

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la determinación del alcohol etílico contenido en mezclas de carácter industrial

Leporati, Enrique Oscar

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Leporati, Enrique Oscar. (1942). Contribución al estudio de la determinación del alcohol etílico contenido en mezclas de carácter industrial. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0310_Leporati.pdf

Cita tipo Chicago:

Leporati, Enrique Oscar. "Contribución al estudio de la determinación del alcohol etílico contenido en mezclas de carácter industrial". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0310_Leporati.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad Nacional de Buenos Aires

64

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS
Y NATURALES.

"CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA DETERMINACION
DEL ALCOHOL ETILICO CONTENIDO EN MEZCLAS DE
CARACTER INDUSTRIAL."

Tesis para optar al título
de Doctor en Química.

por

ENRIQUE OSCAR LEPORATI

Tesis: 310

MCMXLVIII

A los niños.

Trabajo realizado en los laboratorios de la Oficina Química Nacional de la Capital con la aprobación del extinto Director General, Dr. Tomás J. Rumi, y con la autorización del Dr. Ernesto Longobardi, actual Director interino de esa Oficina.

Índice

I

REFR-BA

Revisión de los métodos para la determinación del alcohol etílico, y fundamentos para un método general.

La solubilidad de los alcoholes en las soluciones salinas. La solución saturada de ClNa. Los alcoholes metílico y etílico. Los alcoholes isopropílico, butílico, isobutílico e isoamílico. Resumen.

Otras soluciones salinas. Experiencias con el alcohol isopropílico. Bibliografía.

pág.1

II

Oxidación del alcohol etílico.

Reseña sobre los agentes oxidantes. El agua oxigenada. El permanganato de potasio. El dicromato de potasio. Otros agentes oxidantes. Bibliografía.

pág.16

III

Métodos para determinar el alcohol etílico basados en la oxidación. Bibliografía.

pág.25

IV

Experiencias de oxidación.

Método ensayado. Estudio del periodo de tiempo de calefacción. Ensayos con cantidades variables de la mezcla oxidantes. Método adoptado. La oxidación del alcohol metílico y de los alcoholes superiores. Resumen de los resultados experimentales. Bibliografía.

pág.29

V

El análisis de las mezclas de ácidos grasos volátiles. Antecedentes. Disolvente empleado en el método de partición. El método de partición. Un método para mezclas por destilación. Métodos de partición para mezclas ternarias. Métodos estudiados para analizar mezclas de alcoholes. Método adoptado. Bibliografía.

pág. 49

VI

Análisis de mezclas de alcohol etílico con alcoholes superiores.

Con empleo de la solución saturada con nitrato y cloruro de sodio. Mezclas de los alcoholes etílico e isopropílico. Mezclas de alcohol etílico con otros alcoholes.

Estudio de la extracción salina de una mezcla de alcoholes. Experiencias con la solución saturada de cloruro de sodio. Comparación de los resultados obtenidos con las dos soluciones salinas estudiadas. Bibliografía.

pág. 61

VII

Conclusiones deducidas de los resultados obtenidos. Proyecto de un método general. Experiencias complementarias.

pág. 86

VIII

Apéndice. Métodos para determinar el alcohol etílico contenido en una mezcla cuya composición cualitativa se conoce. Tablas adicionales.

pág. 89

1.-Revisión de los métodos para la determinación de alcohol etílico y fundamentos para un método general.

La determinación cuantitativa del alcohol etílico contenido en mezclas de tipo industrial es un problema que, llega a ser muy complejo cuando se desconoce por completo la composición cualitativa de la mezcla, caso muy frecuente en todos los laboratorios de control. Existen en la actualidad innumerables métodos (x) para la determinación del contenido de alcohol etílico en mezclas binarias, ternarias o más complicadas, de composición cualitativa perfectamente conocida y no hay problema al respecto pues en la bibliografía se encuentran en abundancia, y para todos los casos posibles que se puedan presentar en el control de una planta industrial, o en el análisis de un producto comercial. Pero recorriendo esa bibliografía no se encuentra un método o una marcha sistemática que permita determinar cuantitativamente el alcohol etílico y que sea lo suficientemente general como para aplicar a todos los casos. Dado que se consideraba posible llegar a resolver ese problema, se eligió como tema del presente estudio.

El alcohol etílico, contenido en una mezcla cuya composición no se conoce, se puede identificar aislandolo por medio de procedimientos generales y obteniendo un derivado aromático cristalino, cuyas constantes físicas una vez determinadas servirán de prueba de su presencia (1, 2, 3, 4 y 5).

En la determinación cuantitativa del alcohol etílico es necesario seguir una marcha para tratar de simplificar la mezcla en que se halla, y por este medio obtener el resultado mas seguro. Existen dos caminos para iniciar la determinación: la destilación o la extracción salina. El primero será útil, y necesario cuando exista la posibilidad de que la mezcla contenga compuestos no volátiles, que de este modo se eliminan, además de que la curva de destilación es una guía muy importante que sugiere en primera aproximación la naturaleza de la fracción volátil y denuncia la presencia o ausencia de alcohol; el segundo procedimiento contribuye a una simplificación más rápida de la mezcla

(x) Ver la bibliografía citada en la página 89.

por cuanto los compuestos orgánicos en general son poco solubles en agua, con algunas excepciones, y por lo tanto lo son menos en las soluciones salinas. La solución salina luego se destila. A partir de éstas operaciones se inicia la determinación propiamente dicha.

Los métodos usados hasta la fecha han sido los siguientes:

- I)-Determinación del peso específico de la solución acuosa.
- II)-Determinación del índice de refracción de la solución acuosa.
- III)-Determinación del punto de ebullición de la solución acuosa.
- IV)-Oxidación cuantitativa del alcohol etílico a ácido acético.

Los dos primeros métodos son muy prácticos pero no específicos, y son seriamente influenciados por otros compuestos que pueda contener la solución destilada.

En soluciones que contienen únicamente alcohol etílico y agua, tales como los destilados, el porcentaje de alcohol puede hallarse por medio del índice de refracción (6) tan bien como por el peso específico. El refractómetro de Inmersión es el más adecuado. El refractómetro también puede utilizarse para determinaciones de alcohol etílico en mezcla con metílico, en solución acuosa (7,8) y para otras mezclas (9,10). Wagner y Schultze (11) hicieron una tabla para esta clase de determinaciones. Más tarde Wagner amplió dicha tabla y agregó correcciones de temperatura para fines especiales (12,13)(14,15 y 16).

Según Sherman (17), el tercer método es menos influenciado por sólidos disueltos y puede aplicarse a determinaciones aproximadas, pero no es tan exacto como el método de la determinación del peso específico. En mezclas de alcohol y agua que no contengan una cantidad apreciable de otras sustancias volátiles, la diferencia entre el punto de ebullición de la mezcla y la del agua pura, bajo las mismas condiciones, da una medida del porcentaje de alcohol.

El cuarto método tampoco es específico y puede aplicarse únicamente en ausencia de compuestos fácilmente oxidables. En condiciones convenientes el alcohol etílico puede oxidarse cuantitativamente a ácido acético (18) por medio del dicromato de potasio en presencia de ácido sulfúrico. Una comparación de los re-

sultados obtenidos por oxidación con aquellos hallados por la determinación del peso específico, puede ser útil para demostrar la presencia de alcoholes homólogos.

Como se ve los métodos generales usados hasta la fecha son capaces de proporcionar resultados muy precisos, pero carecen en absoluto de especificidad y solamente son útiles para el análisis cuantitativo de mezclas que contengan alcohol etílico como único compuesto volátil (los tres primeros métodos), y exentas de compuestos oxidables, especialmente alcoholes y aldehidas (cuarto método). El procedimiento que puede considerarse clásico consiste en destilar la mezcla y luego determinar el peso específico del destilado, hallando la cantidad de alcohol absoluto, contenido en la solución, por medio de tablas especiales (19).

Cuando la mezcla contiene ciertos compuestos que no pueden separarse del alcohol etílico por destilación, porque son arrastrados por el vapor de agua, se extraen con un solvente adecuado. Así en el método de Thorpe y Holmes (20) la muestra se diluye con agua (1:4) y luego se satura con ClNa , extrayéndose con éter de petróleo el insoluble producido. Los líquidos salinos de lavados y extracciones que contienen el alcohol etílico se destilan.

Dada la complejidad del problema planteado en éste estudio, y con el objeto de averiguar la posibilidad de hallar un método general que permita la determinación cuantitativa del alcohol etílico, contenido en mezclas industriales cuya composición cualitativa se desconozca, se optó por enfocar el estudio desde el punto de vista de las mezclas alcohólicas (incluso el isoamílico). Por cuanto éste tipo de mezcla es la que da lugar a inexactitudes en las determinaciones dada la similitud de las propiedades físicas y químicas propias de compuestos homólogos.

Al alcohol etílico contenido en una mezcla alcohólica no es posible aislarlo cuantitativamente por destilación, sin tener junto con él una cierta proporción de los otros alcoholes.

