

## Tesis de Posgrado

# Estudio teórico y práctico de métodos de evaluación de acetona con vistas a su aplicación a los alcoholes industriales

Pompei, Roberto Mario

1941

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Pompei, Roberto Mario. (1941). Estudio teórico y práctico de métodos de evaluación de acetona con vistas a su aplicación a los alcoholes industriales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0269\\_Pompei.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0269_Pompei.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Pompei, Roberto Mario. "Estudio teórico y práctico de métodos de evaluación de acetona con vistas a su aplicación a los alcoholes industriales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1941.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0269\\_Pompei.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0269_Pompei.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

ESTUDIO TEORICO Y PRACTICO DE METODOS DE EVALUACION  
DE ACETONA CON VISTAS A SU APLICACION A LOS ALCOHOLES INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD  
NACIONAL

TRABAJO DE TESIS REALIZADO

POR ROBERTO MARIO POMPEI

Tesis 263

## ANTECEDENTES Y COMENTARIOS RESPECTO DE LA ELECCION DEL TEMA

Como la evaluación de acetona, en los alcoholes industriales, constituye un problema difícil y aún no resuelto, sobre todo si se trata de pequeñas cantidades de la misma, siendo la única dificultad aparentemente insalvable, el realizarla en presencia de la inevitable aldehida, que siempre acompaña a aquellos, se resolvió reunir, por medio de la búsqueda en la Bibliografía, trabajos directamente referidos o relacionados a ese tema, utilizando para ello el índice del Chemical Abstracts, para ver de considerar teórica y prácticamente ese problema, y, que en caso resultara imposible su solución, señalar a través de este estudio, comentarios y críticas de los métodos examinados, indicando ventajas e inconvenientes en la aplicación a nuestro caso especial de los alcoholes.

Resultó este, pues, un tema interesante para desarrollar tanto teóricamente como en el Laboratorio, no solo por tratarse de un problema aún sin solución integral, sino, también porque de dicho estudio podían resultar conclusiones y derivaciones útiles para el trabajo en el Laboratorio.

Se comenzó, pues, con la búsqueda en el Chemical Abstracts, reuniendo las referencias o fichas de todos los trabajos realizados sobre investigación y determinación de acetona, tanto en alcoholes como en líquidos biológicos, productos industriales, etc., desde el año 1926 hasta Agosto del año actual.

De este trabajo bibliográfico, resultó, lo que ya se sospechaba respecto del asunto, o sea, que nos encontrábamos en presencia de un problema difícil, y considerado por muy pocos investigadores

En efecto, por lo general los trabajos hallados sobre investigación de acetona, se referían al aspecto cualitativo, o bien, a la determinación en líquidos biológicos, y, cuando se trataba de productos industriales, como el caso del alcohol, el problema parecía haber sido resuelto tan solo en forma parcial, por ejemplo,

con el objeto de cubrir las necesidades de un control industrial standar, como por ejemplo los trabajos basados en la determinación de acetona en la mezcla: alcohol-aldehida-acetona, por medio de mezclas oxidantes energicas, cuando es bien sabido que con oxidaciones de esa índole se destruye mucha acetona.

Disponiendo, pues, de los resúmenes del C.A. y si era posible, recurriendo al trabajo original, se eligieron para estudiarlos prácticamente, aquellos métodos o procedimientos que por ofrecer más condiciones de sencillez de ejecución, exactitud, sensibilidad, especificidad, etc., dieran mayores probabilidades de resultar útiles para nuestro caso. En esta elección, había que considerar también la posibilidad de disponer de los aparatos y reactivos necesarios.

El más interesante, por resultar relativamente novedoso, además de otras condiciones, fué considerado el "nuevo método para dosaje de pequeñas cantidades de acetona" por los autores V.V. Chelintzev y E.K. Nikitin, de cuyo estudio se informa a continuación.

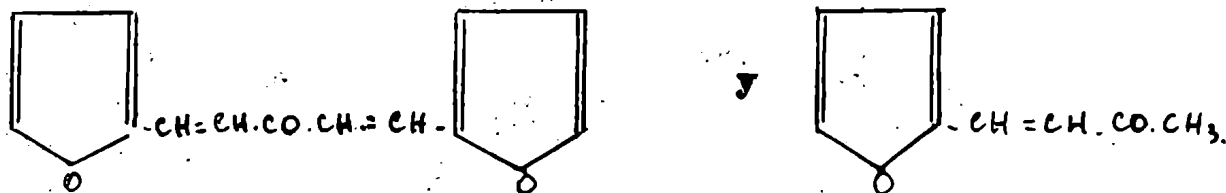
ESTUDIO TEORICO ANALITICO DEL METODO DE V.V.CHELINTZ V Y E.K.NIKITIN  
PARA EL DOSAGE DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE ACETONA

El original de este trabajo se encuentra en el idioma ruso en la revista J.Gen.Chem. (U. S. S. R.) 3, 319-28(1933) y traducido al francés en el Bull.Soc.Chim. 53, 1130-9. La primera se puede consultar en la Biblioteca de la Sociedad Científica Argentina y la segunda en la de la Asociación Química Argentina .

Otros trabajos de los mismos autores sobre estudios teóricos de la reacción se hallan en : Bull.Soc.Chim. 51, 875-83(1932) ; (5) 1, 184-9(1934) en la Biblioteca de la F.C.E.F.N.

Los autores hacen primero la crítica de los métodos ya conocidos para la evaluación de acetona y proponen uno nuevo basado en la condensación de la misma con el furfurool en medio alcalino para dar la "difurfurylidene-acetona" que luego en medio fuertemente ácido sufriría una conversión isomérica transformandose en un producto fuertemente coloreado en rojo-violado.

Ahora bien, la condensación se produce tanto en medio ácido como alcalino; pero en medio alcalino es más rápida y completa que en medio ácido. Con furfurool en exceso se obtiene la "difurfurylidene-acetona" y si es la acetona la que está en exceso la "furfurylidene-acetona" que son respectivamente :

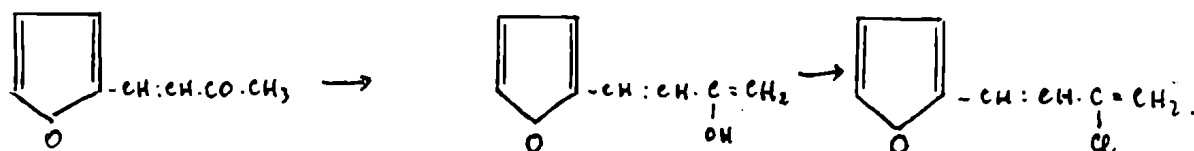


Por acción del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dan substancias coloreadas las dos. La primera en rojo-violado y la segunda en rojo-anaranjado. El  $\text{SO}_4\text{H}_2$  debe estar a una concentración del 40-60%. El primer producto permite así la evaluación de acetona y el segundo la del furfurool, pero mientras que para el dosage

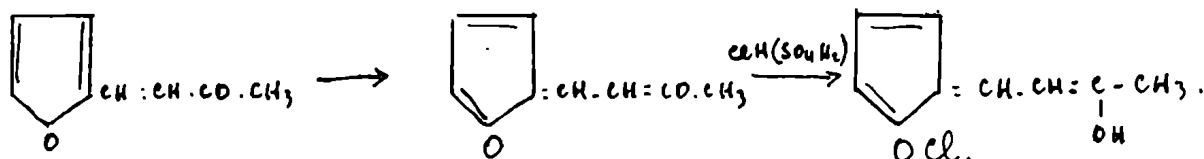
de acetona no se ha constatado diferencia alguna, en cuanto a la relación de concentración de la misma e intensidad de coloración ya sea el medio ácido o alcalino, se ha comprobado que para la determinación del furfural el caracter del medio es importante.

En efecto, si el medio es ácido el tinte del producto de condensación guarda proporción simple con la concentración, mientras que en medio alcalino, la intensidad de la coloración aumenta con el cuadrado de las concentraciones.

En lo que se refiere al aspecto de la estructura de esas sustancias coloreadas, es todavía desconocida, pero se sabe que solo aparecen en presencia de ácidos y no en medio alcalino; y en el primer caso solo se forman en concentraciones diluidas del ácido. Se pueden usar :  $\text{ClH}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  pero con este último parece haber una oxidación rápida y el color desaparece. Con  $\text{ClH}$  o  $\text{SO}_4\text{H}_2$  se conserva dos o tres días aún para concentraciones muy débiles de los productos de condensación, y, con concentraciones más fuertes duran 10-12 días para desaparecer luego totalmente. Esos productos coloreados son inestables en caso de aumento o disminución de la concentración del ácido. En cuanto a las transformaciones que les dan origen son desconocidas; se presume que hay una isomerización, a la cual sigue la formación de un ciclo con el oxígeno del furane:



En un extracto de un trabajo de los autores que ha sido sacado de la revista (en ruso): *J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)* 5, 526-64 (1935) (parece no traducido a otro idioma) que se halla en el C. A. 29: 5110 se observa la siguiente reacción:



El método para su aplicación no está descripto en forma detallada, sino que presenta bastante imprecisión no solo en lo que se refiere al dispositivo del mismo, sino que también hasta en las concentraciones que da, donde no especifica si se trata de pesos o volúmenes.

Estudiando la reacción del punto de vista teórico-orgánico, parece que los autores hallaron que la concentración óptima del furfurool debe ser de 0,2% para la evaluación de cantidades de acetona de 0,05-0,005% pues concentraciones mayores producirían enturbiamientos. Indican como concentración adecuada del álcali el 5%. El exceso de furfurool respecto de la acetona no debe ser inferior al de 2 $\frac{1}{2}$  moléculas.

Para efectuar la reacción toma 10<sup>3</sup> de sol. acetona en baloncito aforado de 100<sup>3</sup> y agrega 10<sup>3</sup> de la sol. furfurool y 10<sup>3</sup> de la de álcali. Luego calienta unos 45' a 50°C pues ese es el tiempo y temperatura óptima para el rendimiento de esa fase de la reacción, o sea la condensación de la acetona con el furfurool. Esos productos de condensación son de color amarillo-verdoso. Con aumento en la temperatura, tiempo de calefacción o concentración del álcali no aumenta visiblemente la velocidad de la reacción.

Cuando se ha producido la condensación se agrega SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> al 60% (no especifica si peso o volumen). Los tintes verdosos de los productos de condensación desaparecen para dar lugar al color rojo brillante en cuya colorimetría se basa la evaluación de acetona.

Cuando la concentración del ácido es inferior al 40% ese color es mucho menor en su intensidad, y si se diluye luego de agregar el SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> desaparece, pero vuelve luego si se adiciona ácido; si la concentración del SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> es mayor del 70% el tinte desaparece. Con el ácido al 60% permanece inalterado por 2-3 días para luego palidecer lentamente y desaparecer a los 10-15 días.

Este es el dispositivo general descripto por los autores; luego vienen consideraciones referentes a casos particulares, como la aplicación a los

líquidos coloreados ya originalmente en amarillo ; los resultados obtenidos sobre soluciones acuosas de acetona y en drogas como el ácido acético y el acetoacético y en presencia de otras cetonas como la metil-etil-etona, alcanfor, antraquinona, y acetofenona.

Como se notará el método está descripto, en sutécnica, muy a la ligera, aún cuando siempre cabe pensar se deba a errores de traducción o impresión en donde se puede obtener una idea más completa y detallada para la aplicación de la reacción es en el párrafo que trata de la determinación en presencia de aldehídos, aún cuando la técnica y las concentraciones dadas son distintas , pues por ejemplo, usa furfurool 0,1% y potasa 1,5N y el tiempo de calefacción son 30'. El porque de esas modificaciones, para ese caso particular de la presencia de aldehídos , no lo explica. Se indica además que la cantidad a usar de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  60% es de 30-50cc<sup>3</sup>.

Los reactivos usados en el estudio de esta reacción són los siguientes :

**ACETONA:** Se utilizó acetona Merk droga pro analysis que se destiló tres veces recogiendo lo que pasaba a punto fijo (56°C) ; con ella se hizo una sol. de 1,00cc<sup>3</sup>%<sup>3</sup> usando una pipeta de 1,00cc<sup>3</sup> controlada a 20°C y llenando hasta el fondo de un balón aforado de 100cc<sup>3</sup> con un poco de agua destilada, y sumergido en agua helada. De esa "solución madre" se hicieron otras dos de 0,01 y 0,005cc<sup>3</sup>%<sup>3</sup>.

**FURFUROL:** Con droga Merk, pro-analysis se hizo una solución de 0,20g %<sup>3</sup> en agua destilada.

**SODA:** Se hizo una solución en agua de 5,0g%<sup>3</sup> de  $\text{OHNa}$  purísimo

**ACIDO SULFURICO :** Se usó  $\text{SO}_4\text{H}_2$  puro , para laboratorio fabricado por Dupont. Para la elección del ácido se tuvo en cuenta, aquel que en la reacción con blanco (1cc<sup>3</sup> agua + 1cc<sup>3</sup> furfurool + 1cc<sup>3</sup> soda ) no diera más coloración que la correspondiente a la leve carbonización de materia orgánica (furfurool) respecto de la concentración a usar , como en trabajo original esta no se especifica claramente hubo que probar todas las combinaciones posibles de eso y volumen ( ( 60cc<sup>3</sup>%<sup>3</sup> - 60g%<sup>3</sup> - 60g%<sup>3</sup> ) efectuando la reacción con



sol. 0,005% de acetona y usando esas concentraciones posibles del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  60% en esa búsqueda resultó que la coloración obtenida era máxima cuando se usaba  $\text{SO}_4\text{H}_2$  de 60% (620<sup>3</sup>  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dens. 1,84 llevado a 1000<sup>3</sup> con agua) luego de muchas pruebas realizadas, con la reacción para tomar experiencia, y teniendo en cuenta las escasas indicaciones dadas por los autores, resolvió adoptar el siguiente dispositivo para efectuarla:

Se toma 10<sup>3</sup> de la sol. acetona en un baloncito de 500<sup>3</sup> y se agregan 10<sup>3</sup> de la sol. 0,2% furfurool y 10<sup>3</sup> de la sol. 5% de  $\text{OHNa}$ ; se agita un poco y se coloca en un baño de agua a 50°C; cuando salió el aire, se tapan y dejan durante 45' dando cada 10' mas o menos unas vueltas a los mismos a manera de rotación. Luego se enfrían al chorro de agua de la canilla y se agrega de la probeta de 500<sup>3</sup>, 400<sup>3</sup> del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  60%; se agitan bien, enfriando bajo la canilla, y quedan así listos para la observación.

