURTIN, MONILL - "Identificação Sistemática dos Compostos Orgânicos", Guanabara Dois, 1983.
- V. J.A. RIDDICK, W.B. BUNGER and T.K. SAKANO - "Organic Solvents - Physical Properties and Methods of Purification", 4th ed., Wiley, 1986.
- VI. "Explosion Hazards from the Use of Isopropyl and Other Ethers": E.F. DEGERING, *J. Chem.Educ.*, 13, 494,1936.
- VII. "Control of Hazards from Peroxides in Ethers": Safety in the Chemical Laboratory, edited by Norman V. Steere, *J.Chem-Educ.*, 41, 575A, 1964.