Para las mezclas con alcoholes superiores, incluso los propílicos, es necesario hacer uso de la extracción. Como se observa en la Tabla I, los cuatro primeros alcoholes son completamente solubles en agua, y los restantes sólo lo son parcialmente y en una proporción decreciente. A éste respecto es interesante -

Tabla I
Constantes de los alcoholes

Alcohol .	P.mol.	n	P.esp. a 20/4°C	P.fus. °C	P. eb. °C	Solub. en ag.
Metílico	32.03	1.33118 (14°50)	0.7928	-97.8	64.65	∞
Etilico	46.05	1.36242 (18°35)	0.7893	-117.3	78.5	∞
Propílico	60.06	1.38543 ()	0.8044	-127	97.19	∞
Isopropílico.	60.06	1.37757	0.7854	-88.5	82.3	∞
Butílico n.p.	74.08	1.39931	0.80978	-89.2	117.71	7.9 (20°)
Isobutílico.(x)	74.08	1.3968 (17°5)	0.8169	-108.	108.39	9.5 (18°)
Amílico	88.09	1.40963 (14°60)	0.817	-78.5	137.9	2.7 (22°)
Isoamílico lico(xx)	88.09	1.4084 (17°8)	0.812	-117.2	130.5	2.672 (22°)

(x) 2 metil-propanol 1 -(xx) 3 metil-butanol 1

Referencias para la tabla I. Debajo de los índices de refracción y de los datos de solubilidad se han puesto las temperaturas a que se hizo la determinación. Los índices de refracción que no llevan indicación de temperatura, se han determinado a 20°C. La solubilidad se expresa en gramos de sustancia disuelta en 100 ml del solvente.

Los datos consignados, han sido tomados de la tabla de constantes físicas de compuestos orgánicos del "Handbook of Chemistry and Physics. 21st ed., pág. 533.

transcribir lo que dicen Shriner y Fuson en su obra (4'):

"En la mayoría de las series homólogas, caracterizadas por la presencia de un sólo grupo funcional, el límite de la solubilidad en agua se encuentra en la proximidad del miembro que contiene cinco átomos de carbono!"

"Esta regla es la consecuencia de un principio muy general, que a mayor semejanza estructural entre el soluto y el solvente se produce el máximo incremento de la solubilidad. A causa de la naturaleza polar del agua, los compuestos deben su solubilidad en ella casi enteramente a la presencia de grupos polares en la molécula. Así en una serie homóloga ascendente crece la parte hidrocarbonada (no polar) de la molécula continuamente mientras que la función polar queda invariable. De ahí proviene, entonces, una progresiva disminución de la solubilidad en solventes polares tales como el agua."

"El que los límites extremos de solubilidad en agua para muchas series esté en la misma proximidad, se debe al hecho de que las polaridades de muchos grupos funcionales son semejantes!"

Dada la solubilidad de los alcoholes superiores y de algunos otros compuestos orgánicos en el agua, no es posible emplearla en un método cuantitativo, para la extracción del alcohol etílico (salvo el caso de las mezclas de carburantes y alcohol). Por ello es que todos los métodos utilizan una solución salina. La solución empleada generalmente es la saturada de cloruro de sodio, aunque a veces se usa otra con cloruro de calcio, especialmente para las mezclas de alcohol con hidrocarburos. (ver bibliografía).

La solubilidad de los alcoholes en las soluciones salinas ha sido poco estudiada, y no ha sido posible hallar datos completos en la bibliografía, pero cabe suponer que será mucho menor que en

el agua pura, por lo tanto la solubilidad de los alcoholes superiores, a partir de los butílicos debe de ser insignificante. En base a ésta propiedad se han fundado todos los métodos cuantitativos usados hasta la fecha. En general dan resultados altos debido al aumento de la solubilidad de los alcoholes superiores en la solución salina por la acción del alcohol etílico. Este alcohol, además de eliminar una buena proporción de sal por precipitación debida a la insolubilización de la misma, produce una nueva solución salino-hidro-alcohólica en la cual son más solubles los alcoholes superiores. Por supuesto, cuanto mayor es el contenido en alcohol etílico de una mezcla mayor es la solubilización. De ahí que no sea fácil obtener una extracción selectiva del alcohol etílico, además el alcohol metílico posee el mismo grado de solubilidad que el etílico y pasa junto con éste en todas las soluciones. Por ésta razón los métodos fundados en la extracción salina no dan resultados precisos, por más que ésta se combine con una extracción del insoluble con un éter, y se determine el alcohol en base al peso específico del destilado o por oxidación. Por otra parte, y esto es fundamental, no se puede asegurar que sea realmente etílico todo el alcohol contenido en el destilado, ya que el alcohol metílico daría el mismo resultado si se determinara el peso específico del destilado (solo se descubriría por oxidación del mismo). Tampoco se sabe si el alcohol etílico real no ha sido notablemente aumentado por la presencia de otro compuesto solubilizado por la solución salina, fácilmente oxidable. (en el caso de usarse el segundo método).

De todo ello se deduce que aunque los métodos hallados en la bibliografía sean buenos, y en algunos casos pueden proporcionar resultados cuantitativos, solo pueden utilizarse para analizar mezclas muy simples, en que se conozca cualitativamente su composición y sobre todo que no contengan otro alcohol que el etílico.

Por lo dicho anteriormente se pensó que podrían perfeccionarse los métodos cuantitativos actuales, completándolos en forma tal que coordinaran la experiencia acumulada durante años con los estudios mas recientes. Dado que la determinación del peso específico de un destilado no da indicación cualitativa alguna con respecto a los alcoholes contenidos en el mismo, se puede desear como complemento de la extracción. Lo mismo se puede decir de la determinación refractométrica. Pero en cambio la oxidación,

del destilado puede dar indicaciones muy útiles. Casi todos los métodos que se fundan en la oxidación del alcohol etílico con cluyen con la determinación del gasto de oxidante por medio de una titulación. Estos procedimientos tampoco dan idea sobre el compuesto que se ha oxidado. Pero en cambio la oxidación es útil para simplificar la solución alcohólica y por que produce una solución de ácidos grasos fácil de analizar.

En los últimos tiempos se han realizado una serie de estudios sobre análisis de mezclas de ácidos grasos volátiles (21 a 37), y se han elaborado métodos para determinaciones de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias (25, 30, 33, 34 y 37).

Basado en los métodos conocidos, se ideó el esquema de un procedimiento cuali-cuantitativo que comprendía tres operaciones principales:

1ro. Extracción

2do. Oxidación

3ro. Análisis de la mezcla ácida.

El alcohol etílico se extrae con la solución saturada de cloruro de sodio, de este modo se elimina una buena proporción de los alcoholes superiores. La solución salina destilada, se oxida luego cuantitativamente, no sólo con el objeto de tener los ácidos correspondientes a los alcoholes extraídos, sino para simplificar aún más el contenido del destilado, por cuanto se sabe que el alcohol metílico por oxidación da anhídrido carbónico y agua y el alcohol isopropílico produce acetona. De modo que el destilado de la solución oxidada, no puede ser muy complicado aunque se haya extraído una mezcla alcohólica compleja. Dado que los alcoholes de cuatro y más átomos de carbono son muy poco solubles en agua, la solución salina no puede solubilizar una cantidad apreciable de los mismos, salvo que la mezcla contenga una gran proporción de alcohol etílico que puede actuar como solubilizante. Entonces, teóricamente, la solución ácida obtenida debe contener una alta proporción de ácido acético con el cual sólo puede aparecer el ácido propiónico en una cantidad importante. Los ácidos provenientes de la oxidación de los alcoholes superiores se hallarán en la solución en pequeña cantidad, variable según la proporción de alcohol etílico que contenga la mezcla. La composición cuali-cuantitativa de la solución ácida se puede determinar aplicando el método basado en la partición de los

ácidos entre dos solventes inmiscibles entre sí. Con este procedimiento se puede conocer exactamente la cantidad de ácido acético presente, y en consecuencia se puede determinar el alcohol etílico contenido en una mezcla.

El presente estudio se basa en el esquema mencionado anteriormente y tiene por objeto reunir datos con el fin de hallar un método general que permita determinar cuali-cuantitativamente el alcohol etílico en cualquier mezcla industrial.

La solubilidad de los alcoholes en las soluciones salinas.

A).-La solución saturada de ClNa.

Con el fin de conocer la solubilidad aproximada de los alcoholes superiores en las soluciones salinas se realizaron los ensayos que se detallan a continuación.

1).-Los alcoholes metílico y etílico.

Los alcoholes metílico y etílico son completamente solubles en la solución saturada de cloruro de sodio.

2).-El alcohol isopropílico.