Se hacia pues necesario el estudio de esta reacción desde el punto de vista teorico-analitico cuantitativo, para saber si reunía las condiciones de precisión, exactitud y sensibilidad requeridas para su aplicación práctica en el Laboratorio y ver tambien si cumplia o no la ley de Beer, para este último caso construir la curva que nos diera concentraciones en función de intensidades de coloración.

Para efectuar dicho estudio, se pensó, al principio, usar simplemente un colorimetro DUBOSQ (ZEISS) de que se dispone en el Laboratorio, pero resultó que trabajar con ese aparato, por lo menos con ese objeto, es muy penoso y no se esta seguro si los errores o diferencias observadas son debidas a fallas de la reacción misma, o provenientes del mismo aparato de medida sea por el sistema de iluminación o por la forma en que deben hacerse las mediciones y observación de los espesores de capa.

Se recurrió entonces al FOTOMETRO mas apropiado y cómodo y además basado en un principio que permite efectuar las mediciones en forma absoluta sea sin comparación de soluciones coloreadas entre si. Pero para usar el fotometro era necesario enterarse de su teoría y manejo.

Las consideraciones teoricas en que se basa la construcción y uso

del fotometro, son las siguientes:

Si se tiene un medio coloreado o turbio, y, sobre el mismo incide un haz de rayos paralelos de intensidad  $I_0$ , que recorre en el mismo un camino  $d$ , para salir luego con un valor  $I_t$  de la intensidad sucediendo que  $I_t < I_0$ , se dice que se ha producido el fenomeno de la absorción de la energía luminosa. A la expresión  $I_t / I_0$  se le llama "coeficiente o factor de absorción" siendo su valor siempre menor de 1 y depende a su vez de otras variables que son: el espesor  $d$ ; la concentración  $c$ , de la substancia que dá el color o turbidez; de la frecuencia  $\nu$  de la radiación y de la naturaleza de la substancia que produce el fenómeno.

La ley de Beer relaciona esas variables en la expresión:  $\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon d c}$ . Es el "coeficiente de extinción", una constante que para cada frecuencia solo depende de la naturaleza de la substancia absorbente y de la unidad de longitud usada para  $d$ .

Como se vé el "coeficiente de absorción" es una función exponencial de la longitud de capa  $d$ , y, de la concentración  $c$ .

Ahora, supongamos una solución coloreada o suspensión, para la que es válida la ley de Beer. Si las concentraciones son:  $c_1 - c_2 - \dots - c_n$  los "coeficientes de absorción" respectivos seran:  $\left(\frac{I_t}{I_0}\right)_{c_1} - \left(\frac{I_t}{I_0}\right)_{c_2} - \dots - \left(\frac{I_t}{I_0}\right)_{c_n}$  y, se verificará que:  $\left(\frac{I_t}{I_0}\right)_{c_1} = 10^{-\epsilon d c_1} - \left(\frac{I_t}{I_0}\right)_{c_2} = 10^{-\epsilon d c_2} - \dots - \left(\frac{I_t}{I_0}\right)_{c_n} = 10^{-\epsilon d c_n}$

Luego:  $\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)_{c_1} = \epsilon d c_1$ ;  $\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)_{c_2} = \epsilon d c_2$  - - - - -  $\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)_{c_n} = \epsilon d c_n$ .

de donde resulta pues que:  $\frac{c_1}{\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)_{c_1}} = \frac{c_2}{\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)_{c_2}} = \dots = \frac{c_n}{\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)_{c_n}} = \frac{1}{\epsilon d} = K$ .

Como vemos  $k$  es una constante para cada substancia coloreada que depende de la longitud  $d$  de capa absorbente y de las unidades que se elijan para la medida de  $c$ .

Como se notará si conseguimos para una substancia coloreada cualquiera conocer el valor de  $k$  se podrá determinar la concentración en una muestra problema con solo medir el coeficiente de absorción correspondiente  $\left(\frac{I_t}{I_0}\right)_{c_x}$  y aplicar la formula :  $C_x = K \cdot \log \left( \frac{I_0}{I_t} \right)_{c_x}$

Ahora bien, es para medir el valor de ese factor que se ha ideado y construido el FOTOMETRO . Como se vé claramente el valor de  $k$  debe mantenerse constante para una substancia, espesor de capa y longitud de onda determinada al variar la concentración, si es que se cumple la ley de Beer.

El aparato utilizado es el que disponen los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación que es un Fotómetro Gradual Pulfrich (Zeiss) del modelo mas moderno, montado sobre banco óptico.

Los detalles sobre construcción, teoria y manejo del mismo se consultaron en los folletos explicativos que lo acompañan : El MESS 430 y 431

En cuanto a la obtención de luz de longitud de onda definida , en este aparato no es posible obtenerla como en los "espectrofotómetros" de precisión (prismas de dispersión) pero se dispone de un juego de 8 filtros que dividen al espectro visible en 8 partes aproximadamente iguales y que suministran luz de pureza suficiente para fines analíticos. Cada filtro cubre una porción del espectro tal que la diferencia de longitud de onda de las radiaciones extremas de la banda difieren en  $30-35 \mu$ . Estos filtros se designan con la letra "S" y un número que es la décima parte del valor medio de la longitud de onda en  $\mu$  de la luz que dejan pasar. Así por ejemplo , el filtro llamado "S.53" significa que deja pasar luz de longitud de onda de  $530 \mu$ .

La serie de filtros es : S.75-S.72-S.61-S.57-S.53-S.50-S.47-S.43.

Estos son los que se utilizan más pues hay tambien tres mas claros de los colores rojo, verde y azul:  $L_1$ - $L_2$  y  $L_3$  respectivamente que se usan solo para enturbiamientos y fluorescencias.

Los filtros van colocados en un dispositivo a revolver entre el biprisma que junta los dos rayos que atraviesan las respectivas cubetas y el ocular. Los espesores de capa son fijos (juegos de cubetas de caras paralelas) y la equivalencia o nivelación se consigue en base al valor que se dé a la abertura de un diafragma que permite regular la entrada de luz, abertura que se controla por los tambores correspondientes y cuya teoría de graduación muy sencilla no explicaremos (MESS. 431). Diremos solo que está realizada teniendo en cuenta los distintos grados de sensibilidad del ojo, que es precisamente lo que dá al aparato la denominación de "FOTOMETRO GRADUAL".

Grabadas sobre cada tambor hay dos escalas ; una en negro que dá el valor de  $I_t/I_0 \cdot 100$  y otra en rojo que dá el  $\log I_0/I_t$ . A la expresión o mejor dicho al valor numerico de  $I_t/I_0 \cdot 100$  se le llama "transparencia" y el valor negativo de su log. o sea  $\log. I_0/I_t$  se le llama "extinción"

Si estando ambos tambores en la división 100 se colocan cubetas de igual longitud, una con la suspensión o solución coloreada y la otra con el disolvente , las dos mitades del campo aparecen distintamente iluminadas , pues la mitad correspondiente al haz que atravesó la solución turbia o coloreada es menos intensa ; si accionamos sobre el tambor correspondiente a la otra mitad del campo de modo de ir cerrando el diafragma respectivo llegaremos a igualar o nivelar el campo total quedando este homogeneamente iluminado, y la lectura sobre la escala en negro (transparencia) indica el porcentaje de luz de la longitud de onda correspondiente al filtro usado que atraviesa la solución coloreada o turbia. Si en el mismo tambor se hace la lectura sobre la escala en rojo se tiene la "extinción". Dividiendo la concentración  $c$  por ese valor se obtiene la constante  $k$ .

Para la reacción en estudio, se trata simplemente de ver si cumple la ley de Beer , o sea , si para distintos valores de  $c$  se ob-

tienen valores de la extinción (  $\log. i_0 / I_t$  ) tales que el cociente se mantenga constante tolerándose variaciones relativas hasta de un 3%. En el caso que la ley se cumpla haciendo un gráfico de concentraciones en función de extinciones debe resultar una recta ,y si no es así ver si es posible construir la curva (en cierto intervalo de concentraciones ) que nos dé concentraciones en función de extinciones.

..... Es necesario conocer primero "la curva de color" de la reacción para saber en que región del espectro se absorbe más la luz pues la exactitud y precisión de las medidas es tanto mayor cuanto más grande sea la absorción.

Para ello se efectuó una reacción tomando  $10^3$  sol. 0,005% acetona y usando cubetas de 20mm de espesor se ubicó la solución coloreada a la izquierda y agua a la derecha realizándose medidas de la extinción para todos los filtros, resultando los siguientes valores :

Filtro N°	$\frac{\lambda}{10}$ m $\mu$ .	E
1	75	0,13
2	72	0,19
3	61	0,39
4	57	0,58
5	53	0,22
6	50	0,07
7	47	0,06
8	43	0,05

Se vé pues ,sin necesidad de hacer la curva que esta tiene un máximo bien notable en el intervalo dado por el filtro 4 siendo este, por consiguiente, el que se debe usar. El inconveniente que se produce es que con dicho filtro hay un "salto de tono" muy grande que dificulta mucho las medidas, con el N°3 también hay salto de tono

Se puede disminuir ese "salto" trabajando con espesores menores, pero eso se halla limitado por razones de exactitud en las medidas, pues los constructores del aparato recomiendan usar espesores tales de modo que las lecturas caigan en 1,0-0,3 de extinción pues en ese caso el error relativo de una determinación de concentraciones está en el intervalo 0,9-3,0% para un error del 2% en la intensidad fotométrica.

#### APLICACION A LA REACCION EN ESTUDIO

//////. Con la sol. 0,005% acetona se efectuaron reacciones con 1,00-0,80-0,60-0,40<sup>3</sup>, completando a lo<sup>3</sup> los tres últimos con agua. Las mediciones se hicieron con 5 lecturas por reacción para hallar el promedio. Como la reacción en blanco da al agregar el SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> una ligera carbonización del furfural, que también produce absorción de luz, se utiliza la misma como punto de referencia en lugar del SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 60% o el agua destilada.

Un ejemplo de como se efectuaron estas mediciones es el siguiente:

% 500.0	0,625 0,625 0,610 0,600 0,600 <hr/> 3,059	% H <sub>2</sub> O	0,482 0,483 0,490 0,495 0,495 <hr/> 2,445	% 100.0	0,360 0,361 0,356 0,365 0,370 <hr/> 1,852	% 200.0	0,255 0,240 0,245 0,245 0,245 <hr/> 1,245
	0,612		0,485		0,362		0,245
	$K_1 = 8,20 \cdot 10^{-3}$		$K_2 = 8,24 \cdot 10^{-3}$		$K_3 = 8,28 \cdot 10^{-3}$		$K_4 = 8,16 \cdot 10^{-3}$

Luego el promedio de k es:  $K_m = 8,22 \cdot 10^{-3}$ .

Los errores relativos de k se obtienen aplicando la fórmula ;

$\epsilon = \frac{K_m - K}{K_m} 100$  y para este caso son ; 0,24-0,24-0,72-0,72 respectivamente .

Como se vé por esta experiencia parecería que en este intervalo se cumpliera casi a la perfección la ley, pero repitiendo los ensayos exactamente en las mismas condiciones, se observó que los valores obtenidos para cada reacción eran distintos entre sí

Se notaban para las mismas concentraciones diferencias del 0-5%

Se hicieron muchos ensayos, resultando que en algunos de ellos se cumplía la ley con errores menores del 3%, pero en la mayoría de los casos las desviaciones eran mucho mayores.

Se ensayó trabajar con otro intervalo de concentraciones (0,010-0,005%), usando sol. acetona de 0,0100<sup>3</sup>g<sup>3</sup> y un espesor de capa de 10mm, pues por experiencia se comprobó que con 20mm como en el caso anterior era casi imposibles las mediciones por la dificultad del enorme "salto de tono".

Sucedió como en el caso anterior: se obtenían en igualdad exacta de concentraciones valores distintos al repetir los ensayos. Se pensó fuera eso debido a variaciones de absorción de la luz en el líquido usado como referencia, y se cambió este por agua, pero los resultados fueron los mismos.

Se tuvo entonces la esperanza que esas variaciones fueran debidas a errores cometidos en la observación, por falta de práctica en salvar la dificultad del inevitable "cambio de tono".

Este último proviene de que no se utiliza luz estrictamente monocromática sino una banda de ancho 30-35 m $\mu$  y cuando hay cambios bruscos de absorción en esa zona, eso se traduce en "salto de tono" y desviaciones de la ley de Beer. Pero aún en esos casos si no es posible decidir si cumple o no esa ley no interesa mayormente, puesto que se lo mismo se puede construir la curva que será siempre válida, independientemente de esa circunstancia, pero como es lógico los valores de las medidas usadas para construirla deben ser precisos, es decir, reproducibles, cosa que parece no suceder en este caso.

Para evitar el "salto de tono" se recurrió pues a efectuar las medidas fotométricas en forma relativa, o sea, comparando las soluciones coloreadas entre sí.

Usando las soluciones de 0,005 y 0,010 % de acetona, en baloncitos: B<sub>1</sub> - B<sub>2</sub> - B<sub>3</sub> - B<sub>4</sub>, se tomaba: 1,00-0,80-0,60-0,40 g<sup>3</sup> completa l<sup>3</sup> con agua; se utilizaron las cubetas de 20 y 10 mm respectivamente

vamente

Para cada medición se efectuaron 10 lecturas: 5 en una posición de las cubetas y otras 5 intercambiándolas hallando luego el promedio.

Las comparaciones se hacían pues así :  $\begin{Bmatrix} B_1 \\ B_2 \end{Bmatrix}$   $\begin{Bmatrix} B_2 \\ B_3 \end{Bmatrix}$  y  $\begin{Bmatrix} B_3 \\ B_4 \end{Bmatrix}$

Se efectuaron muchos ensayos, y los valores más demostrativos de las fallas de la reacción, obtenidos en 19 de ellos se ven en la Tabla de la página siguiente.

Los números a derecha e izquierda significan las determinaciones.

La hilera a) indica las concentraciones puestas en cada baloncito.

En los cuadrados van las concentraciones halladas con el fotómetro y debajo de ellas figuran los errores relativos.