Para determinar la cantidad de alcohol isopropílico que se puede solubilizar en una solución saturada de ClNa, se realizaron una serie de experiencias siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación: Se colocaban en un embudo de separación, de una capacidad de 150ml, 30 ml de alcohol isopropílico absoluto a 20°C, y luego se agregaban 30ml. de solución saturada de ClNa, se agitaba durante un minuto y luego se colocaba el embudo de separación en un termóstato mantenido a 20°C. Se dejaba en reposo durante quince minutos para que los líquidos - adquirieran una temperatura constante y además se separaran perfectamente en dos capas. Luego se extraía la fracción salina inferior que se pasaba a un matraz con tapa, y se volvía a agregar al embudo una fracción de 30 ml. de solución salina, previa agitación se volvía a colocar en el termóstato otros

quince minutos. Después se extraía la solución salina y se repetía la operación una vez más. El volumen de la solución salina resultante alcanzaba aproximadamente a 90 ml.. Como medida de precaución se colocaba un pequeño tapón de goma en el extremo del tubo de salida del embudo de separación, para evitar que entrara agua del termómetro, que además había sido cortado a unos 2 c. de la llave de paso para evitar pérdidas de líquido.

La solución salina se destilaba hasta que el termómetro alcanzaba la temperatura de 100°C. El destilado, recogido en un matraz aforado de 100 ml., contenía todo el alcohol isopropílico solubilizado en la solución salina. Se determinaba el peso específico de la solución con una balanza de Mohr y Westphal, y así se conocía la cantidad de alcohol isopropílico que había en la misma.

Los resultados obtenidos en una serie de experiencias dieron un promedio de 9.4 ml. de alcohol isopropílico solubilizados en la solución saturada de $ClNa$, lo que representa un 31% del volumen del alcohol puesto en contacto con la solución salina.

Debido a que el alcohol isopropílico al solubilizarse en la solución salina producía un abundante precipitado de $ClNa$, que a causa de la pequeñez de los cristales formaba un bloque que dificultaba la extracción de las soluciones salino-alcohólicas, se hicieron ensayos con soluciones preparadas en base a una solución saturada de $ClNa$, diluida en un 10% y 20%, para averiguar si era necesario usar la solución saturada o si se podían usar soluciones un poco más diluidas. Como era de preveer el precipitado cristalino fué un poco menor, pero la solubilidad del alcohol comenzó a aumentar en forma notable como se puede ver en la tabla II. También se realizaron experiencias de extracción a 15°C pero el resultado fué practicamente el mismo, pues se solubilizaron 9.6ml. de alcohol isopropílico. Dado el volumen empleado en las extracciones la temperatura no tiene una influencia apreciable sobre la solubilidad del alcohol en la solución salina.

3).-El alcohol butílico.

Con el alcohol butílico normal se realizaron experiencias con el mismo procedimiento usado para el alcohol isopropílico. Se hicieron determinaciones a tres temperaturas distintas, con lo que se comprobó que la temperatura no tiene influencia perceptible

Tabla II

Extracciones de alcohol isopropílico con soluciones de ClNa a 20°C.

Nº	Volum. extraído (ml)	Volum. insol. ml.	P. esp. de 100 ml. dest. (20/15 °C).	Alc. Isop. ml. %	Porcentaje solub.	Solución salina usada en la extracción.
1	30.0	23.0	0.9860	9.7	32.2	sol. sat. de ClNa
2	30.0	23.0	0.9865	9.3	31.0	" " " "
3	30.0	23.0	0.9863	9.4	31.3	" " " "
4	30.0	23.4	0.9866	9.2	30.7	" " " "
5	30.0	22.8	0.9858	9.8	32.7	" 90% sat. de ClNa
6	30.0	20.6	0.9822	13.1	43.7	" 80% " " "

sobre la solubilidad del alcohol en la solución salina. Los resultados hallados se consignan en la tabla III.

Tabla III

Extracciones de alcohol butílico normal con solución saturada de ClNa a diferentes temperaturas.

Temp. de extr. °C.	Volum. extraído en ml.	Volum. insol. en ml.	P. espec. del destilado (100 ml) a 20/4°C	Alcohol butílico % en peso (x)	Observaciones
20	30.0	30.7	0.9969	0.8	Los volúmenes extraídos se midieron a 20°
20	30.0	30.8	0.9969	0.8	
20	30.0	30.7	0.9969	0.8	
20	30.0	30.9	0.9969	0.8	
15	30.0	31.0	0.9969	0.8	
15	30.0	30.8	0.9969	0.8	
25	30.0	30.8	0.9969	0.8	
25	30.0	30.9	0.9969	0.8	

(x) Este dato se tomó de la tabla dada en la pág 92

4).-El alcohol isobutílico.

4).-El alcohol isobutílico.

El alcohol isobutílico puro se extrajo con soluciones saturadas de $CaNa$ a temperaturas variables para estudiar su solubilidad. Como en el caso del alcohol butílico normal, la temperatura no ejerce influencia alguna. El porcentaje de alcohol solubilizado es semejante al de su isómero. Los datos hallados se detallan en la tabla siguiente:

Tabla IV

Temp. de extr. °C.	Volum. extraído (ml)	Volum. insol. en ml.	P. especific. del destilado (100ml) a 20/4°C	Alc. iso butílico % en peso (x)
20	30.0	30.6	0.9968	0.9
20	30.0	31.0	0.9968	0.9
20	30.0	30.6	0.9967	0.9
15	30.0	30.5	0.9968	0.9
15	30.0	30.4	0.9969	0.8
25	30.0	30.4	0.9968	0.9
25	30.0	30.6	0.9968	0.9

(x) Este dato se tomó de la tabla de la pág. 93

5).-El alcohol isoamílico.

Ensayado el procedimiento con el isoamílico puro se obtuvieron soluciones salinas que, destiladas y llevadas a un volumen de 100 ml. tenían los pesos específicos medios que se dan en la tabla V. En este caso, como en los anteriores, no se observó que la temperatura tuviera influencia apreciables sobre la solubilidad del alcohol.

Tabla V

Extracciones de alcohol isoamílico con solución saturada de ClNa a distintas temperaturas.

Temp de ext. °C	Volum. extraído en ml.	Volum. insol. en ml.	P. espec. del dest. (100 ml) a 20/20°C	Alc. solubilizado. (x) % en peso
15	30.0	30.7	0.9995	0.2
20	30.0	30.9	0.9994	0.2
25	30.0	30.6	0.9994	0.2

(x) Este resultado se halló por oxidación.

6).-Resumen.

Por los resultados hallados experimentalmente se comprueba la poca solubilidad de los alcoholes superiores en la solución saturada de cloruro de sodio. Comparando los resultados dados en la tabla VI con los consignados en la I, se explica la utilidad de la solución salina como medio simplificador de mezclas.

Tabla VI

Alcoholes superiores solubilizados a 20°C, en la solución saturada de ClNa., para 30ml. de alcohol extraído.

Alcohol	Volum. insol	P. espec. dest. a 20/20°C	Alc. % en peso
Isopropílico	23.1	0.9846	7.5
Butílico	30.8	0.9969	0.8
Isobutílico	30.7	0.9968	0.9
Isoamílico	30.9	0.9976	0.2

B).-Otras soluciones salinas.

Experiencias con el alcohol isopropílico.

En vista de que el alcohol isopropílico era relativamente soluble en la solución saturada de ClNa, se iniciaron ensayos en busca de una solución salina que fuera más eficaz para insolubilizar dicho alcohol. Se probaron soluciones saturadas de Nitrato de sodio (x), de cloruro de sodio adicionada hasta saturación con nitrato, y a la inversa, y soluciones saturadas de nitrato, cloruro y bromuro de sodio, en ese orden. En la tabla VII se detallan las experiencias y se comparan con el promedio de los resultados obtenidos con la solución saturada de cloruro de sodio.

Tabla VII
Solubilidad del alcohol isopropílico en soluciones salinas a 20°C.

Volum. extraído en ml.	Volum. insol. en ml.	P. espec. dest. (100 ml) a 20/15 °C.	Alc. Isop. en ml.	Porc. solub.	Solución salina empleada en la extracción.
30.0	23.1	0.9863	9.4	31.3	saturada de ClNa.
30.0	28.8	0.9909	5.8	19.3	" " NO ₃ Na.
30.0	26.6	0.9903	6.2	20.7	" " ClNa + NO ₃ Na
30.0	28.8	0.9936	3.8	12.7	" " NO ₃ Na + ClNa
30.0	28.8	0.9911	5.6	18.7	" " " adic.
30.0	29.0	0.9936	3.8	12.7	en frío con ClNa y BrNa. saturada de NO ₃ Na y adic en caliente con ClNa y BrNa.

Como se puede observar por los resultados obtenidos, la solución saturada de nitrato y cloruro de sodio, ya sea adicionada o no

(x) Se ensayaron soluciones de nitrato de sodio por ser una sal más soluble en el agua que el cloruro. Se agregaba BrNa por ser poco soluble en los alcoholes superiores.

de BrNa, es la que solubiliza menos alcohol isopropílico, y por lo tanto la más adecuada para servir los propósitos que se persiguen en este estudio. El BrNa adicionado a las soluciones saturadas de las otras dos sales, no parece tener influencia alguna por lo tanto se eliminó en experiencias posteriores. Al mismo tiempo se puede ver en la tabla que la solución saturada de nitrato de sodio se vuelve más eficaz para insolubilizar el alcohol isopropílico cuando se satura con ClNa, mientras que la solución saturada de ClNa y luego de NO_3Na se comporta en igual forma que la solución saturada de nitrato de sodio.