En el fotómetro las lecturas se hacen en la escala de transparencias (negro) que nos da el porcentaje de luz absorbida por cada solución respecto de la anterior.



		SOL. 0,01%				SOL. 0,005%			
a)	0,0100%	0,0080%	0,0060%	0,0050%	0,0050%	0,0040%	0,0030%	0,0020%	
1)	0,0100	0,0081	0,0061	0,0051	0,0050	0,0040	0,0032	0,0022	(10)
	—	1,2	1,6	2,0	—	—	6,6	10,0	
2)	0,0100	0,0085	0,0064	0,0054	0,0050	0,0041	0,0032	0,0022	(11)
	—	6,2	6,6	8,0	—	2,5	6,6	10,0	
3)	0,0100	0,0087	0,0060	0,0052	0,0050	0,0042	0,0030	0,0022	(12)
	—	8,7	—	4,0	—	5,0	—	10,0	
4)	0,0100	0,0085	0,0065	0,0050	0,0050	0,0040	0,0030	0,0022	(13)
	—	6,2	8,3	—	—	—	—	10,0	
5)	0,0100	0,0085	0,0062	0,0052	0,0050	0,0041	0,0031	0,0021	(14)
	—	6,2	3,3	4,0	—	2,5	3,3	5,0	
6)	0,0100	0,0085	0,0061	0,0052	0,0050	0,0040	0,0032	0,0021	(15)
	—	6,2	1,6	4,0	—	—	6,6	5,0	
7)	0,0100	0,0080	0,0062	0,0051	0,0050	0,0042	0,0032	0,0021	(16)
	—	—	3,3	2,0	—	5,0	6,6	5,0	
8)	0,0100	0,0088	0,0066	0,0051	0,0050	0,0043	0,0030	0,0022	(17)
	—	10,0	10,0	2,0	—	7,5	—	10,0	
9)	0,0100	0,0085	0,0065	0,0050	0,0050	0,0041	0,0030	0,0021	(19)
	—	6,2	8,3	—	—	2,5	—	5,0	

Como se notará para ese intervalo de concentraciones los errores llegan hasta el 10% .

Se ha comprobado que esos errores no se deben a otra cosa que a una falta de precisión de la reacción , o sea que esta no reproduce los resultados, sino dentro de ese error relativo posible del 10%. Por otra parte , eso ya se sospechaba porque los errores no tienen magnitud constante en las distintas experiencias, y se confirma probando que la reacción cumple la ley de Beer respecto de la dilución del producto coloreado que absorbe la luz.

Para ello con  $10^3$  de la sol. acetona 0,010% se hizo la reacción ; con el producto de la misma se efectuaron diluciones al 90-80-70-60-50% usando para diluir el producto de la reacción en blanco .

Resultó que salvo pequeños errores propios de las mediciones , al comparar la solución original y esas diluciones entre sí fotométricamente acusaban la diferencia del 10% de luz absorbida debido a la diferencia del 10 % de concentraciones . Lo mismo resultó al trabajar con el producto de la reacción de  $10^3$  de sol. 0,005% Otra experiencia confirmatoria se realizó al efectuar simultáneamente 5 reacciones exactamente en iguales condiciones de concentración , temperatura, tiempo, agitación , ect. pues al compararlas entre sí al fotómetro resultó haber diferencias en la absorción de cero hasta el 5%.

Esto prueba definitivamente que los errores provienen de falta de precisión , quizá debido a alguna influencia no prevista que hace variar el coeficiente de rendimiento de la reacción o porque en las condiciones en que se realiza no se regula la formación de productos secundarios. Una desviación de la ley de Beer no tendría importancia pues se subsanaría con la construcción de la curva, pero un e-

error grande de precisión es grave pues quita seguridad al analista. Se vió de variar algunos de los factores que influyen en la reacción como por ejemplo el tiempo de calefacción, pero el óptimo parece ser el que indican los autores :45' pues aumentando o disminuyendo los resultados fueron peores. En cuanto al  $\text{SO}_4\text{H}_2$  el 60% es el óptimo pues concentraciones mayores o menores dan intensidades de color menores. La alcalinidad no se puede aumentar pues sino se obtiene una coloración menos brillante y de un tono tirando a rojo-lasavillo.

Sin embargo, a pesar de esos errores, esta reacción por su especificidad, sencillez y rapidez de ejecución puede utilizarse desde ya en los ensayos cuantitativos y aún también en la determinación de pequeñas cantidades de acetona, cuando no se exige exactitud y puede tolerarse hasta un error del 10%, máxime no disponiendo de otro método para efectuar el dosage. En efecto, si por ejemplo una muestra tiene realmente 0,050% de acetona, y aplicando el método se obtiene 0,055 o 0,045%, es decir, un error del 10% el dato puede resultar lo mismo útil.

Se ha comprobado que los alcoholes etílico, metílico, isopropílico y alcoholes superiores por lo menos en las cantidades en que suelen hallarse en los alcoholes industriales, no molestan ni interfieren en esta reacción.

Así, en el laboratorio se han determinado las pequeñas cantidades de acetona existentes en el alcohol isopropílico técnico (90% de riqueza), y sobre diez muestras ensayadas se hallaron cantidades de acetona que oscilan entre 0,70 y 0,30% en volumen. El isopropanol puro que se usa como reactivo Tipo en el Laboratorio también tiene acetona, revelable por este método, aunque en cantidades mucho menores (menos de 0,005% en vol). Esta acetona quizá provenga de una oxidación del isopropanol por el oxígeno del aire.

También se utilizó esta reacción para revelar y determinar aproximadamente las pequeñas cantidades de acetona que se encuentran en los vinagres de alcohol como uno de los productos naturales de la acetificación del alcohol. En efecto, cuando este proceso ha sido bien llevado la acetona se halla en muy pequeñas cantidades (0,020-0,002%), pero si la acetificación ha sido mala se llega hasta el 1,0% y 1,5% como se ha comprobado en algunas muestras.

Se trabajó sobre el destilado del vinagre, neutralizado lo más exactamente posible, con soda al 30% hasta el viraje de los taninos, y luego con soda al 5% gota a gota hasta viraje de la fenoltaleína. Se tomó estas precauciones para evitar posibles pérdidas de acetona por condensación en medio alcalino fuerte con las aldehídos, a pesar de que los vinagres de alcohol apenas acusan aldehídos con el reactivo de Schiff.

Sobre estos destilados se hacía primero con 5c<sup>3</sup> más 5c<sup>3</sup> de alcohol puro 96% la reacción Penzoldt. Si daban resultado positivo, se dosaba con el método de Adams y Nicholls, y en caso contrario se aplicaba el Chelitzov y Nikitin.

En los casos que se hallaban cantidades menores de 0,05% que es el límite de sensibilidad de la Penzoldt, se procedía a confirmar la reacción del furfurool, agregando una cantidad conveniente de alcohol puro al destilado de vinagre y concentrando la acetona por destilación (10-20 veces) y efectuando luego la reacción Penzoldt.

..... Por otra parte, se ha utilizado ya esta reacción del furfurool en el laboratorio, para evaluar acetona en alcoholes donde era imposible aplicar otro método como el Messinger o el Adams y Nicholls debido a la pequeña cantidad de acetona ( - de 0,50% generalmente) y por hallarse esos alcoholes muy impurificados por aldehídos.

Por lo común se trata de muestras extraídas por los inspectores de I. Internos en el pequeño comercio, y de los que se sos-

pechan sean alcoholes revividos de la formula de desnaturalización ordinaria N°1, que como se sabe, contienen los alcoholes desnaturalizados segun ella : metileno e infestante Y.P.F.

El infractor saca del alcohol este último por completo con carbón o tierras absorbentes, y luego rectifica el alcohol desechando las cabezas, que es precisamente donde hay más acetona, y en el producto final esta se halla, por consiguiente, en muy pequeña cantidad y resulta difícil revelarla y aún más evaluarla. Por eso cuando se encuentra, en una muestra sospechosa, alcohol metílico, por la reacción Denigés, que es sumamente sensible, para confirmar la sospecha se trate de un alcohol revivido se aplica la reacción Penzoldt, y si esta dá resultado negativo entonces se recurre a la del furfurool.

Las únicas impurezas de los alcoholes que afectan la especificidad de esta reacción son las aldehidas, como indican los autores. No se puede hacer una determinación si la muestra acusa aldehidas con el Schiff.

Ahora bien, dicen tambien los autores que la destrucción o eliminación de aldehidos, sin pérdidas simultaneas de acetona es un problema sumamente difícil y aún no resuelto; las aldehidas se oxidan más facilmente, pero, todo procedimiento basado en esa circunstancia debe preveer pérdidas inevitables de acetona.

Los autores dan un método para eliminar aldehidas, basado en la oxidación de estas a acido por  $\text{MnO}_4\text{K}$  en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , que, segun dicen produce tan solo pérdidas de acetona de 0,4-0,6% y lo recomiendan para eliminar aldehidas de un alcohol donde se desee dosar acetona.

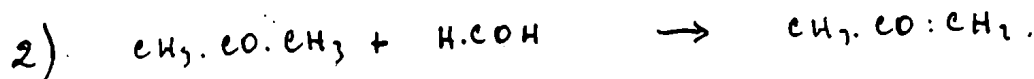
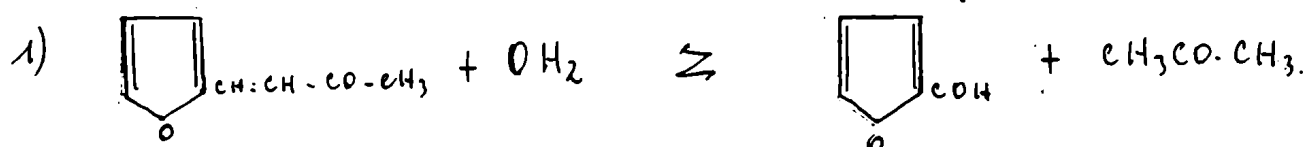
El asunto consiste en oxidar por persulfato al 0,1% en medio ácido ; calentar a 50°C ; y reducir el resto por ácido oxálico precipitando luego las sales manganosas por álcali , filtrar, neutralizar y dosar por el furfurool.

Resultó que al aplicar este procedimiento a un alcohol sin aldehidas , aparecieron estas en gran cantidad en el producto final. Se vé pues que el alcohol, por lo menos en esas condiciones, no se oxida completamente a ácido acético, y, cuando esta oxidación se asocia a la reacción de Schiff, para revelar la aldehida formada, constituye un método para la investigación de alcohol aún en pequeñas cantidades (décimas de grado),

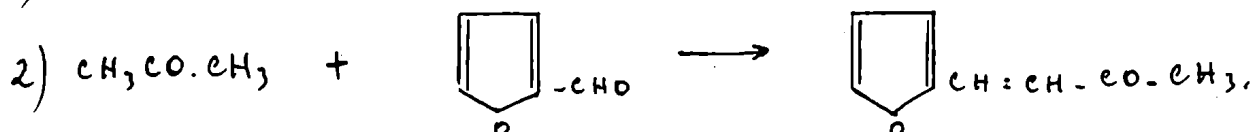
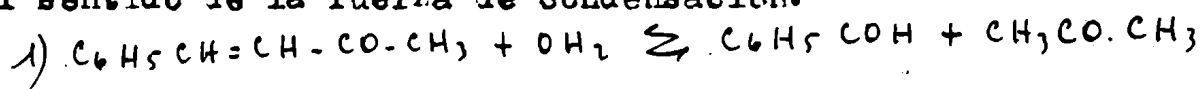
Esa técnica será tan buena como indican los autores, como se ha comprobado efectuando experiencias con mezclas de acetona y aldehida en solución acuosa , pero solo si no hay alcohol; por eso es precisamente que no nos interesa pues el problema es precisamente la evaluación en presencia de alcohol y la inevitable aldehida.

..... En cuanto al mecanismo por el cual las aldehidas influyen en esta reacción, en un estudio de los autores del punto de vista orgánico , se dice que ello es debido al hecho de que aquellas desalojan al furfurool de su combinación con la acetona y la coloración no se produce. El furfurool solo reacciona con la acetona, luego de las aldehidas alifáticas y solo si queda acetona en exceso.

Considerado el furfurool desde el punto de vista de su afinidad de combinación con la acetona, ocupa un lugar intermedio entre las aldehidas alifáticas por un lado y la benzalohida por el otro. Las aldehidas como el formol y la acetaldehida desplazan al furfurool de su combinación con la acetona , condensándose con esta última para dar productos incoloros muy complicados.



Con la benzaldehida es lo contrario. El furfural desplaza a esta en el sentido de la fuerza de condensación.



Todas las aldehidas vistas, se condensan con la acetona en medio alcalino, pero de ellas el furfural se distingue porque si está en exceso da luego por acción del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 60% una coloración rojo-violada, cosa que no ocurre con ninguna otra aldehida alifática o aromática.

.....

Para tener una idea acerca de la interferencia de las aldehidas en esta reacción, se realizaron experiencias con mezclas de acetona y aldehida etílica, en las cantidades más comunes de hallar en los alcoholes que se presentan en el Laboratorio.

Por ejemplo, en baloncitos de 50ml. se colocaron :

B<sub>1</sub>) 0,5c<sup>3</sup> sol. acet. 0,01% + 0,5c<sup>3</sup> sol. etanal 0,10 g/oo

B<sub>2</sub>) " " " + " " " 0,20 "

B<sub>3</sub>) " " " + 0,5c<sup>3</sup> agua destilada

B<sub>4</sub>) 0,5c<sup>3</sup> sol. etanal 0,10 g/oo + 0,5c<sup>3</sup> agua destilada

B<sub>5</sub>) " " " 0,20 " + " "

En el B<sub>1</sub> hay 1,5 moléculas de aldehida por cada una de acetona y en el B<sub>2</sub> hay 3 moléculas de aldehida etílica por molécula de acetona.

Se puso en todos lo<sup>3</sup> de la sol. OHNa al 5% , y se calentó

45' a 50°C en el baño de agua. No se observó coloración alguna en ninguno de ellos.

Se agregó entonces a todos  $1c^3$  sol. 0,2% furfurol y se volvió a calentar otros 45' a 50°C.

Ahora sí se obtuvieron los productos amarillos-verdosos de condensación del furfurol, siendo de tono más intenso donde había aldehidas.

Luego de agregar el  $SO_4H_2$  60% parecía que  $B_1, B_2$  y  $B_3$  eran iguales en intensidad, a primera vista, pero observando mejor usando el comparador "Hellige" se observaba que  $B_1$  y  $B_2$  eran de tono más oscuro y menos brillante que  $B_3$  donde solo había acetona. En cuanto a  $B_4$  y  $B_5$  dieron una coloración marrón claro, más intensa en  $B_5$  que parecería ser debido a un producto coloreado de la reacción de la aldehida con el furfurol.

..... La conclusión práctica que se saca de esta y otras experiencias similares, es que, en un alcohol que contenga igual cantidad de aldehida etílica que acetona, se puede revelar esta perfectamente por su condensación con el furfurol.

..... En lo que se refiere a la sensibilidad de esta reacción diremos que : usando sol. furfurol al 0,2% se revela la acetona contenida en  $1c^3$  de una solución acuosa de  $0,0005c^3\%$  o sea aproximadamente unos  $0,000004g$  de acetona. Con esa cantidad la reacción se vé todavía bien neta si se compara con la reacción en blanco y se usa un  $SO_4H_2$  que en esta última no dé más color que el correspondiente a la lenta carbonización del furfurol.

Si se usa sol. 0,3% de furfurol, ese color es aproximadamente para la misma cantidad de acetona, unas 3 veces más intenso. Pero algo menos brillante, por la carbonización del furfurol en gran exceso. También usando sol. 0,2% furfurol y acetona 0,005% se obtiene una intensidad tres veces mayor que con el de 0,1%.



Como se notará la reacción del furfurool reúne condiciones de especificidad, sensibilidad, sencillez, etc. que son de gran valor aún cuando mas no sea para su aplicación cualitativa en el Laboratorio, como en el caso de los vinagres de alcohol citados (los ensayos se efectuaron sobre unas treinta muestras provenientes de distintas usinas de acetificación) pues su resultado puede integrar la serie de datos a reunir, para poder opinar sobre si un vinagre puede o no considerarse como proveniente de la acetificación del alcohol.

En efecto, los vinagres artificiales, vale decir las soluciones de ácido acético del 4-6%, además de no tener absolutamente nada de alcohol, ni extracto seco y cenizas, no presentando el viraje de los taninos al neutralizar con soda, aplicando a sus destilados la reacción del furfurool, esta resulta negativa.

En cambio, todos los vinagres genuinos ensayados, provenientes de fabricas de seria responsabilidad industrial, dieron positiva aquella prueba, y eso usando furfurool sol. 0,2%, pues con el de 0,3% se aumenta el limite inferior de sensibilidad de la misma, como se ha visto.

.....

Una derivación muy interesante que se ha obtenido del estudio de la reacción de Chelínzev y Nikitin, para el trabajo en el Laboratorio, es la que resulta de la posibilidad de revelar pequeñas cantidades de isopropanol en los alcoholes, cosa que a menudo resulta difícil hacerlo con la reacción del índigo (Penzoldt), previa oxidación con agua de bromo, no solo por la sensibilidad limitada del mismo en este caso, sino porque se ha visto que al hacerla sobre alcoholes puros bien rectificadas, sin aldehidas, acetona y menos alcohol isopropilico, el cloroformo extrae un color azul pa-

recido al que dá el índigo, que se obtiene cuando hay acetona o alcohol isopropílico oxidado. El ensayo resulta, pues inseguro.

..... Se ha efectuado la siguiente experiencia:

Se preparó una solución acuosa de  $2,50\% \text{ } 3^3$  de alcohol isopropílico purísimo, y en tres tubos de ensayo se puso respectivamente:

- 1)  $1,00^3$  (sol. isop.) +  $90^3$  de agua destilada
- 2)  $1,00^3$  " +  $1,00^3$  de alcohol puro  $96^\circ\text{G/L}$   $80^3$  de agua
- 3)  $1,00^3$  de alcohol  $96^\circ\text{G.L.}$  +  $90^3$  de agua destilada.

Se agregó a todos  $50^3$  de agua de bromo saturada, se agitó a varilla, dejándolos luego estar destapados, hasta que se vaya el bromo (6-7h),

Se hace, con todos una solución al 5%, llevando  $50^3$  a  $1000^3$  con agua destilada; se toma  $1,00^3$  en los respectivos baloncitos, y, se efectúa la reacción del furfural como para la acetona.

El 2) dió el color rojo-violado netamente, pero los otros dos no dieron nada.

El 1) parece pues que no dá acetona, o sea no se oxida por que no hay alcohol etílico.

Tomando directamente  $1,00^3$  de 1), 2) y 3) resulta, al efectuar la reacción del furfural, que el 1) acusa muy poca acetona, el (2) se colorea intensamente al rojo-sangre, y el 3) dá el producto de condensación de color marrón, de las aldehidas producidas por el bromo .

Todos estas comprobaciones han sido confirmadas haciendo la reacción de Adams y Nicholls, sobre un duplicado del dispositivo anterior, pues el 1) apenas daba índigo, el 2) dá el índigo

22

en forma neta al extraer con 3-5c<sup>3</sup> de benzol.

Ahora bien, se ha hecho la siguiente curiosa comprobación; Si los tubos 1) y 2) que contienen respectivamente, isopropanol en solución acuosa y alcoholica a 10°C. L., se dejan, con los 5c<sup>3</sup> de agua de bromo, 15-20h en vez de 6-7h como en el caso anterior, se obtiene un mayor rendimiento en la oxidación del isopropanol en el 1) que en el 2)., hecho que se verificado tanto con la reacción del índigo, como con la de Chelintzev y Nikitin. Se observa además que en el 1) al cabo de ese tiempo, el bromo que da en exceso, mientras que en el 2), ha desaparecido.

Estas comprobaciones parecen indicar, pues, que el alcohol etílico acelera la oxidación del isopropanol, en un principio, pero como su presencia aumenta el gasto de agente oxidante, el rendimiento de aquella va decreciendo con el tiempo. En cambio el isopropanol en solución acuosa dispone de todo el material oxidante para su propia transformación a acetona, y el rendimiento de la misma, con el tiempo, alcanza y sobrepasa al del caso anterior.

La conclusión práctica que se saca de esta observación es la siguiente:

Al efectuar la reacción del furfurool para investigar isopropanol, si la cantidad de alcohol en el tubo es muy pequeña, hay que dar más tiempo de oxidación con el bromo.

En las condiciones que se efectuó la experiencia descripta, se revela isopropanol en la proporción de 0,008c<sup>3</sup> aproximadamente (dil. 1/15 y 1/20). Resultaría pues una 20 veces más sensible que la reacción del índigo (dil. 1/15).

Esta reacción tiene poca importancia, por su sensibilidad y especificidad, para comprobar infracción a la Ley de Alcoholes, en lo que respecta a revivificaciones de la Formula N°2 R. O. integrada como es sabido por Infestante Y. P. F. y alcohol isopropílico en un 4% aproximadamente

En efecto, si en un alcohol sospechoso no acusa isopropanol la reacción del índigo, se aplica entonces la del furfurool y si esta resulta positiva, es indudable se trata de una revivificación, pues es sabido, por investigaciones recientes que en los alcoholes industriales no puede existir isopropanol proveniente de la elaboración de los mismos.

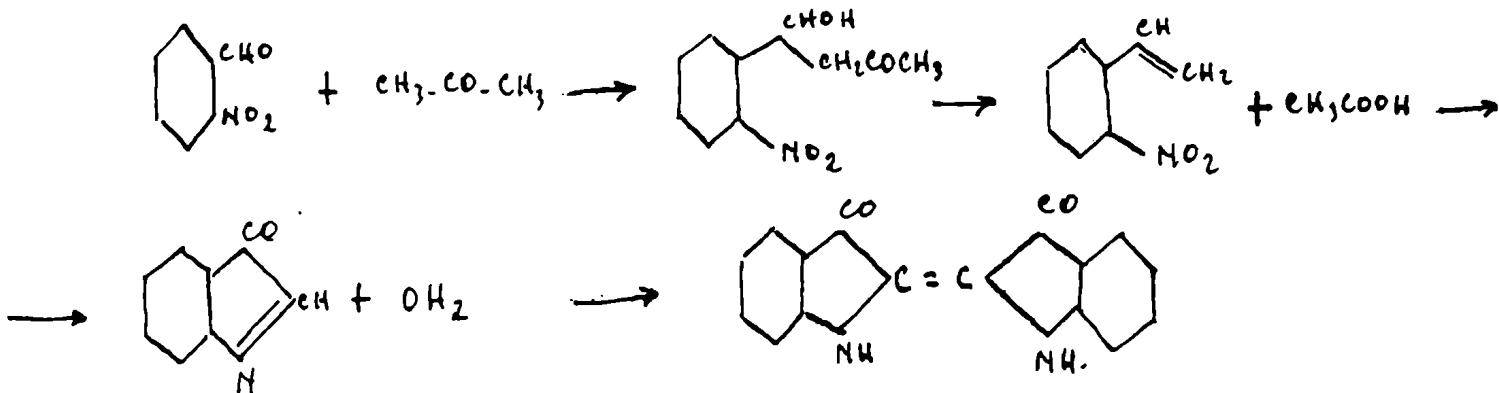
.....

Para terminar, diremos que esta reacción puede aplicarse a los alcoholes asegurando sus resultados dentro del 10% de error posible. La precaución que hay que tener es la de que  $10c^3$  del mismo no den positiva la reacción de Schiff. Las impurezas como alcoholes superiores, alcohol metílico y el isopropanol (si se halla) no molestan.

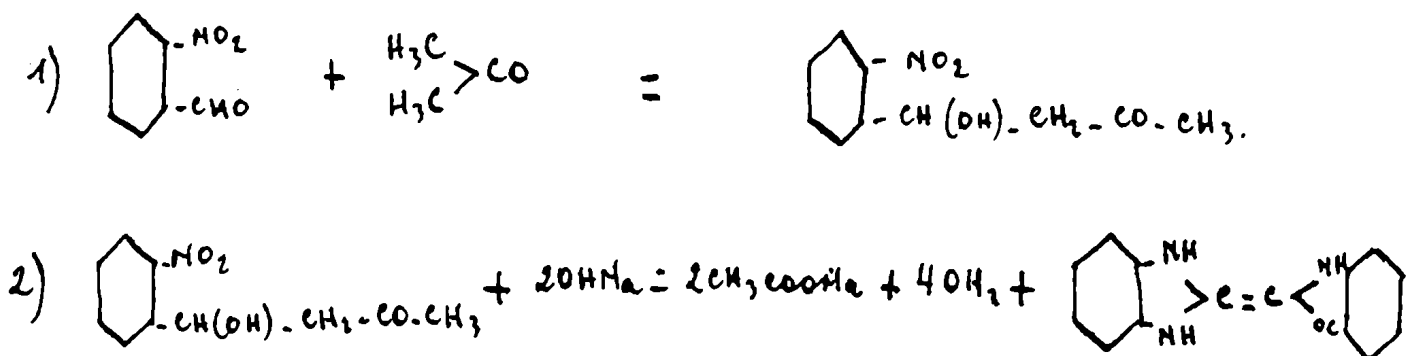
COMPROBACIONES EFECTUADAS AL APLICAR EL METODO DE ADAMS  
Y NICHOLLS A LOS ALCOHOLES INDUSTRIALES.

La descripción de este método por sus autores se halla en la revista *The Analyst*. 364, 2(1929) que se consultó en la A.Q.A. en el Vol. 54-2(1929).

Se trata de la aplicación con fines cuantitativos de la vieja reacción Penzoldt (*Z. Anal. Chem.* 24, 149(1885)) para la investigación de la acetona, y que a su vez, esta basada en el durante muchos años usado procedimiento de Bayer, para la fabricación industrial del índigo. Consiste en la condensación de la acetona con el *o*-nitrobenzaldehído para dar el "*o*-nitrofenil-acetonil-carbinol" que pierde una molécula de ácido acético, para dar un producto intermediario que a su vez pierde una molécula de agua, resultando el "semi-índigo" o "indolona" que no pudiendo existir libre se polimeriza inmediatamente, produciendo el índigo.



La segunda fase de la reacción se produce cuando el medio es alcalino, de modo, que puede formularse así



En el Laboratorio el método de Adams y Nicholls se usa en la siguiente forma: Como reactivos se tiene, una solución alcoholica a 50°C. L. de 1,0g%<sup>3</sup> de o-n-benzaldehida y una solución acuosa de 30g%<sup>3</sup> de OHNa puro. y como tipo madre, una solución acuosa de acetona al 10%<sup>3</sup>. Con esta última se hace en los tubos de ensayos la escala de tipos tomando 0,4-0,5-0,6-0,7-0,8-0,9-1,0-1,1-1,20<sup>3</sup> y llevando a un volumen de 10c<sup>3</sup> con agua destilada.

Es necesario usar escala de tipos pues se trata de comparar suspensiones de índigo, y la coloración va desde el amarillo claro hasta el verde intenso, y por consiguiente considerada desde el punto de vista colorimétrico no cumple la ley de Beer.

De la muestra se toma un volumen tal, dentro de esos 10c<sup>3</sup>, que por su contenido supuesto de acetona, caiga dentro de esa escala.

Se agrega a todos 10c<sup>3</sup> de reactivo, se agita a varilla y se agregan 0,50<sup>3</sup> de la soda al 30% ; luego se agitan bien con la varilla y se dejan estar 15-20' en sitio fresco y obscuro.

El límite inferior de sensibilidad de esta reacción hecha en la forma descripta, y en medio acuoso es de unos 0,04c<sup>3</sup> %<sup>3</sup> aproximadamente. En cuanto a la escala de tipos, se aprecia perfectamente la diferencia de 0,10<sup>3</sup> de tipo madre. Entre tubo y tubo hay pues una diferencia de 0,001c<sup>3</sup> de acetona o sea unos 0,0008g aproximadamente.

La colorimetría de esta reacción consiste pues en la comparación del color dado por las suspensiones de índigo obtenidas. En realidad no es pues, una verdadera colorimetría puesto que el producto coloreado no se halla en solución verdadera, sino que es una finísima suspensión que va precipitando con el tiempo formando un depósito de color azul en el fondo de los tubos y cabría entonces preguntarse si sus condiciones colorimétricas son idénticas a la de los que están en solución verdadera.