Se realizó también un ensayo adicionando a la solución de nitrato de sodio, ClNa y BrNa a la temperatura ambiente, pero el menor contenido en sales, como era de preveer, dió un resultado menos satisfactorio que la solución saturada con las tres sales consecutivamente y en caliente.

Previamente, a estas experiencias, se ensayó en cada caso la solubilidad del alcohol etílico en las soluciones salinas y se estableció que el mismo era perfectamente soluble en ellas, dando soluciones completamente limpias.

La solución saturada de nitrato y cloruro de sodio tiene a 20°C , un peso específico de 1.374.

Dado que la solución doblemente saturada, de nitrato y cloruro de sodio, parecía más eficaz que la saturada unicamente con cloruro, se adoptó para utilizarla en todas las experiencias posteriores.

Bibliografía

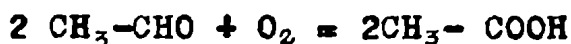
- 1.-Mulliken Identification of org. compounds, I, pág.168
- 2.-Reid J. Am. Chem. Soc., 1917, 39, 1249/55.
- 3.-Staudinger Introd. al anál. org. cualit., 1935, pág.88
- 4.-Shriner y Fuson The Systematic identif. of org. compounds, 1935, 84.
- 4'- id. idem, pag. 10.
- 5.-Dickinson, Crossan y Copenhaver: Ident. of alcohols, J. Am. Chem. Soc., 59, 1094/5, 1937.-
- 6.-Proc. Iowa Acad. Sci., 43, 175/6, 1936.
- 7.-Macoun: J. Soc. Chem. Ind., 50, 281-3T, 1931.
- 8.-Field, Fairn, Macoun: J. Soc. Chem. Ind., 50, 283-6T, 1931.
- 9.-Mortimer y Giese: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 356, 1933.

- 10.-Barbaudy; Bull. Soc. Chim., 39, 371-82, 1926.
- 11.-Zeit. anal. Chem., 46, 508, 1907.
- 12.-Tabellen zum Eintauchrefraktometer, Carl Zeiss, Jena.
- 13.-Z. untersuch. Lebensm. 60, 409-19, 1930.
- 14.-Leach y Lythgve; J. Am. Chem. Soc., 27, 964, 1905.
- 15.-Andrews; J. Am. Chem. Soc., 30, 353, 1908.
- 16.-Doroshevskii y Dvorzhanchik; J. Russ. Phys. Chem. Soc., 40, 107, 1908; J. of the Assoc. Of. Agric. Chem., 2, 208, 1916.
- 17.-Sherman H; Methods of organic analysis.
- 18.-Thorpe y Holmes; J. Chem. Soc., 1, 85, 1904.
- 19.-Handbuch der Lebensmittelchemie, T II, p. II, pag. 1097.
- 20.-J. Chem. Soc., 83, 314, 1903.
- 21.-Behrens; Z. anal. chem., 69, 97, 1926.
- 22.-Duclaux; Z. anal. chem., 39, 376, 1900; 47, 615, 1908; Ann. chim. phys., 2, 289, 1874.
- 23.-Dyer; J. biol. chem. 28, 445, 1917.
- 23'-Clark y Hillig; J. Assoc. Of. Agric. Chem., 21, 684-8-1938.
- 24.-Wiegner y Megasanik; Mitt. Lebensm. Hyg., 10, 156, 1919.
- 25.-Werkman; Indust. Eng. Chem. Anal. Ed., 2, 302, 1930.
- 26.-Werkman; Iowa State College J. Sci., 4, 459, 1930.
- 27.-Werkman; idem, 5, 1, 1930.
- 28.-Werkman; idem, 6, 121, 1931.
- 29.-Mc. Nair; J. Am. Chem. Soc., 54, 3249-50, 1932.
- 30.-Osburn y Werkman; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 3, 264, 1931.
- 31.-Osburn y Werkman; idem, 4, 421, 1932.
- 32.-Tsiropinas; Ind. Eng. Chem., 9, 1110-11, 1917.
- 33.-Osburn, Wood y Werkman; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 247, 1933.
- 34.-Virtanen y Pulkki; Ann. Acad. Sci. Fennicae, 29A, N° 25, 1927; J. Am. Chem. Soc., 50, 3138, 1928.
- 35.-Kolosowsky y Ponomarewa; Bull. Soc. Chim., 51, 1000, 1932.
- 36.-Kolosowsky y Ponomarewa; idem. (5), 1, 66/9, 1934.
- 37.-Osburn, Wood y Werkman; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 270, 1936.

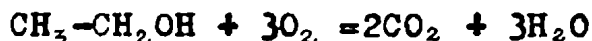
II.-Oxidación del alcohol etílico.

1. Reseña sobre los agentes oxidantes.

El alcohol etílico, como todos los alcoholes primarios, produce por oxidación el aldehído (etílico) y luego el ácido (acético), según la siguiente ecuación:



En ciertas condiciones se llega a la oxidación total con formación de anhídrido carbónico y agua:



Estas reacciones han sido muy bien estudiadas, pero todavía quedan algunos problemas por resolver, y sobretodo por estudiar las variaciones en las condiciones de la reacción.

Desde 1877 se han estudiado varios agentes oxidantes para determinar su acción sobre el alcohol etílico, siendo los principales y por orden cronológico: agua oxigenada, permanganato de K y dicromato de potasio.

a).-El agua oxigenada.

El agua oxigenada fué el primer agente oxidante estudiado. En 1877, Fairley (1) hizo los primeros estudios relacionados con la acción del agua oxigenada diluída sobre soluciones de alcohol etílico. Varios años después, en 1880, Renard (2) observó como Fairly que el agua oxigenada no tenía acción sobre las soluciones de alcohol etílico cualquiera que fuera su concentración o la reacción del medio. Solo más tarde se descubrió que era necesaria una sal de hierro para que se produjera la oxidación, y fueron Fenton y Jackson (3) quienes establecieron que en presencia de los acetatos ferrosos o férricos, que actuaban como agentes catalíticos, se producía ácido acético como único producto de la reacción.

Muchos años más tarde, en 1914, Doroshevskii y Bardt (4) mientras examinaban el efecto del carbón sobre la oxidación del alcohol etílico, descubrieron que ésta dependía de la presencia de sales ferrosas, tales como cloruros, sulfatos u oxalatos. Se observó que, si se agregaba al alcohol etílico agua oxigenada y sulfato ferroso, la oxidación daba como productos finales etanal y ácido acético; en cambio en presencia de oxalato ferroso se producía únicamente ácido acético. Se notó también que se oxidaban más fácilmente las soluciones diluidas que el alcohol puro.

En 1914, Chauvin (5) estudió la acción del acetato de manganeso en la proporción de 0.01%, en soluciones que contenían 1% de agua oxigenada, y halló etanal.

El estudio más completo de esta reacción se debe a Walter y Christiansen (6). Se estableció que la conversión del alcohol a ácido era prácticamente cuantitativa pero que dependía de varios factores. Los ácidos parecían retardar la velocidad de la reacción; y si cada uno estuviera presente en una cantidad equivalente, el grado de su efectividad sería del siguiente orden: ácido acético, ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. La velocidad era proporcional a la concentración del catalizador y aumentaba para un incremento de agua oxigenada. Se descubrió que eran efectivas las sales de hierro, ya sea al estado ferroso o férrico y se atribuyó esta efectividad a la inmediata oxidación de sales ferrosas a férricas. Entonces se postuló un mecanismo que involucraba la formación intermedia de un ácido férrico. También se pudo observar que, en algunos casos la reacción proseguía hasta la oxidación completa con formación de anhídrido carbónico y agua. Investigada la acción de un gran número de metales y de sales, los resultados fueron negativos en muchos casos; el vanadato de sodio y el cloroplatinato de potasio fueron los únicos compuestos que demostraron actividad, pero aún en esos casos la conversión fue relativamente pequeña. Algunos de estos resultados sobre la oxidación del alcohol etílico por el agua oxigenada en presencia de sulfato ferroso, han sido confirmados por Rosenthaler (7).

b).- El permanganato de potasio.

Moraski y Stingl (8) en el año 1879, fueron los primeros que informaron que, en la oxidación del alcohol etílico por la acción del permanganato de potasio se producía ácido acético. El ácido a

su vez reacciona con el exceso de permanganato y produce acetato de potasio y un precipitado de color marrón no identificado.

Doroshevskii y Bardt (4) descubrieron que, en dicha oxidación los resultados variaban con el catalizador elegido cuando se incluían sales ferrosas. Si se emplea sulfato ferroso la oxidación se detiene en la formación de etanal, pero si se usa oxalato ferroso el producto final es una mezcla de etanal y ácido acético. Estos últimos resultados confirman la mayor actividad oxidante del agua oxigenada sobre el permanganato de potasio.