El método sería verdaderamente colorimétrico si se obtuvieran resultados positivos, al estudiar la modificación consistente en disolver el índigo por bencol o cloroformo.

Sin embargo, se ha comprobado experimentalmente, en solución acuosa, que es muy segura y reproduce perfectamente sus resultados, siempre que no haya presencia de aldehídos.

En efecto, el inconveniente mayor que presenta el método de Adams y Nicholls, al intentar aplicarlo a los alcoholes es la gran sensibilidad de la *c-u*-benzaldehida a la presencia de aldehídos.

Se ha comprobado con la experiencia, efectuando la reacción sobre mezclas artificiales de acetona y aldehida etílica en solución acuosa y alcohólica, que cantidades muy pequeñas de esta última, menores de  $0,05\text{g}/100\text{cc}^3$ , interfieren ya en la reacción, dando al parecer un producto de condensación, de color marrón que impide la comparación con los tipos.

Por la experiencia que se tiene de esta reacción, se puede decir, con respecto a las aldehidas, que solo es posible aplicarla con seguridad, cuando el reactivo de Schiff, no acusa aldehidas en los  $10\text{cc}^3$ , sean de muestra original o dilución posible de la misma, que se destinan al dosage.

Como el producto de color marrón que producen las aldehidas es muy parecido en su aspecto, al que se obtiene de la resinificación de las mismas en medio alcalino y con calefacción, se creyó en un principio que la interferencia fuera debida al mismo fenómeno, pero eso se descartó enseguida puesto que es difícil, que tan pequeña cantidad de aldehida, que como se ha demostrado, es capaz de imposibilitar el dosage, se resinifique en frío.

Se prueba muy sencillamente que no se trata de resinificación, poniendo  $5\text{cc}^3$  de un alcohol de  $90^\circ\text{G}$ . L. con  $0,30\%$  de aldehidas (Schiff) y exento de acetona, en cada uno de dos tubos de ensayo

se lleva a volumen de  $10\text{c}^3$ , con agua destilada y luego de enfriar se agrega al primero  $0,5\text{c}^3$  de la soda y al segundo el  $0^3$  de reactivo ; se verá despues de  $15''$  que no se produce ninguna coloración. Pero al poner en el primer tubo el  $0^3$  de reactivo y en el segundo los  $0,5\text{c}^3$  de soda ,se obtendrá la coloración marrón bien nota luego de ese tiempo.

Se comprueba ademas que en solución acuosa y alcoholica ,el producto de condensación de color marrón, aumenta con la cantidad de aldehida.

ademas, tomando  $50\text{c}^3$  de ese alcohol en un balón ,y agregando unos  $20-30\text{c}^3$  de soda al 30% para calentar luego a reflujo esa mezcla durante 1 hora y luego destilar recogiendo los  $50\text{c}^3$  se verificó que la aldehida salvada de la resinificación era suficiente para dar reacción con la o-n-benzaldehida en medio alcalino. Luego, no puede haber resinificación en el tubo de ensayo puesto que en el balón estuvo en condiciones óptimas para efectuarlo, vale decir calor y alcalinidad fuerte.

Se ha comprobado, ademas, que influye mucho en esta reacción la presencia de alcohol o mejor dicho la graduación alcoholica de la muestra a que se aplica. Se puso en varios tubos de ensayo  $0,5\text{c}^3$  sol. acetona al 1%, completando en el  $1^\circ$  a  $10\text{c}^3$  con agua, y los restantes tambien pero luego de haber agregado  $1-2-3-4-5\text{c}^3$  de alcohol puro exento de aldehidos. Se hizo la reacción resultando que la intensidad de color de la suspensión de indigo aumentaba con el alcohol hecho que se verificó extrayéndolo con dos  $\text{c}^3$  de cloroformo puro.

Por consiguiente para hacer esta reacción es muy importante que tipos y muestras esten en igualdad de concentración alcoholica.

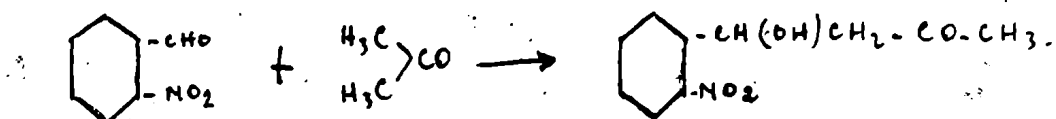
Parecería pues que el alcohol etílico actuara favore



ciendo la reacción total o alguna de sus etapas. En este último caso sería en la 1ª, vale decir al formarse el o-nitrofenil-acetonil-carbinol, y el motivo quizá fuera por una mayor vehiculización del reactivo, que es bastante soluble en alcohol etílico o metílico pero insoluble en agua.

Esta explicación sobre el efecto del alcohol ha sido sugerida por la lectura de una colaboración aparecida en la revista J. Soc. Chem. Ind. 51, 276 (1932), sobre la reacción Penzoldt, por R. Raw.

Segun la técnica de Raw, se usa fuerte concentración de alcohol etílico o metílico, o-n-benzaldehida sólida; además calienta después de agregar esta, y de mezclar al poner la soda. Dice que conviene proceder así, a los efectos de una mayor sensibilidad, porque en el método clásico, el agregado de la soda inmediatamente después del reactivo, traba la 1ª fase de la reacción, o sea :



Queda pues, comprobado, que al efectuar la reacción Penzoldt conviene una graduación alcohólica alta.

Ahora bien, a efectos de comprobar si era posible bajar el límite de sensibilidad de la reacción, aumentando el tiempo de contacto con el reactivo o favoreciendo con la calefacción la 1ª fase de la misma, se hizo la siguiente experiencia :

En tres tubos de ensayo, se puso lo<sup>3</sup>. de sol. 1% acetona en cada uno llevando a 10c<sup>3</sup> con agua. Se agregó a todos lo<sup>3</sup> de reactivo, y luego de agitar se dejó el 1º tubo en reposo a la temperatura ambiente, unos 45'. El 2º con calefacción de 15' en baño-maría a 50° ; el 3º se dejó el tiempo de contacto necesario para agregar el 0,5c<sup>3</sup> de soda al 30%.

Resultaron todos los tubos con igual intensidad de coloración. Luego eso significa que no aumenté el rendimiento de índigo, ni aumentando, el tiempo de contacto ni calentando

El calentamiento luego de agregar la soda, no conviene pues el reactivo se resinifica, dando un color pardo oscuro que enmascararía la reacción.

..... Al aplicar esta reacción a la evaluación de alcohol isoprópicico (método Oficial) previa oxidación del mismo a acetona con agua de bromo, hay a menudo dificultades en la comparación de las coloraciones amarillas que se obtienen, y ha dado buenos resultados en el Laboratorio la sugestión del Sr. Candiotti de disolver el índigo formado, con benzol puro consiguiéndose así una coloración azul más fácil de comparar. La reacción con esa modificación se hace de la siguiente forma:

Como se sabe, usamos de tipo : 1, 0-1, 1-1, 2-1, 3-1, 4-1, 5c<sup>3</sup> de isopropanol puro al 2, 5c<sup>3</sup>%<sup>3</sup> en alcohol etílico puro a 10°C. L. que se colocan en respectivos tubos de ensayo, llevando a 10c<sup>3</sup> con alcohol a 10°C. L. puro y agregando luego 5c<sup>3</sup> agua de Br<sub>2</sub> sat. Se dejan en reposo por lo menos 6h. Luego, se agregan a todos 1c<sup>3</sup> de o-n-benzaldehida al 1% en alcohol a 50°C. L., se agita, y 2c<sup>3</sup> de soda al 30% se agitan a varilla y se dejan estar 15-20' en lugar obscuro. Luego, se les agrega unos 3-5c<sup>3</sup> de benzol puro a todos, se agitan fuertemente un mismo número de veces; se deja decantar formándose las dos capas y luego se sumergen los tubos en un baño de agua a 40-50°C, por unos 10', hasta el límite de separación de la capa de benzol con la acuosa. Con esta calefacción se consiguen hacer subir al anillo las gotitas de benzol que quedan en la capa acuosa; se ayuda con agitación haciendo rodar los tubos entre las palmas de las manos.

La escala de los tipos, con esa diferencia, se forma muy bien y los resultados obtenidos se reproducen perfectamente al efectuar, por ejemplo, cinco reacciones en iguales condiciones de concentración. Ahora, en cuanto a la cantidad de benzol a usar depende

de la de índigo a extraer pues no debe quedar nada de este pegado a la pared del tubo de ensayo.

De la muestra a ensayar se toma un volumen tal, que por su contenido en isopropanol se sospecha que caerá dentro de la escala y cuidando además que el grado alcohólico sea igual al de los tipos, pues se ha comprobado que la oxidación del isopropanol a acetona por el agua de bromo, es proporcional a la cantidad de alcohol etílico presente.

En efecto, se hicieron ensayos comparativos con igual cantidad de isopropanol y cantidades crecientes de alcohol (10-20-30%) oxidando con agua de  $\text{Br}_2$  por 6h. y efectuando luego la reacción del índigo, que se extrajo con benzol o cloroformo. Se notó que la cantidad del mismo formada en el tubo que no tenía alcohol era mucho menor que en los otros.

Ahora bien, la concentración alcohólica no debe ser muy alta pues sino se forma mucha aldehida por acción del  $\text{Br}_2$ , que luego molestaría al aplicar el Adams y Nicholls. Se usan 10°G.L.

En caso que el alcohol a examinar, tenga originalmente mucha aldehidas o acetona, se eliminaran estas por tratamiento con el clorhidrato de 2-4dinitrofenilhidrazina que precipita cuantitativamente aldehidas y acetona, y, en el filtrado, luego de absorber con carbón animal, el resto del reactivo, se determina el isopropanol.

..... Otra dificultad que presenta el método de Adams y Nicholls es que cuando se trata de aplicarlo a un alcohol de alta graduación (90-96°G.L.) y pequeña cantidad de aldehidas (0,04-0,06%) como entonces, es necesario tomar 10c<sup>3</sup>, al agregar los 0,5c<sup>3</sup> de soda esta se insolubiliza y el medio se enturbia, impidiendo la comparación.

Para terminar, diremos que la posibilidad de aplicar la reacción a los alcoholes para determinar acetona, depende principalmente de la relación en que esten las cantidades de esta y de

aldehidas. En efecto, si esa relación tiene un valor tal, de modo que puede hacerse una dilución, para la cual,  $10c^3$  de la misma no den positiva la reacción de Schiff, y el contenido de acetona de esos  $10c^3$ , caiga dentro del límite inferior de sensibilidad del método, puede aplicarse este con seguridad.

En ese caso se hallan, por ejemplo los destilados de vinagre de alcohol, a los cuales se puede aplicar directamente, pues el Schiff apenas acusa aldehidas en ellos.

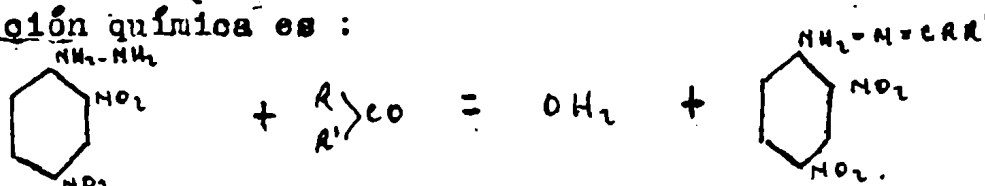
En el Laboratorio se evaluaron así, cantidades de acetona entre 0,80 y 1,50  $\text{o}/\text{oo}$  en vinagres de alcohol ( cinco muestras) elaborados en malas condiciones, y que se presentaban con acidez baja, aspecto turbio y conteniendo anguílulas.

CONSIDERACIONES TEORICAS Y PRACTICAS RESPECTO DE LAS POSIBILIDADES QUE OFRECE EL USO DE LA 2-4-DINITROFENILHIDRAZINA PARA LOS ALCOHOLES INDUSTRIALES.

.....

La solución de 0,20g %<sup>3</sup> en ClH.1N se usa en el Laboratorio para eliminar acetona de los alcoholes donde se va a determinar alcohol isopropílico por el método de Adams y Nicholls.

La reacción química es :



Se obtiene, pues la hidrazona en cuya gravimetría se basa la determinación. Las aldehidas por una reacción de condensación similar dan también la correspondiente hidrazona.

Un estudio práctico, de esta reacción con vistas de aplicación al análisis, se consultó en la revista: Ind. Eng. Chem. A. E. 6; 454-6 (1934), con el título: "determinación de compuestos carbonílicos por medio de la 2-4Dinitrofenilhidrazina" por H. A. Iddles y C. E. Jackson.

Los autores hacen un estudio de las condiciones de la precipitación, variando factores como: la concentración, temperatura, exceso de reactivo, dilución. Por ejemplo del tiempo de contacto, hallan que el óptimo es 1h. puesto que mayor permanencia baja el rendimiento (de 99,15 a 93,50%) debido a la lenta hidrólisis de la hidrazona. En cuanto al exceso de reactivo, se nota que mejora la recuperación (de 97,0 a 99,15%). La temperatura conviene que sea baja (0°C) y en lo se refiere a la dilución luego de la precipitación, se vé que no tiene mayor efecto sobre el rendimiento.

Inego hacen un estudio comparativo de los rendimientos ob-

tenidos en la recuperación de varias aldehidas y cetonas, llegando para la acetaldéhida a un promedio de 95,04% y para la acetona 97,49%. Parece que la recuperación de aldehidas y cetonas alifáticas varía entre 95,04 y 98,29%, y, aumenta con el peso molecular de las mismas. El método parece ser muy eficaz, sobre todo para compuestos aromáticos, salvo en la vainillina con la que dá resultados erroneos debido posiblemente a fenómenos de oclusión

La técnica, a grandes rasgos, consiste en agregar a la solución acuosa de acetona el reactivo gota a gota. La mezcla se deja 1h. en baño de hielo-agua; se filtra por crisol Gooch y luego se lava sucesivamente con  $\text{ClH}_2\text{N}$  y agua, se le seca en vacío parcial (90 mm) sobre  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Desde ya se ve la imposibilidad de aplicar, por lo menos en forma directa, esta precipitación de acetona a los alcoholes debido a la inevitable coexistencia en los mismos de la aldehida etílica, que siempre se halla aún en cantidades menores de  $0,05\text{g}/\text{cc}^3$

Sin embargo, para conocer hasta que punto era imposible, la aplicación de un procedimiento semejante, se hicieron varias experiencias de caracter cualitativo, sobre algunos de los factores que influyen en la precipitación y, para conocer además la sensibilidad del reactivo respecto de la aldehida etílica.