Según Benedikt y Neudorfer (9), Benedikt y Zsigmondy fueron los primeros que observaron que, en presencia de permanganato de potasio alcalino, el alcohol etílico se oxidaba a ácido oxálico. Sin embargo, empleando una solución de alcohol al 2%, estos investigadores no pudieron obtener más del 64% de conversión a ácido oxálico.

Hepter (10) al estudiar la acción del permanganato de K sobre los compuestos orgánicos en solución ácida o alcalina, halló que los compuestos que tienen un grupo alcohólico al ser oxidados por el permanganato daban el correspondiente ácido alifático, anhídrido carbónico y ácido oxálico, y que los resultados dependían de la temperatura de la reacción y de la posición que el compuesto intermedio en la oxidación, ocupara en su propia serie homóloga.

Evans y Day (11) estudiaron la acción del permanganato alcalino de una manera más detallada. Se puso el alcohol etílico en una solución acuosa del agente oxidante con cantidades variables de hidróxido de potasio, hasta reducir completamente el permanganato de potasio; los productos analizados fueron: anhídrido carbónico, y los ácidos acético y oxálico. Los resultados variaban con la concentración de hidróxido. El rendimiento de los productos fue puesto en un gráfico en relación con la concentración de hidróxido de potasio, y se halló que la curva del ácido oxálico era paralela a la del KOH desde un contenido de 150g.; la curva del anhídrido carbónico era paralela arriba de 175g. de KOH y la del ácido acético para más de 225g. Más tarde se informó (12) que bajo las mismas condiciones, a temperaturas de 25°, 50° y 75°C, en solución neutra, se obtenía ácido acético; sin embargo para un mismo intervalo de temperatura y una alcalinidad de 0.415 a 340.8 g. de KOH los productos eran variados como ya se dijo anteriormente. Si la temperatura se elevaba a 100°C, para una concentración de KOH de 0.415g. % el producto era ácido acético, pero elevando la concentración desde este mínimo a 340.8g. % cambiaban los productos finales y se

producía anhídrido carbónico y ácido oxálico. Como una conclusión de este trabajo se estableció que, para un incremento de alcalinidad hasta el efecto máximo, el rendimiento en ácido acético disminuía y que el ^{del}anhídrido carbónico y ácido oxálico aumentaba. Un aumento de la temperatura produce el mismo efecto pero en un grado menor. Aumentando la alcalinidad o la temperatura, aumentaba la velocidad de oxidación hasta un óptimo sin influenciar en las cantidades relativas de los productos finales.

En una serie de trabajos, Tronov y sus colaboradores han tratado el mecanismo de esta reacción. El primer trabajo (13) emplea una solución acuosa de permanganato de potasio, permanganato e hidróxido de K, o permanganato y ácido sulfúrico, en cantidades ya sea equivalentes o con un exceso de alcohol. La reacción se producía fácilmente y se observó que el permanganato alcalino reacciona cien veces más rápidamente que en solución neutra. El permanganato ácido no era activo. Un segundo trabajo (14) informaba más completamente sobre la velocidad de esta reacción. Parece seguir la ecuación de una reacción de segundo orden hasta que se acumulan grandes cantidades de los productos de la reacción. Se examinó la influencia de sales neutras, tales como el ClK , ClNa , NO_3K , NO_3Na , ClO_4K , SO_3K_2 y CO_3Na_2 (13). Se estableció que, cuando se usaba un permanganato alcalino standard, la aceleración de la reacción por estas sales era directamente proporcional a su concentración. La naturaleza del catión era aparentemente de menor importancia.

El efecto del permanganato de calcio fué observado por Mc. Dermott (15), quién precipitó este compuesto sobre una placa porosa saturada de alcohol etílico, y observó un centelleo brillante seguido de un brillo estable. La aldehida y el ácido se reconocieron por su olor.

c). - El dicromato de potasio.

En 1891, Frankland y Frews (16) observaron que, cuando el alcohol etílico se calentaba con dicromato de potasio y ácido sulfúrico, en un vaso cerrado, durante 7 horas a 100°C , más del 93% del alcohol se transformaba en ácido acético.

La reacción entre el ácido crómico (17) y el alcohol etílico es directamente proporcional a las concentraciones de ambos. Sin embargo la velocidad ^{de} la reacción es nula a la temperatura ordinaria

en ausencia de catalizadores. La catálisis se puede producir con ácidos, aunque esta reacción tiene una sensibilidad pequeña a los hidrogeniones. Los ácidos débiles son capaces de producir la reacción independientemente de su concentración. El ácido fosfórico en grandes concentraciones es el primero que hace mensurable la reacción. El ácido sulfúrico tiene más influencia. Con mayor energía obran los ácidos perclórico y nítrico. Estos dos últimos a igualdad de concentración ácida, producen una catálisis fuerte exactamente igual.

En una solución alcohólica diluida, el ácido sulfúrico cataliza proporcionalmente a su concentración. Parece que el ácido sulfúrico aumenta su disociación con el incremento en la concentración del alcohol. El ácido clorhídrico ya en solución medio normal obra más debilmente que el ácido sulfúrico. La acción catalítica del HCl esta ligada a trastornos específicos, éste es poco influido por los cambios de temperatura.

En todos los ensayos los ácidos perclórico y nítrico obran de la misma manera, el ácido sulfúrico reacciona más debilmente para concentraciones de alcohol de 2.5 a menos de 1.5%. El ácido fosfórico reacciona veinte veces más debilmente que el ácido sulfúrico.

El proceso de oxidación es diferente según las concentraciones de alcohol.

Mucho más tarde, Plotnikov(18) ensayó cromato de amonio y óxido crómico como agentes oxidantes del alcohol etílico. La velocidad de reacción era la misma con ambos compuestos y el grado de la reacción era proporcional a la concentración del alcohol. Un trabajo posterior relacionado con la fotooxidación de compuestos orgánicos por dicromato, informaba sobre la formación de etanal y de un precipitado marrón de composición desconocida a partir del alcohol etílico.

Schwarz(19) confirmó esta oxidación fotoquímica del alcohol por el dicromato de potasio. Se descubrió que el producto de la oxidación era principalmente etanal, mientras que el dicromato se transformaba en una sustancia de color marrón de composición no identificada. La producción real de aldehida era considerablemente menor que la teórica, calculada a partir de la cantidad de dicromato consumido. También se observó que la velocidad de la reacción aumentaba con el tiempo, lo que demostraba una actividad autocatalítica de parte de los productos de la reacción.

Esta actividad fotoquímica del ión dicromato fué posteriormente investigada por Bowen y Bunn (20). De sus resultados se estableció que el ión cromato en solución neutra o alcalina era fotoquímicamente inactivo para el alcohol. Los resultados de Plotnikov sobre la actividad del cromato de amonio se explicaron considerando una hidrólisis parcial del dicromato. La reacción fotoquímica entre el ión dicromato ácido y el alcohol etílico producía aldehído etílico sin precipitado. En solución neutra el ión dicromato también daba aldehído pero se formaba un precipitado de composición desconocida. Un trabajo posterior de Bowen y Jarnold (21) comparaba el quantum de eficiencia de los iones HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , e indicaba que únicamente el primero de estos tres es fotoactivo. El trabajo más reciente de esta serie, de Bowen, Peacock y Wellburn (22), informa sobre determinaciones de la proporción de oxidación fotoquímica por el dicromato de potasio sometido a luz de dos longitudes de onda diferentes y para una concentración de ión hidrógeno que variaba de 10^{-4} a 10^{-7} . Los resultados pueden estimarse cuantitativamente sobre la base de que el ión fotoactivo era HCrO_4^- y que el ión CrO_4^{2-} , presente también, actuaba como un filtro interior. Los resultados de Bowen y Jarnold estaban basados aparentemente sobre la aceptación de constantes de equilibrio incorrectas en las soluciones de dicromato. Sin embargo, estos resultados pueden explicarse cuantitativamente por la aparición de iones de HCr_2O_7^- en la mayor concentración de ión hidrógeno usado en los experimentos.

Tronov y Lukanin (13) observaron que la oxidación del alcohol etílico por el anhídrido crómico puede representarse por una ecuación de segundo orden. La actividad del anhídrido crómico aumentaba cien veces en solución de ácido sulfúrico; la reacción era completa en estas condiciones, mientras que en solución neutra únicamente se empleaba el 30% del oxígeno útil. Tronov, Udodov y Chizhova (23) también establecieron que el alcohol era fácilmente oxidado por el anhídrido crómico. Estos investigadores estudiaron la acción del ácido nítrico de 39 a 67% sobre el alcohol y descubrieron que era aún más activo que el anhídrido crómico.

A este respecto Trifonow (24) investigó el efecto del ácido pernítrico sobre el alcohol y halló que lo oxidaba casi completamente a aldehído etílico.

d). Otros agentes oxidantes.

Se han investigado un gran número de compuestos que oxidan al alcohol etílico. Schmitt y Goldberg (25), en 1879, estudiaron la acción del cloruro de Ca sobre el alcohol. Este compuesto reacciona espontáneamente después de 7 a 10 minutos; destilan etanal y acetal, junto con un aceite amarillo verdoso que se creía que era hipoclorito de etilo. Goldberg (26) estudió el efecto de la dilución del alcohol con el agua. En cantidades equivalentes de agua y alcohol no había evidencia de un efecto por dilución, pero por encima de ésta proporción el agua actuaba como un inhibidor. Se nota la presencia de cloroformo entre los productos de estos reactivos diluidos.

Bhaduri (27) investigó la acción del peróxido de Cl sobre el alcohol. En este trabajo se agregó una mezcla de alcohol etílico y ácido sulfúrico, por gotas, a una solución de clorato de potasio. La reacción fue lenta al comienzo, pero llegó a ser violenta cuando los reactivos se calentaron. El destilado era principalmente acetato de etilo, pero se reconoció la presencia de etanal y cloroformo, y se hallaron vestigios de derivados clorados en el residuo.

Letellier (28) informó que una solución amoniacal de óxido cúprico, a 180°C, oxidaba el alcohol etílico casi completamente a etanal. Gaud (29) investigó la acción de la solución de Fehling a varias temperaturas. Los reactivos se calentaron en tubos cerrados a 100°C. Cuando el alcohol estaba en exceso, se producía tanto etanal como ácido acético, mientras que si la solución era la que estaba en exceso el único producto de la reacción era el ácido acético. No se producía reacción a la temperatura ambiente, pero por encima de ésta se formaba un precipitado de óxido cuproso en todos los casos. A 240°C los productos eran aún más variados e incluían óxido cuproso, acetato cúprico, anhídrido carbónico y ácido acético.

Se registran otros dos resultados interesantes. Mitra y Dhar (30) mientras estudiaban el efecto del sulfito de sodio e hidróxido ferroso sobre el alcohol etílico, observaron que la oxidación se producía muy fácilmente con la formación de etanal y anhídrido carbónico. La acción del pentóxido de fósforo fue mayor de lo que podía esperarse como lo demostró Balarew (31). Se formaban varios ésteres del ácido ortofosforoso, y aunque la acción era fundamentalmente una deshidratación, se notó que el rendimiento en etileno por esta reacción dependía de la estabilidad de los

ésteres producidos.

Bibliografía.

1. Fairley: J. Chem. Soc., 31, 24, 1877.
2. Renard: Ann. Chim. Phys., (5), 16, 289, 1880.
3. Fenton y Jackson: J. Chem. Soc., 75, 1, 1899.
4. Doroshevskii y Bardt: J. Russ. Phys. Chem. Soc., 46, 754, 1914.
5. Chauvin: J. Chem. Soc., 104, 1037, 1914.
6. Walter y Christiansen: J. Am. Chem. Soc. 48, 2083, 1926.
7. Rosenthaler: Arch. Pharm., 267, 599, 1929; Chem. Abs., 24, 824, 1930.
8. Morawski y Stingl: J. prakt. Chem., (2), 18, 78, 1879.
9. Benedikt y Neudorfer: Chem. Ztg., 16, 77, 1892.
10. Hepter: Z. anal. chem., 51, 409-29, 1912.
11. Evans y Day: J. Am. Chem. Soc., 38, 375, 1916.
12. Evans y Day: J. Am. Chem. Soc., 41, 1267, 1919.
13. Tronov y Lukanin: J. Russ. Phys. Chem. Soc., 59, 1157, 1927.
14. Tronov, Lukanin y Paolinov: J. Russ. Phys. Chem. Soc., 59, 1173, 1927.
15. Mc. Dermott: J. Am. Chem. Soc., 35, 219, 1913.
16. Frankland y Frew: J. Chem. Soc., 59, 93, 1891.
17. Bobtelsky y Radovensky-Cholatnikow: Z. anorg. allgem. Chem., 199, 241/61, 1931.
18. Plotnikov: Z. wiss. Phot., 19, 40, 1929; Chem. Abst., 14, 2131, 1920.
19. Schwarz: Z. Elektrochem., 32, 15, 1926.
20. Bowen y Bunn: J. Chem. Soc., 2353, 1927.
21. Bowen y Jarnold: J. Chem. Soc., 1648, 1929.
22. Bowen, Peacke y Wellburn: J. Chem. Soc., 1866, 1931.
23. Tronov, Udodov y Chizhova: J. Russ. Phys. Chem. Soc. 59, 1149, 1927.
24. Trifonow: Z. anorg. allgem. Chem. 124, 136, 1922.
25. Schmitt y Goldberg: J. prakt. Chem. (2), 19, 393, 1879.
26. Goldberg: J. prakt. Chem., (2), 24, 97, 1882.
27. Bhaduri: Z. anorg. Chem., 84, 113, 1914.
28. Letellier: Compt. rend., 89, 1105, 1880.
29. Gaud: Compt. rend., 119, 862, 905, 1894.
30. Mittra y Dahr: Z. anorg. allgem. chem., 122, 146, 1922.
31. Balarew: J. prakt. Chem. 104, 368, 1922.

Nota: En este capítulo se han insertado notas tomadas del trabajo

recopilatorio de Herbert E. Morris, publicado en el tomo X de "Chemical Reviews, página 465 (1932), titulado "Reacciones del alcohol etílico".

III. Métodos para determinar el alcohol etílico basados en la oxidación.

Los métodos basados en la oxidación del alcohol etílico emplean permanganato de potasio o ácido crómico ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y SO_4H_2).

En algunos métodos el alcohol se determina titulando el medio de oxidación (1), pero se obtienen resultados inexactos y no específicos. Son más convenientes los métodos que determinan el ácido acético después de una destilación (2,9).

De los métodos que usan permanganato de potasio en medio alcalino se puede citar el de Friedeman y Klaas (3). Emplean NaOH y oxidan a 100°C . El exceso de permanganato se determina yodometricamente. Según los autores, la baja acidez final permite una determinación yodométrica precisa del agente oxidante residual, lo cual es difícil en el caso de determinaciones yodométricas de exceso de dicromato.

En el método de Rozman (4) se oxida con permanganato en medio de ácido sulfúrico concentrado..

Mucho más numerosos son los métodos que emplean dicromato de potasio y ácido sulfúrico (2a,b,c,6,7,8). En el método de Dox y Lamb (2a) se emplea ácido sulfúrico concentrado, mientras que en el de E. Martin (2b) es diluido al medio. Maricq utiliza soluciones diluidas (5) que oxida en frío o a la temperatura del baño maría.

Según A. Rapin (8) la determinación del alcohol no presenta dificultad si su concentración no es inferior a 0.05%.

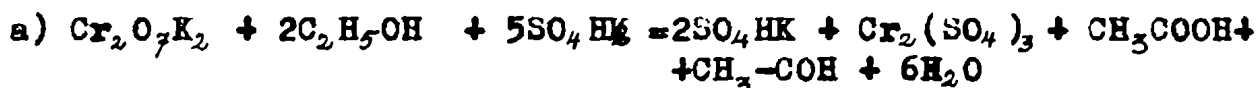
Tratando una solución de alcohol etílico por la mezcla de dicromato y ácido sulfúrico, en vaso abierto, se forma simultáneamente con el ácido acético una cierta cantidad de etanal que escapa a la oxidación total debido a su punto de ebullición de 21°C . La oxidación del alcohol a ácido acético es pues incompleta y es una causa de error.

En los métodos de Nicloux y Landsberg se produce la reacción por calentamiento de la mezcla de alcohol con dicromato por el ácido sulfúrico concentrado, en recipiente abierto, hay una pérdida variable en etanal y también probablemente de alcohol. Así mismo al dosar el exceso de dicromato por yodometría, el error cometido puede alcanzar hasta el 30% del peso real del alcohol.

Dos autores, Bourcart (10) y Kuriloff (11) habían hecho toda una serie de ensayos de oxidación del alcohol en tubos cerrados con goma o sellados, con soluciones de dicromato de concentraciones variables, que ellos calentaban durante horas, y obtuvieron resultados que eran falsos, como ellos mismos lo reconocieron.

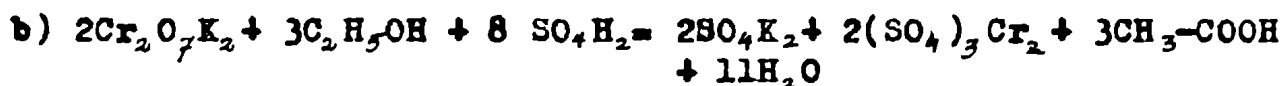
Rapin utiliza para sus experiencias una solución de alcohol determinada en base al peso específico a 15°C, y emplea como oxidante una solución que contiene 49 g. de dicromato purísimo a la que se agrega en el momento de usar una solución de ácido sulfúrico al 20%. La mezcla se calienta a baño maría hasta reacción. A pesar de la refrigeración de los vapores hizo las siguientes constataciones:

- 1). A la presión ordinaria se forma una cantidad variable de etanal, según la rapidez del calentamiento y la concentración del alcohol de la mezcla.
- 2). El aldehído que se forma escapa a la oxidación más completa a pesar de todas las precauciones tomadas.
- 3). A presión reducida (con bomba de agua), la reacción puede efectuarse cuantitativamente, algunas veces, según la ecuación:



El etanal se aspira hasta una solución titulada de OAg_2 amoniacal cuyo exceso no reducido es dosado por el método de Volhard.