.... Como reactivos se usaron : una solución de 0,20g de 2-4 Dinitrofenilhidrazina en en  $100\text{cc}^3$  de  $\text{ClH}_2\text{N}$  como precipitante. La solución de acetona usada era de  $0,08\text{g}/\text{cc}^3$  y la de aldehida etílica de  $0,10\text{g}/\text{cc}^3$ .

En un tubo de ensayo se colocó  $1\text{cc}^3$  de la solución de aldehida completando el volumen a  $5\text{cc}^3$  con agua destilada y en otro se puso  $5\text{cc}^3$  de la solución de acetona. Se hizo lo mismo en otros dos tubos respectivamente.

Se agregó a los dos primeros  $5\text{cc}^3$  de reactivo a temperatura ambiente y a los otros dos, luego de calentarlos a  $50^\circ-60^\circ\text{C}$ .

En los tubos a temperatura ambiente, el precipitado se obtuvo casi inmediatamente, pero en los calentados había enturbiamiento del medio solo al enfriar a  $20^{\circ}\text{C}$ ; si se vuelve a calentar a  $50^{\circ}\text{C}$  el precipitado se redisuelve para volver a aparecer al enfriar

Si, en dos tubos cada uno con  $5\text{c}^3$  de la solución de acetona, se agregan  $5\text{c}^3$  de reactivo, y, mientras uno se deja a temperatura ambiente, el otro se sumerge en mezcla agua-hielo, se nota, que en este último la turbidez aparece más pronto.

Luego, una baja temperatura influye en la velocidad de la reacción positivamente y además aumenta el rendimiento de la recuperación por disminución de la solubilidad de la hidrazona.

.... Se hizo también una experiencia para conocer la influencia del alcohol etílico, en la precipitación.

Para ello se puso  $2\text{c}^3$  de sol. aldehído etílico al  $0,10\text{g}/\text{cc}$  en 6 tubos de ensayo, llevando el 1° a  $5\text{c}^3$  con agua. A los restantes se les agregó :  $0,5-1,0-1,5-2,0\text{c}^3$  alcohol puro, exento de aldehídos completando a  $5\text{c}^3$  con agua destilada. se trataron todos con  $5\text{c}^3$  de reactivo y la precipitación en el 1° fué inmediata y abundante. Los demás, van enturbiando más lentamente a medida que aumenta el alcohol; los tubos 5° y 6° no dan precipitado.

Esto prueba que el alcohol tiene que influir en el rendimiento de la recuperación, por la solubilidad de la hidrazona precipitada, en el mismo.

.... Se sospechó además por las experiencias efectuadas que el reactivo era más sensible, por lo menos, para la aldehído etílico, que el mismo reactivo de Schiff.

Comparando, en efecto con la reacción Schiff, que aún revela la aldehído etílico en  $1\text{c}^3$  de solución  $0,10\text{g}/\text{cc}$  en  $5\text{c}^3$  de volu-

men total, como este reactivo dá el precipitado bien neto con  $0,4c^3$  de la misma solución, resulta ser dos a tres veces más sensible que la reacción de la fucsina decolorada.

Es por consiguiente un reactivo muy bueno para revelar pequeñas cantidades de alcohol (p. ejem. en los vinagres) por su transformación en aldehida por oxidación.

La precipitación de la aldehida es pues muy completa, como se ha comprobado, y constituye su uso, un excelente método más que se puede proponer para la eliminación de aldehidas y acetona, principalmente las primeras, en los alcoholes o aguardientes donde se desee evaluar alcoholes superiores, por ejemplo con el método de Rocquès y en la aplicación del cual molestan por sufrir carbonización con el  $SO_4H_2$ .

Esto se comprobó de la siguiente manera ;

Se tomó, en un Erlenmeyer de  $250c^3$ ,  $10c^3$  de un alcohol mal gusto con  $0,50g/coc^3$  de aldehida etílica (Schiff) y una graduación de  $95^{\circ}G.L.$  (balanza). Se precipitaron aquellas con  $10c^3$  de reactivo agregado gota a gota y se diluyó luego agregando unos  $100c^3$  de agua destilada; se dejó en baño de hielo-agua por 1h, agitando de vez en cuando. Luego, se filtró por papel de filtro común, recogiendo en un balón de destilación de  $500c^3$ , lavando 2 veces con unos  $20c^3$  de agua destilada helada. Se destiló, recogiendo unos  $20c^3$  para tener una graduación alcohólica aproximada de  $50^{\circ}G.L.$  para poder efectuar la reacción de Schiff, usando un tipo de  $0,05g/coc^3$  en alcohol a  $50^{\circ}G.L.$

Para hacer la reacción se tomaron  $10c^3$  del destilado y se agregaron  $4c^3$  del reactivo de Schiff.

Apenas acusa rastros de aldehida (menos de  $0,025g/coc^3$ ).

A pesar de que se precipitó de nuevo el mismo alcohol con  $20c^3$  de reactivo, no se pudo obtener el Schiff completamente negativo; pero eso no se debe, muy probablemente, a aldehida sin separar, sino más bien, a la destilación efectuada al aire y presión



normal y que produce la oxidación del alcohol, favorecida por el enorme aumento de superficie de contacto durante la misma; habría pues, que destilar a presión reducida (30-120mm) o en corriente de gas inerte ( $N_2$  o  $CO_2$ ) para lo cual es necesario una instalación especial.

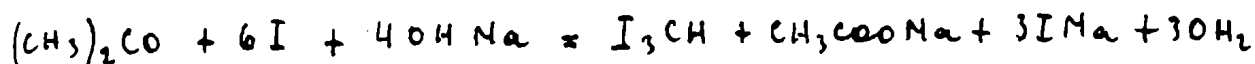
Parece ser, que la posibilidad de aplicar este reactivo, para la eliminación de aldehidas no se ha considerado hasta ahora y no figura entre los usados por M. V. Ionescu y V. N. Georgescu. Bull. Soc. Chim. 53, 898-909 (1933). Sería pues interesante estudiar su aplicación con ese objeto. Por lo pronto se ha comprobado en el laboratorio, su mayor sencillez y rendimiento que el clásico método del fosfato de anilina. En efecto, con ensayos comparativos, se ha visto que la cantidad de aldehida, restante de la eliminación, es mucho mayor en este último que en el primero.

..... Para concluir, diremos que, el hecho comprobado de ser la 2-4 Dinitrofenilhidrazina tan sensible para la aldehida etílica, sienta mal precedente para una posible aplicación de esta reacción a la evaluación de acetona en los alcoholes. Por otra parte, esto sería posible, si se hallara el método para destruir aldehidas sin afectar la acetona, cosa que parece muy difícil; o bien precipitar las dos aldehida y acetona según una técnica standard perfectamente trazada en base a estudios sobre temperatura, solubilidad, etc, debiéndose conocer el título del reactivo para ambas, o sea, conocer el peso de hidrazona correspondiente a la presencia de 1mg de acetona y de aldehida, y asegurándose si hay o no variaciones en el rendimiento de la recuperación variando las concentraciones de ambas. Las aldehidas se decarían por Schiff, y, el peso de la hidrazona se descontaría del total hallado como correspondiente a aldehida más acetona.

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LAS POSIBILIDADES DE USO  
DE METODOS IODOMETRICOS.

Como se sabe, el método clásico para el dosage de acetona por iodometría es el basado en la reacción de Messinger, que consiste en la absorción de iodo en medio alcalino por aquella, para dar un precipitado de color amarillo claro y olor característico: el iodoformo.

La reacción química es la siguiente:



Aplicada a fines analíticos cuantitativos podemos dividirla en tres etapas:

1º. La enolización de la acetona por el álcali haciéndola capaz de absorber el iodo. Es instantánea.

2º La iodinación propiamente dicha, por agregado del iodo con formación del hipiodito. Según Goodwin el iodo debe agregarse lentamente y con agitación continua para evitar la formación de iodatos, que determinaría luego un gasto en exceso de tiosulfato.

3º. Regeneración del iodo no utilizado, por descomposición del hipiodito con ácido que debe quedar en ligero exceso (Goodwin) para titular luego con tiosulfato.

La reacción es excelente para la evaluación de acetona por su sencillez, exactitud y precisión, pues, de la experiencia que de ella se tiene y por las noticias e informes de trabajos con ella efectuados, se sabe que el error que se puede cometer, trabajando en soluciones acuosas no es mayor del 1%, siempre que se tengan en cuenta al realizarla las precauciones que aconsejan investigadores como Goodwin, en la J. Am. Chem. Soc. 42, 39 (1920), respecto de la alcalinidad, influencia de la luz, aire, agitación, ect.

Pero, el inconveniente grande de esta reacción es su poca

especificidad, pues da errores por exceso toda especie química capaz de absorber yodo en medio alcalino, ya sea, por su misma estructura molecular original (dobles ligaduras), por transformaciones que sufra por acción del álcali (enolización), o, por influencia oxidante del yodo en medio alcalino.

Esto hace imposible la aplicación de la reacción para la evaluación de la acetona en los alcoholes industriales. En efecto, el alcohol etílico y las aldehidas dan también el yodoformo, por lo menos, en las condiciones de alcalinidad que son óptimas para la absorción de yodo por la acetona. Últimamente se ha visto la ficha de un trabajo, sobre investigación cualitativa de acetona en mezclas con alcohol; parece ser que trabajan con una mezcla buffer (buffer de Clark) para obtener un pH de 9,0-9,4 y agregan la mezcla en gotas sobre el mismo; en esas condiciones, el alcohol no da yodoformo. La ficha es: Chem. Weekblad (1926) J. Van der Lee.

..... La forma en que se practica la reacción de Messinger para la evaluación de acetona en el Laboratorio, es la dada por Villavechia. TI Pag. 64.

En un Erlenmeyer, de tapa esmerilada, de 250c<sup>3</sup>, se pone el volumen de muestra que tenga 30-40mg de acetona; se agregan 10c<sup>3</sup> de solución 2N de OHK y luego con agitación continua 40c<sup>3</sup> de yodo N/5. Se deja estar 1h. en sitio fresco y obscuro agitando de vez en cuando. Luego, se acidifica con 10,5c<sup>3</sup> de ácido sulfúrico 2N. agitando continuamente y se valora el yodo en exceso por S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> N/10.

Puesto que en la mezcla: acetona-aldehida-alcohol etílico los tres absorben yodo en medio alcalino dando yodoformo se pensó que conociendo los ml. de yodo N/10 absorbidos por ml. de alcohol y por mg de aldehida etílica y averiguando la graduación al-

alcohólica por la balanza y el contenido de aldehídos por colorimetría (Schiff), descontar del total de ml. de iodo N/10 absorbido por la mezcla, los correspondientes a estos dos últimos. Para ello, es necesario verificar, si la absorción de iodo en una mezcla tal, es uniforme y aditiva, vale decir si los tres componentes absorben siempre la misma cantidad de iodo, en ella como individualmente y sin influencias mutuas.

..... Se trabajó con un alcohol puro Mattaldi de 95,5 G.L. exento de aldehidos y una solución de 1,0ga/cc<sup>3</sup> de aldehida etílica, controlada con el tipo de 0,05ga/cc<sup>3</sup> en alcohol a 50°C. L. dado por Villa Vieja, por colorimetría (Schiff).

Yá, por las experiencias realizadas con el alcohol individualmente, se vió que la absorción no era uniforme, o sea, variaba a través de varias determinaciones, hechas en iguales condiciones; así por ejemplo, realizando simultaneamente 5 operaciones con 1,0-2,0-3,0-4,0-5,0cc<sup>3</sup> del alcohol y refiriendo luego todos esos valores a 1,0cc<sup>3</sup> de alcohol los resultados fueron que: 1,0cc<sup>3</sup> de alcohol de 95°, 5G.L. absorben: 5,7-5,0-5,5-5,1-5,6cc<sup>3</sup> de iodo N/10. Haciendo el promedio, está dá que 1,0cc<sup>3</sup> de alcohol puro 100°C. L. absorben 5,7cc<sup>3</sup> de iodo N/10.

En cambio la aldehida etílica absorbe iodo uniformemente, pues, en una experiencia similar a la anterior resultó que 1,0cc<sup>3</sup> de la solución de aldehida absorbían: 1,0-0,9-0,9-0,9-1,0cc<sup>3</sup> de iodo N/10

Se hicieron, también experiencias haciendo absorber iodo individualmente a aldehidos y alcohol, y a mezclas de los mismos, resultando que la suma de las absorciones por separado, no correspondía al valor que se obtenía en la mezcla. Lo mismo, cuando se hicieron los ensayos con acetona, alcohol y aldehida.

La explicación de la falta de uniformidad en la absorción

de iodo por el alcohol, parecería ser, que mientras la acetona y la aldehida lo hacen directamente por razones de estructura molecular, el alcohol debe primero pasar a aldehido, por acción del medio oxidante del hipiodito, y, recién entonces absorber iodo para dar el iodoformo. Esto, se halla sugerido, por la observación de que, al agregar iodo, este último se obtiene inmediatamente tanto con la acetona como con la aldehida, pero el alcohol lo da luego de un tiempo, que se supone, es el necesario para que el hipiodito lo oxide a aldehida.

Se ha comprobado que el alcohol metílico, por lo menos en las condiciones de la reacción Messinger, no da iodoformo y los pequeños valores de absorción que se notan deben ser debidos a gastos de iodo al ser oxidado a ácido fórmico. Se trabajó con un alcohol metílico puro, para análisis.

..... Se realizaron varias experiencias, para conocer los resultados que se obtenían al pretender descontar los  $c^3$  de  $I_2/N/10$  absorbidos por (alcohol + aldehida) al total comprobado en la mezcla (alcohol + aldehida + acetona).

Se usó un alcohol Mattalá puro, de rectificación reciente exento de aldehidas y alcoholes superiores, al que se agregó solución de aldehida etílica al 7,0g%<sup>3</sup> (Schiff), de modo que resultara con 1,0g/100<sup>3</sup> de la misma y una solución acuosa de acetona aproximadamente 1,0c%<sup>3</sup>.