- 4). En vaso cerrado, bajo débil presión, a la temperatura del baño maría en ebullición, la oxidación del alcohol a ácido acético es completa y se expresa con la ecuación:



Estas comprobaciones experimentales confirman la pérdida de aldehído que se producía practicando el dosaje por los métodos de Nicloux o de Landsberg. El agregado de ácido sulfúrico concentrado, en vaso abierto, por calentar la mezcla de alcohol-dicromato, falsea la determinación desde el comienzo, cualquiera que sea el método de apreciación del dicromato reducido a iones de Cr^{+++} .

Rapin afirma en base a esas determinaciones experimentales que

la oxidación del alcohol debe practicarse en vaso cerrado si se quiere evitar una pérdida y obtener precisión en el análisis.

Contrariamente a lo afirmado por este autor, es posible oxidar cuantitativamente el alcohol etílico en recipiente abierto (x), empleando una mezcla oxidante constituida por dicromato de potasio y ácido fosfórico, de acuerdo con el método de Werkman y Osburn (9). Este método se empleó en los ensayos dado que había sido estudiado por los autores para mezclas de los alcoholes etílico y butílico, y presentado como cuantitativo parecía ser el más conveniente para incluirlo en un procedimiento general.

Bibliografía

1.-Dada en el Handbuch der Lebensmittelchemie, II, p. II, pág. 1011.

Röse: Zeitschr. angew. Chem. 1888, 31.

Benedikt: Chem. Ztg., 1888, 12.

Grünhut: Chem. Ztg., 1891, 15, 847.

Niclox: Ann. Chim. Analyst 1896, 1, 445.

Herzog: Liebigs Ann., 351, 263.

Barendrecht: Zeitschr. analyst Chem., 1913, 52, 167.

Chapin: Journ. Ind. Eng. Chem. 1921, 13, 543.

Astruc y Radet: Ann. Palsif. 1925, 18, 165.

2.-a) Dox y Lamb: Journ. Amer. Chem. Soc., 1916, 38, 2561.

b) Martin: Chim. et Ind. 1926, 16, 638.

c) Kettle: Z., 1912, 24, 731, ; 1913, 26, 342.

d) Hetper: Chemist Analyst 1929, 18, 7.

3.-Friedemann y Klaas: J. Biol. Chem., 115, 47-61, 1936.

4.-Rozman: Zhur. Prikladnoi Khim., 2, 191-8, 1929.

5.-Maricq: Bull. Soc. Chim. Belgique, 333, 40, 1931.

6.-Johnson: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 4, 20-2, 1932.

7.-Christensen y Fulmer: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 180-2, 1935.

8.-Rapin: Helv. Chem. Acta, 22, 72-5-1939.

9.-Werkman y Osburn: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 3, 387-89-1931.

(x) En el próximo capítulo se verán los resultados obtenidos con este procedimiento.

10.-Bourcart:Z.anal.chem., 29, 609, 1890.

11.-Kuriloff:Ber.dents.chem.gesell., 30, 741, 1897.

Nota:Lease 2c) Kettle:Chemist Analyst, 1929, 18, 7.

y 2d) Hepter:Z.1912, 24, 731; 1913, 26, 342.

IV. Experiencias de oxidación.

a). Método ensayado.

El procedimiento seguido para la oxidación de las soluciones alcohólicas, es el mismo que recomiendan Werkman y Osburn (1) en su método para determinaciones de mezclas de los alcoholes etílico y butílico, pero se ha modificado la cantidad de alcohol presente en la mezcla oxidante, así como la proporción de ésta última.

Werkman y Osburn dicen lo siguiente: "Para oxidar los alcoholes, se colocan 50 ml. de la solución en un balón de 200 ml., que contiene 10 g. de dicromato de potasio C.P. y 25 ml. de ácido ortofosfórico de 85%. El balón debe conectarse a un condensador a reflujo eficiente, preferiblemente con un tubo de condensación en espiral. Se agregan unos trozos de porcelana para evitar los sobresaltos y la mezcla se calienta de tal manera que comience a hervir en un minuto y medio. Luego se calienta suavemente durante tres minutos. El condensador se lava dos o tres veces durante la ebullición con porciones de 5 ml. de agua. Si el proceso se lleva cuidadosamente y el condensador es eficaz, no se perderán componentes volátiles. El balón se enfría rápidamente sumergiéndolo, con el refrigerante unido aún, en agua fría. Tan pronto como el balón se enfría, para evitar pérdidas de ácidos volátiles, el refrigerante se lava de nuevo con 15 ml. de agua. El balón se desconecta y se une a un refrigerante de Liebig, y la mezcla se destila hasta que comienza a formar espuma. No hay tendencia a producir sobresaltos, y la destilación procede tranquilamente. Cuando la espuma que se forma se eleva hasta la mitad del volumen del balón, el calentamiento se reduce. Si el calentamiento continúa entonces durante tres minutos, destilarán todos los ácidos orgánicos pero no el ácido fosfórico. El destilado debe ser incoloro y de un volumen de 85 ml. aproximadamente. Este volumen se lleva a 100 ml. con agua destilada".

"El método descripto es exacto para soluciones que dan ácido aproximadamente 0.1N cuando el destilado se lleva a 100 ml."

Para las experiencias realizadas se empleó un volumen de 25 ml. de solución alcohólica. En cuanto a los oxidantes, se trató de

emplear la menor cantidad posible con el objeto de hacer más económico el procedimiento, con tal fin se iniciaron experimentos utilizando el doble de la cantidad estequiométrica necesaria para transformar todo el alcohol en el ácido correspondiente.

La primera solución alcohólica diluida, preparada para los ensayos de oxidación, contenía 1.06 g. de alcohol etílico por 100 ml. de solución, es decir era 0.23 molar. El título de las soluciones alcohólicas se verificaba por medio de determinaciones del peso específico de las mismas a 15/15°C, con la balanza de Mohr y Westphal y paralelamente con un picnómetro provisto de termómetro.

La oxidación de la solución de alcohol etílico se realizaba de la siguiente manera: En un balón de vidrio de 150 ml. se colocaban 2.7 g. de dicromato de potasio perfectamente bien pulverizado, después se agregaban 25 ml. de la solución alcohólica titulada y se agitaba para ayudar a disolver el dicromato que, en buena parte quedaba insoluble, por último se vertían en el interior del balón 2 ml. de ácido fosfórico siruposo, e inmediatamente de agregado el ácido y previa una buena agitación, se conectaba el balón, que era de cuello corto, con un refrigerante de serpentín. La proporción de los oxidantes corresponde aproximadamente al doble de la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación del alcohol.

b). - Estudio del periodo de tiempo de calefacción.

Con el fin de hacer más completo el estudio, y de tratar de hallar el procedimiento que diera resultados cuantitativos; por cuanto un prolongado calentamiento puede dar rendimientos bajos debido a la pérdida de aldehído acético que, es el compuesto intermedio en la oxidación del alcohol etílico a ácido acético, y que por su bajo punto de ebullición (21°C) es fácilmente eliminable, se comenzaron los ensayos calentando la mezcla a ebullición durante un minuto solamente. Luego se enfrió bruscamente la mezcla en ebullición introduciendo el balón en un recipiente que contenía agua y hielo, manteniéndolo en él durante unos cinco minutos, hasta que se enfriaba completamente. Entonces se conectaba el balón a una ampolla de Kjeldahl y ésta a un refrigerante de Liebig. Se destilaba lentamente, recogiendo el destilado en un matraz aforado de 50 ml., calentando hasta que comenzaba a formarse espuma que ascendía lentamente. El calentamiento se prolongaba unos minutos más y luego se suspendía la destilación. Entonces se llevaba a volumen con agua

destilada. Se pipeteaban dos fracciones de 20 ml. cada una, para hacer una titulación por duplicado de la solución de ácido acético obtenida.

Se trabaja con soluciones alcohólicas muy diluidas de acuerdo con lo que recomiendan los autores de todos los métodos cuantitativos para el alcohol etílico, y entre ellos Werkman y Osburn; además se emplea una solución 0.2 molar por cuanto como se utilizan 25 ml. y el destilado se lleva a un volumen de 50, la solución ácida resultante es aproximadamente 0.1 normal.

Los resultados obtenidos en esta serie de experiencias fueron bastante irregulares, y el rendimiento de la oxidación del alcohol etílico fué bajo, como se puede ver en la tabla I, en la cual se consignan los máximos y mínimos y el rendimiento que corresponde al promedio de la serie de experiencias.