Se usaban tres Erlenmeyers de tapa esmerilada: el 1° con 5c<sup>3</sup> del alcohol; el 2° con 5c<sup>3</sup> de alcohol más 3-4c<sup>3</sup> sol. acetona y, el 3° con 3-4c<sup>3</sup> sol. acetona. En todos los casos, se agregaban esas drogas sobre los 10c<sup>3</sup> de OHK. 2N yá colocados en el Erlenmeyer, y se completaba a 20c<sup>3</sup> con agua destilada.

Se efectuaba la reacción y se descontaban de los  $c^3$  de  $I_2/N/10$  absorbidos por (alcohol + aldehida + acetona) los absorbidos por

(alcohol + aldehida). Operando con 30-40mg de acetona se comprobaba que los contenidos de la misma, conseguidos de esa manera, adolecían de errores muy grandes respecto de la valoración directa.

Un ejemplo de esos resultados es el siguiente:

		$0^3 I_2$ N/10 abs.	
1). 50 <sup>3</sup> alcohol	40 <sup>3</sup> acetona .....	57,8	} $\Delta = 21,6$
2) " "	----- .....	36,2	
3) -----	40 <sup>3</sup> acetona .....	32,0	

luego,  $32,0 - 21,6 = 10,40^3 I_2$  de diferencia, que usando el factor 0,9667, y tratándose de unos 31mg de acetona serían más de 30% de error relativo, con respecto a la directa.

Queda pues demostrado, prácticamente la imposibilidad de aplicar con éxito un artificio semejante al proyectado, debido a no existir aditividad en la absorción de  $I_2$  por los componentes de la mezcla, quizá como resultado de diferencias en las velocidades de reacción de los mismos.

-----  
.....

ESTUDIO PRACTICO DEL METODO DE DOSAGE DE ACETONA DE F. Fleury Y  
Y. Awad , EN SU APLICACION A LOS ALCOHOLES.

Este trabajo se ha efectuado teniendo en cuenta el realizado por los autores sobre las orinas. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8, 550-64(1926))

Se vió que el método de Messinger es muy seguro y exacto para la evaluación de acetona, siempre que no haya otras sustancias que absorban o consuman iodo. El método, es pues, poco específico. Se trató, entonces, de hallar en la bibliografía algún procedimiento que permitiera aislar la acetona de las mezclas, para poder luego aplicar la determinación iodométrica.

Se encontró un trabajo sobre evaluación de acetona en la orina, basado en la aplicación de la reacción de Bougault y Gros, de caracter cualitativo, consistente en la precipitación en frío de la misma, por un reactivo Nessler especial, de mayor riqueza en IK.

En el mismo trabajo hay un estudio, sobre la recuperación de acetona con el reactivo Denigés, que se efectua en caliente. Los autores indican como más conveniente y sencillo el uso del Nessler segun Bougault y Gros. Es este, pues el que nos hemos dedicado a estudiar practicamente, puesto que reúne condiciones muy promisoras.

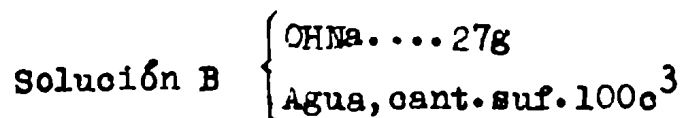
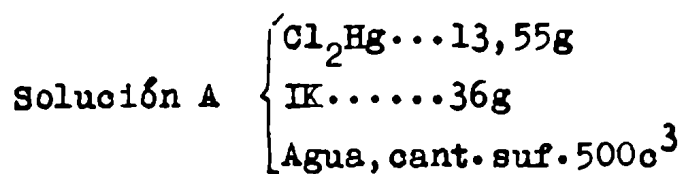
En efecto, además de ser de ejecución sencilla y con reactivos comunes en el Laboratorio, se tuvo en cuenta el hecho de haber sido ensayado para las orinas, donde la acetona se halla acompañada de muchas sustancias que deben ser eliminadas antes de la determinación de la misma.

El cloro-iodo-mercuriato de potasio (reactivo de Nessler) en frío y con una preparación especial, es un reactivo que, en medio fuertemente alcalino, tiene una acción precipitante específica sobre la acetona, oxidando las impurezas que acompañan a la misma simultaneamente (en nuestro caso serían el alcohol y las aldehidas)

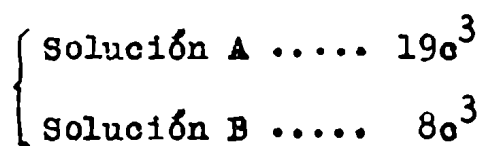
Los autores dan el dispositivo a aplicar en caso de presencia de aldehidas , las cuales son tambien determinadas al mismo tiempo. Nuestro trabajo es por consiguiente, comprobar si el procedimiento tiene exito, no solo en presencia de aldehidas, sino tambien del alcohol etílico.

Parece ser que la acetona, en solución acuosa, precipita con el reactivo de Nessler hasta casi una dilución de 1/400.000. y solo se precipita por completo, si por lo menos hay 3,6c<sup>3</sup> de reactivo por mg. de acetona (Bougault y Gros), vale decir un gran exceso.

Los mismos autores dan la siguiente fórmula para el reactivo , a usar con ese propósito:



En el momento del uso se mezclan ambas en la proporción de



El precipitado formado es completamente insoluble en agua y por su fórmula centesimal, tiene un 4% de acetona, estando constituido principalmente por óxido de mercurio (47,3%) y sales halogenadas de mercurio, sobre todo ioduro. La acetona, entra pues, en pequeña proporción lo que explica la gran sensibilidad de la reacción

Las distintas técnicas aplicadas por los autores en las orinas, sea sobre la muestra original o el destilado de la misma , así como en presencia o no de aldehidas, se hallan muy mal descrip



tas, pues, además de no explicar teóricamente el porqué de las mismas, y las variaciones para uno y otro caso, hay muchos errores y omisiones muy probablemente, de imprenta.

Por ejemplo, no explica porqué al evaluar iodométricamente la acetona recuperada, pone la solución de iodo N/10 antes de la soda, cuando es bien sabido por los investigadores que han estudiado el método de Messinger, que debe procederse al revés, para enolizar la acetona, colocándola previamente en condiciones de absorber el iodo. Hay además errores evidentes en las cantidades de los reactivos que indicar para efectuar la iodometría, como por ejemplo, cuando pretende neutralizar 50<sup>3</sup> de soda al 27%, con 150<sup>3</sup> de ClH. 5N.; quedan unos 80<sup>3</sup> de ácido 5N. libre, y la iodometría da errores grandes porqué al titular luego el iodo en exceso se gasta más tiosulfato cuando mayor es la acidez.

Estos errores y omisiones, hacen pues muy trabajoso y difícil, el tratar de estudiar la aplicación a los alcoholes de este método para aislar y evaluar la acetona, de modo que al considerarlo prácticamente, nos proponemos hacerlo en forma simple y sencilla, para ver si es posible obtener resultados aceptables de primera intención, puesto que una investigación sistemática y ordenada llevaría a comenzar por estudiar la reacción desde el punto de vista Orgánico, trabajo que resultaría muy largo y difícil, para quizá obtener resultados negativos.

-----

..... Se comenzó por preparar una solución de acetona de 0,50<sup>3</sup>%<sup>3</sup> con droga Merk, para análisis, y con todas las precauciones del caso para evitar pérdidas.

Con esta solución se hicieron dos clases de ensayos

unos usandola tal cual, vale decir, pura y otros utilizándola mezclada con alcohol y aldehida etilica.

..... SOLUCIONES ACUOSAS DE ACETONA:

La mejor de todas las técnicas ensayadas es la que se explica a continuación :

..... En un tubo de centrifuga, de 50ml, modelo Internacional, se pone: 1,00-0,80-0,60c<sup>3</sup> de la solución de acetona preparada y cantidad suficiente de agua para tener un volumen de 50c<sup>3</sup>.; se agrega entonces, con una pipeta de 10c<sup>3</sup>, por las paredes y agitando el tubo per rotación 40c<sup>3</sup> de reactivo preparado recientemente, mezclando 28c<sup>3</sup> de sol.A y 12c<sup>3</sup> de sol.B; se tapa con un cristalizador o vidrio de reloj y se deja estar unos 30'. Se forma un ppdo. voluminoso de color amarillo canario, que se va depositando.

Luego de ese tiempo se centrifuga unos 30' a 1500 revoluciones. Obtenido el culote amarillo, se coloca el tubo en agua helada y se va vertiendo por las paredes 1c<sup>3</sup> ClH 5N frio; se rompe el culote con una varilla y se agregan 5c<sup>3</sup> de sol. 20% IK tambien por las paredes del tubo. Una vez disuelto el culote, se pasa el líquido a un Erlenmeyer de tapa esmerilada de 250c<sup>3</sup> ayudándose con un embudito pequeño y finalmente lavando tubo y embudo con 3 veces 2c<sup>3</sup> de agua destilada

Se agregan entonces de una bureta y agitando 20c<sup>3</sup> iodo N/10 y luego gota a gota y agitando 5c<sup>3</sup> de la soda al 27%. Se deja estar durante 20-30' agitando una o dos veces. Luego, se agregan 9c<sup>3</sup> del ClH 5N. por las paredes y agitando; se enfria al chorro de agua y se titula el iodo en exceso por tiosulfato N/10 agregándose 1c<sup>3</sup> de la sol. 1% almidón soluble cuando hay todavía ligero tinte amarillo.

Se efectuaron numerosos ensayos utilizando esta técnica, teniendo la precaución de llevar los blancos correspondientes: uno, para ver la relación en que están las soluciones de iodo y tiosulfato usadas (en solución acuosa) y otro blanco con los reactivos utilizados para disolver el sulfato y hacer la iodometría, para comprobar si los reactivos no influyen en la misma, por ejemplo, absorbiendo iodo. Además, con la misma cantidad de acetona a recuperar se hacía la iodometría directamente, exactamente en iguales condiciones. El factor usado para el cálculo es: 0,9667

Como las imprecisiones, que se notan en los recuperados, se producen también en las directas, es mejor para calcular errores de recuperación, referirse al promedio de varias directas. Aquí tomamos el promedio de cuatro directas.

	DIRECTA 3,709mg	ERROR %	DIRECTA 4,362mg	ERROR %
1	3,721	0,3	4,350	0,3
2	3,673	1,0	4,350	0,3
3	3,770	1,6	4,446	1,9
4	3,673	1,0	4,253	0,2
5	3,673	1,0	4,446	1,9

## RECUPERACION DE LA ACETONA EN MEZCLAS CON ALCOHOL Y ETANAL

Estos son los ensayos más interesantes, pues las recuperaciones para soluciones acuosas de acetona, no tienen mayor valor, sobre todo desde el punto de vista práctico, puesto que en esas condiciones la evaluación puede hacerse directamente por cualquiera de los métodos vistos.

La técnica a que se ha llegado es la que ha rendido los mejores resultados, luego de haber estudiado con gran número de ensayos los distintos dispositivos dados por los autores para el caso de las orinas.

..... Para los ensayos se utilizó, además de la solución acetónica mencionada, alcohol puro Mattaldi de elaboración reciente, exento de aldehidas y una solución al 1,0g c/ccc<sup>3</sup> de aldehida etílica

Como para la recuperación se recomiendan usar por lo menos 40c<sup>3</sup> de reactivo de Nessler, y se dispone de tubos de centrífuga de 50ml. se fijó como volumen total 5c<sup>3</sup>.

Se hicieron primero, algunos ensayos previos, tratando individualmente el alcohol y la aldehida con el reactivo y se notó, que mientras esta última era oxidada inmediatamente por el Nessler, dando el precipitado de mercurio metálico, el alcohol lo era con mucha más dificultad, obteniéndose además del mercurio un precipitado de color rojo obscuro, probablemente un producto intermedio de reducción del reactivo, que según se comprobó absorbe fuertemente el iodo en medio alcalino; su pasaje, pues a

traves del filtro, al recipiente donde se va a evaluar iodometricamente la acetona recuperada, significa error por exceso, ese precipitado desaparece al tratar el culote por ácido y solución de IK.

El procedimiento para recuperar acetona en mezclas con alcohol y aldehído es el siguiente :

..... En el tubo de centrifuga se pone 0,60, 0,80 o 1,0 c<sup>3</sup> de la sol. acetona más 2c<sup>3</sup> alcohol más 2c<sup>3</sup> de la sol. aldehído

El reactivo se prepara mezclando bien 28c<sup>3</sup> de sol. A. y 12c<sup>3</sup> de sol. B. Se va tomando esta mezcla con una pipeta, y se deja caer por las paredes del tubo mientras se agita este por rotación. Se tapa con un cristalizador, y se deja estar por unos 60-80', agitándolo de vez en cuando, para lo cual se lo hace rodar entre las palmas de las manos. Luego se centrifuga unos 30' a 1500-2000 revoluciones, se decanta bien el culote, dejando invertido el tubo sobre papel de filtro; luego se coloca en un baño de hielo y agua, agregándole unas bolillas de vidrio, y, se deja caer por las paredes 1c<sup>3</sup> de ClH. 5N. rompiendo el culote con varilla de vidrio; se agrega también por las paredes 5c<sup>3</sup> de sol. 20% de IK., se agita, y se nota entonces bien el precipitado de mercurio formado por la reducción del Nessler. Se filtra a través de papel doble ordinario, con recubrimiento de celulosa, pasando el líquido al filtro con ayuda de la varilla, y lavando el tubo y aquel con cuatro veces dos c<sup>3</sup> de agua destilada fría, recogiendo todo en un Erlenmeyer de tapa esmerilada de 200c<sup>3</sup>, sumergido en agua helada. Agitando, se agregan luego, 20c<sup>3</sup> de sol. iodo N/10 y sin dejar de agitar y gota a gota, 5c<sup>3</sup> de solución al 27% de OHNa; se deja estar 20-30', agitando de vez en cuando. Luego se

agregan, con agitación los  $9 \times 10^{-3}$  de  $\text{ClH} \cdot 5\text{N}$ , se enfría bajo el chorro de agua, y se valora el iodo en exceso con  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ .

Se deberá tener cuidado que el mercurio precipitado no pase del filtro, pues, como se ha comprobado absorbe iodo en medio-alcalino. En cuanto al orden de agregado del iodo y la soda diremos que, si se pone esta antes del iodo, se nota la formación de una turbidez o suspensión quizá debida a sales mercuriosas, que es probablemente la causa de que en ese caso se obtengan errores por exceso muy grandes. En cambio si se pone el iodo primero y luego la soda, gota a gota, y con agitación continua se obtienen los buenos resultados.

Esos han sido controlados como en el caso anterior llevando blancos y testigos, y comprobando que los reactivos usados para la disolución del culote, y la evaluación iodométrica no influyen para nada en los datos obtenidos.

De la experiencia conseguida luego de muchas recuperaciones efectuadas, variando las concentraciones usadas, se tiene que el error máximo que se puede cometer en una recuperación, respecto de la determinación directa, es el correspondiente a una diferencia en la absorción de iodo de  $0,1 \times 10^{-3}$  de  $\text{I}_2$   $\text{N}/10$ , vale decir unos  $0,09667 \text{ mg}$  de acetona. Luego si se trabaja con  $5 \text{ mg}$  de acetona, que es el máximo, según los autores, que se puede recuperar por operación, el error relativo es de menos del 2%.

Como se notó, al hacer las determinaciones directas que había también para estas, variaciones de ese orden, con el objeto de hallar la diferencia con cada recuperación, para tener un dato más real se consideró conveniente, referirlas al promedio dado por cuatro determinaciones directas.

D	E <sub>r</sub>	E <sub>M</sub>	D	E <sub>r</sub>	E <sub>M</sub>	D	E <sub>r</sub>	E <sub>M</sub>	D	E <sub>r</sub>	E <sub>M</sub>
2,199			2,948			3,673			4,374		
2,223	1,0	1,8	2,948	-	1,3	3,673	-	1,0	4,253	-2,7	2,5
2,223	1,0	1,8	2,900	-1,6	0,3	3,673	-	1,0	4,350	-0,6	0,4
2,223	1,0	1,8	2,996	1,6	2,9	3,625	-1,3	0,3	4,253	-2,7	2,5
2,223	1,0	1,8	2,948	-	1,3	3,673	-	1,0	4,350	-0,6	0,4
2,223	1,0	1,8	2,948	-	1,3	3,673	-	1,0	4,446	1,6	1,8
2,223	1,0	1,8	2,900	-1,6	0,3	3,770	2,6	3,6	4,350	-0,6	0,4
2,223	1,0	1,8	2,948	-	-	3,625	-1,3	0,3	4,253	-2,7	2,5
2,223	1,0	1,8	2,948	-	-	3,673	-	1,0	4,446	1,6	1,8

Los valores están dados en mg.  
D es el valor promedio de cuatro determinaciones directas.  
E<sub>r</sub> es el error de cada recuperación respecto del anterior.  
E<sub>M</sub> es el error de cada recuperación respecto del Messenger.

La solución de acetona usada, fué valorada por el Messinger, por medio de cuatro determinaciones, con volúmenes de la misma tales que resultaran cantidades de acetona de 20-40mg, llevando los blancos correspondientes con los reactivos utilizados. Se hizo el promedio resultando que en 1,00<sup>3</sup> de esa solución hay: 3,636mg de acetona. Este valor, es el que nos sirve para calcular la diferencia respecto del Messinger, del promedio de las determinaciones directas, y de cada recuperación.

En la tabla adjunta se vé que el error máximo de una recuperación, respecto de la determinación directa es de 2,7%. En realidad, si deseamos obtener una idea más real acerca del rendimiento de las recuperaciones, conviene hacer la comparación del promedio de estas, con el de las determinaciones directas; y, más que por otro motivo conviene proceder así, porque en esa forma se eliminan junto a los errores accidentales, aquellos provenientes de las imprecisiones inherentes a la determinación iodométrica. En efecto, se sospecha que los errores vistos, no deben atribuirse a la recuperación sino más bien al hecho de no disponer de otro procedimiento de control de la misma, que una determinación iodométrica no realizada con la rigurosidad de condiciones aconsejada por los investigadores de la reacción Messinger, respecto del orden de agregado de los reactivos, relación de concentraciones, alcalinidad, ect., para poder asegurarse precisión y exactitud.

Además de, por la experiencia obtenida, estas conclusiones se confirman al hacer la comparación de promedios de recuperaciones con promedios de evaluaciones directas. En efecto, el error máximo es del 1,0%, como se demuestra en la siguiente tabla:



Promedio Directas	2,199	2,948	3,673	4,374
Promedio Recuperado	2,223	2,944	3,673	4,339
Diferencia %	1,0	0,13	—	0,80

Como se vé, por lo menos, con las experiencias realizadas hasta ahora el error de las recuperaciones no pasa del 1,0%. Los resultados son pues bastantes satisfactorios.

Se efectuaron, ademas varias recuperaciones en blanco, vale decir sin acetona pero con alcohol y aldehida. Los resultados obtenidos demuestran que no no intervienen para nada en la valoración iodometrica. El reactivo usado los elimina por completo, oxidándolos a ácido, y al mismo tiempo, precipita cuantitativamente la acetona.

En el estudio que se seguirá efectuando de esta reacción, trataremos de eliminar las imprecisiones de la evaluación iodometrica, trabajando con concentraciones menores de iodo y tiosulfato, o recuperando cantidades mayores de acetona. Tambien se verá de controlar la recuperación por medio de otra reacción que la de Messinger, para lo cual lo más probable es que haya necesidad de destilar la acetona liberada por la disolución del culote.

Hasta ahora, con el trabajo realizado, lo que se desea demostrar es que se puede recuperar cuantitativamente la acetona en

mezclas con alcohol y aldehído usando el reactivo Nessler especial de Bougault y Gros.

Mejor dicho, se pretende simplemente indicar que en el uso del mismo se halla una solución de este problema.

La técnica descripta, ha sido conseguida, luego de muchos ensayos realizados en base a la indicada por los autores para el caso de recuperaciones en presencia de aldehídos.

Se puede demostrar prácticamente que ese dispositivo está equívocado, o se trata de errores u omisiones de imprenta.

En efecto, en primer lugar usa  $20^3$  ClH.5N para disolver el culote, cuando en realidad sobra  $10^3$ . Además, a los efectos de esa fase de la operación, no utiliza la solución de IK.20% luego del ácido.

Trabajando así, se comprueba que la acetona queda en solución lo mismo, pero las dificultades surgen luego en la iodometría de la misma, pues las sales mercuriales y productos de reducción del Nessler que restan sin disolver pues no hay IK, dan grandes errores por exceso en la evaluación subsiguiente; al agregar iodo de la bureta se nota la formación de un precipitado que luego se redissuelve en el exceso del mismo.

Se hizo también la prueba de poner los  $50^3$  de IK luego de filtrar, pero los errores eran ahora por defecto.

En los ensayos hechos en esas condiciones no se reproducen los resultados y se obtienen toda clase de los mismos menos los verdaderos.

Además, los autores indican que luego de la absorción de iodo, para devolver el exceso, se use  $150^3$  ClH.5N. para neutralizar  $50^3$  de OHNa.27% (aproximadamente 7N). Sobran unos  $70^3$  de ClH5N que motiva errores por defecto en la iodometría al gastar

se más tiosulfato.

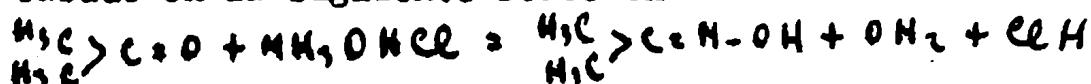
Con esos ensayos nos dimos cuenta de la imposibilidad de obtener resultados aceptables sino se usaba el  $\text{IK}$  para disolver el culote, además del ácido, y se pulía la técnica iodométrica usando concentraciones y cantidades, más de acuerdo con las recomendadas en el clásico método de Messinger.

BREVES COMENTARIOS SOBRE OTROS METODOS  
.....

Entre otros trabajos referentes a determinación de acetona, vistos en Bibliografía y que han llamado más la atención figuran los siguientes:

.....1) "El uso del Clorhidrato de Hidroxilamina, para la determinación rápida de acetona" por M. Marasco. Ind. Eng. Chem. 18, 701-2 (1926)

Está basado en la siguiente reacción:



Según el autor la reacción solo llega al 94,4% de rendimiento, y con cierta habilidad en el uso del metil-orange se llegan a estimar 0,0003g de acetona. Se ve pues que el dosage consiste en la acidimetría del ClH liberado, pero, así como cada molécula de acetona da una de ClH transformándose en la cetoxima, las aldehidas tambien liberan una molécula de ClH por cada una de aldoxima formada.

Ademas de esta falta de especificidad, el método no conviene porque es de aplicación algo complicada, pues, hay que operar con volúmenes grandes, y, ademas el reactivo no es estable hidrolizándose continuamente, debiéndose renovar con frecuencia. Se ha visto una crítica del mismo en donde se dice que el método falla en presencia del alcohol etílico.

.....2) Otro método considerado es el de K. Hoepner. Z. Nahr. Genussun 34. (1917), para determinar alcohol etílico con aldehida y acetona. Oxida con bicromato y ácido sulfúrico; el alcohol y las aldehidas pasan a ácido acético, y, destila, según dice la acetona inalterada que dosa por el  $\text{NH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{ClH}$ .

Lo que se somete a duda, aquí principalmente, es la afirma

ción de la no destrucción de acetona con una mezcla oxidante energética.

.....3) Determinación de pequeñas cantidades de acetona en presencia de otras sustancias. I. M. Korolman. J. Applied Chem. (U. S. S. R.)

Está basado en la condensación de la acetona, en medio alcalino, con la salicilaldehído. Se ha visto una aplicación de este método a la orina, pero es difícil que, aquí también, no interfieran las aldehídos.

## CONCLUSIONES

Por la Bibliografía considerada y la experiencia obtenida en el trabajo de Laboratorio, se llega a la conclusión de que el problema de la evaluación de acetona en presencia del alcohol etílico y la inevitable aldehida, es muy difícil de resolver, por lo menos en forma integral y definitiva.

Se sospecha que el asunto en realidad debe tener varias soluciones, que se podrían hallar según la orientación que se dé a la investigación. En efecto, por lo que se sabe del mismo, parece que pueden encontrarse aquellas buscando por tres caminos distintos.

El primero, y, quizá el más dificultoso, sería el de ver de dar con un reactivo que además de cumplir con las condiciones de la Química Analítica Cuantitativa de exactitud, sencillez, sensibilidad y precisión fuera de carácter enteramente específico para la acetona, por lo menos, respecto de las aldehidas principalmente.

El segundo camino, es el que resulta de considerar que si se usan métodos como los colorimétricos de Adams y Nicholla y el de Chelintzev y Nikitin, el alcohol etílico no molesta, siendo en cambio muy sensibles para las aldehidas; se trata pues de hallar un procedimiento que permita fijar o destruir a estas, sin afectar la acetona. Hay muchos métodos de eliminación de aldehidos, y, por lo general, en todos, luego del tiempo de contacto se procede a destilar en vacío parcial o corriente de gas inerte. Se debería ver, pues, con cual de ellos se destruye menos acetona.

El tercer aspecto bajo el cual puede encararse el asunto, es la utilización de un reactivo que permita con la técnica adecuada la separación o recuperación cuantitativa de la acetona del alcohol y la aldehida. El reactivo, debe pues tener una acción específi-

ca sobre la acetona que permita su aislación y dosaje subsiguiente por cualquiera de los métodos vistos.

Este es precisamente el camino que hemos seguido haciendo uso del reactivo Nessler especial de Bougault y Gros para la recuperación cuantitativa de acetona, estudiando los dispositivos dados por Awad y Fleury para la aplicación en orina. Se ha visto, que, en efecto, respecto del alcohol y la aldehida etílica, ese reactivo tiene una acción precipitante específica sobre la acetona. El alcohol, y más fácilmente las aldehidas, son oxidados por él a ácido acético, y no molestan para nada en la recuperación, como se ha comprobado.

Los resultados obtenidos con ese método han sido sumamente satisfactorios, sobre todo si se considera la completa imposibilidad de la aplicación directa del Messinger a las muestras artificiales con que se ha trabajado y, además porque se sospecha que la técnica no ha sido afinada todo lo que puede hacerse, principalmente en la parte de la valoración iodométrica, que aquí se efectúa en forma distinta a la indicada por Goodwin para obtener los mejores resultados, pues este tipo de determinaciones es muy delicado y el analista debe ajustarse a condiciones estrictas de trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

.....

- Bull. soc. chim. 53, 1130-9. A. Q. A.  
J. Gen. Chem. 3, 319-28 (1933). S. C. A.  
Bull. soc. chim. 51, 875-83 (1932) F. C. E. F. N.  
Bull. soc. chim. (50) 1, 184-9 (1934). F. C. E. F. N.  
The Analyst 364, 2. (1929) Vol. 54-2-(1929). A. Q. A.  
J. Soc. Chem. Ind. 51, 276 (1932). A. Q. A.  
Ind. Eng. Chem. A. E. 6; 454-6 (1934). A. Q. A.  
Canadian J. Of Research. 11, 378 (1934). A. Q. A.  
J. Soc. Chem. Ind. 54-163-7T (1935) A. Q. A.  
J. Am. Chem. Soc. 42, 39 (1920) A. Q. A.  
Bull. Soc. Chim. Biol. 8, 550-64 (1926). A. Q. A.  
Ind. Eng. Chem. 18, 701-2 (1926). A. Q. A.

.....

- Richter : Traite de Chimie Organique  
Holleman : Tratado de Quimica Orgánica  
Gatterman y Wieland : Practicas de Quimica Orgánica  
V. Villavechia: Quimica Análitica Aplicada  
G. Denigés : Chimie Analytique.  
Handbuch der Lebensmittel Chemie : T. II. 2<sup>a</sup> parte  
I. M. Kolthoff and E. B. Sandell: Textbook of Quantitative Inorganic  
Analysis (1937)  
Isnardi-Collo: Física 2<sup>o</sup> Curso (Optica)

.....



Este trabajo ha sido realizado en su mayor parte, en el Laboratorio de Alcoholes de La Oficina Química Nacional de la Capital. Las mediciones fotométricas se hicieron en el Laboratorio de Aguas de Obras Sanitarias de la Nación.

Deseo hacer constar mi agradecimiento a las autoridades de ambas dependencias por haberme facilitado el uso de reactivos y aparatos, así como la concurrencia en horas extraordinarias a las mismas.

.....  
.....  
.....

*Amélie*