Para proseguir los ensayos hubo que preparar una nueva solución alcohólica que resultó un poco menos concentrada que la anterior, contenía 0.74 g. de alcohol etílico en 100 ml. de solución y era por lo tanto 0.14 molar.

Para la oxidación se procedió en la misma forma que para la serie anterior de experiencias, pero se modificó el tiempo del periodo de calefacción de la mezcla oxidante, que se elevó a tres minutos como en el método de Werkman y Osburn.

Los resultados que se obtuvieron fueron más regulares, y aumentó el rendimiento en la oxidación que pasó de 22.3% a 39.3%. Este hecho demuestra que el periodo del tiempo de calefacción de un minuto era insuficiente para transformar todo el alcohol etílico en ácido acético; al mismo tiempo se comprobó que el bajo rendimiento en la oxidación no podía deberse a pérdidas de acetaldehida durante la calefacción, puesto que éste mejoraba a pesar de calentar más tiempo la mezcla.

Con la misma solución alcohólica empleada en la experiencias anteriores se inició otra serie, con el fin de conocer si un periodo más prolongado de calefacción de la mezcla en oxidación aumentaba aún más el rendimiento. En estos ensayos se calentaba a ebullición durante cinco minutos para oxidar el alcohol etílico. Se obtuvieron resultados no tan regulares como en la serie anterior y además el rendimiento fué menor, como se puede observar en la tabla I. En vista de estos resultados no se hicieron más ensayos con periodos del tiempo de calefacción más prolongados, por cuanto parecía deducirse de los resultados experimentales que, a medida que se calen-

taba más tiempo a ebullición la mezcla la transformación se hacía más cuantitativa pero, también el calentamiento prolongado hacía ya sensibles las pequeñas pérdidas producidas por la volatilidad de la acetaldéhid.

Tabla I

Experiencias de oxidación de soluciones alcohólicas diluidas.-

25ml. de solución se oxidaron con una mezcla que contenía 2.7g. de dicromato de potasio y 2 ml. de ácido fosfórico siruposo.

Alcohol etílico contenido en 100 ml.	Título de la soluc. en mol.	Período de calef. en min.	Gramos de alcohol etílico hallados en 100 ml. de sol. oxid.			Rendimiento medio % mil. SOLUC.
			Mínimo	Máximo	Promedio	
1.06	0.23	1	0.16	0.33	(xx) 0.24	(x) 22.3
0.74	0.16	3	0.27	0.31	0.29	39.3
0.74	0.16	5	0.21	0.30	0.25	33.6

x).-El rendimiento se calcula en base al promedio.

xx).-Promedio de todas las experiencias realizadas.

Rendimiento medio de la oxidación de 100 ml. de solución.

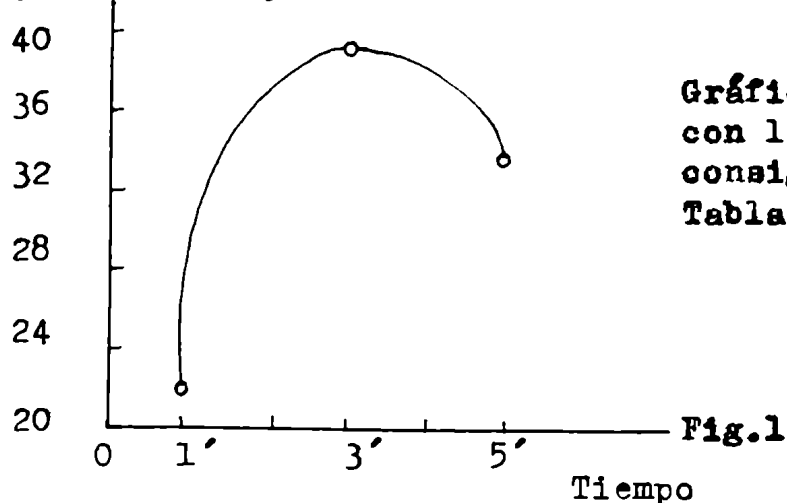


Gráfico construido con los resultados consignados en la Tabla I

Como se puede ver en la figura 1, y por todo lo dicho anteriormente, al periodo de tres minutos aparecía como óptimo de acuerdo con las recomendaciones de Werkman y Osburn.

De los resultados hallados experimentalmente con distintos periodos de tiempo de calefacción de la mezcla en oxidación, se deduce que los bajos rendimientos de la misma deben depender de otro factor que podría ser la cantidad de mezcla oxidante empleada, insuficiente en este caso; por ello se decidió emprender una nueva serie de experiencias en las cuales se aumentaba la cantidad de mezcla oxidante según una proporción matemática. Para estas experiencias se preparó una solución que contenía 0.92 g. de alcohol etílico por cada 100 ml. de solución (0.20 molar).

c). Ensayos con cantidades variables de la mezcla oxidante.

Se utilizó en los ensayos exactamente el doble de la cantidad de oxidante empleada en todas las determinaciones anteriores, es decir 5.4 g. de dicromato de potasio y 4 ml. de ácido fosfórico siruposo, en vez de 2.7 g. y 2 ml. respectivamente. Para estas determinaciones se calentaba la mezcla a ebullición durante tres minutos, periodo de tiempo que se siguió empleando luego para todas las experiencias posteriores.

El rendimiento medio en la oxidación del alcohol etílico fué de 70.0% contra 39.3% que fué el más alto promedio que se obtuvo en la serie anterior. Esto corroboraba la presunción de que el bajo rendimiento de las experiencias anteriores se debía a falta de mezcla oxidante, y demostraba la necesidad de emplear un exceso de la misma.

En vista del excelente rendimiento obtenido en las determinaciones precedentes, se ensayó una mezcla que contenía el quintuplo de la cantidad estequiométrica en vez del cuádruplo (en las primeras determinaciones se había empleado el doble), y como resultado se logró un aumento en el rendimiento que se elevó a 91.4%. A continuación se experimentó con una mezcla que era aproximadamente el sextuplo de la cantidad estequiométrica, y se obtuvo un rendimiento medio superior que alcanzaba a 94.9%. Como se ve a medida que aumenta el exceso de oxidante el resultado es más cuantitativo, pero los incrementos del rendimiento son ya menos notables. Esto se puede observar también en la curva de la figura 2

que ya en la última parte se torna casi paralela a la abscisa, lo que indica que ulteriores aumentos de mezcla oxidante no podrán mejorar mucho el rendimiento de la oxidación que, por otra parte ya es bastante cuantitativo.

Para una cantidad de oxidante siete veces mayor que la estequiométrica el rendimiento medio fué de 96.6%. Los resultados obtenidos se detallan en la tabla siguiente:

Tabla II

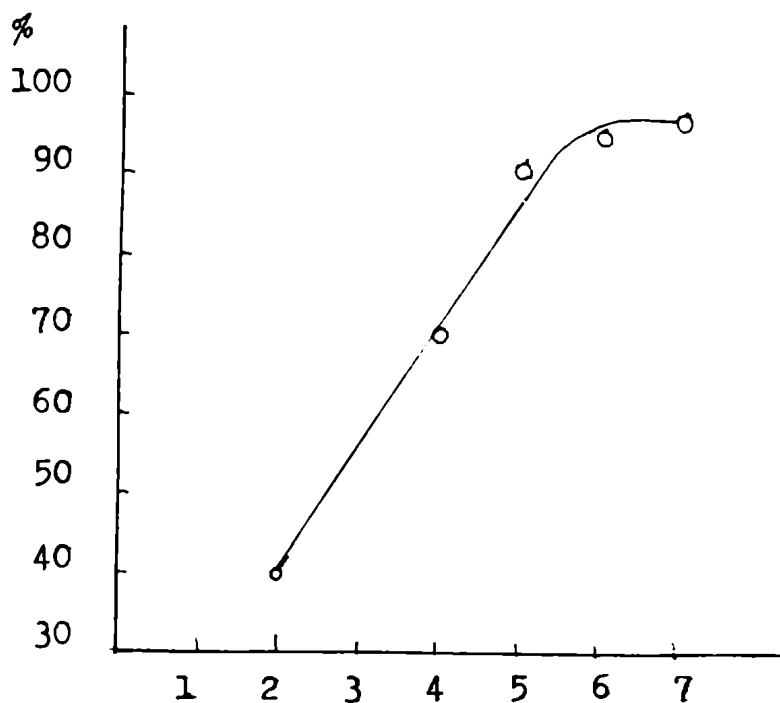
Ensayos de oxidación de soluciones alcohólicas diluidas con cantidades crecientes de mezcla oxidante.

Nº	Proporcion de oxidante con respecto a la cant. as tequeom.	CrO ₂ K ₂ g.	PO ₄ H ₃ ml.	Alcohol etílico en g/100 ml.		Rendimiento medio de la oxidación %
				Presente en la sol.	Hallado experim.	
1	2:1	2.7	2.0	0.74	0.29	39.3 (x).
2	4:1	5.4	4.0	0.92	0.64	70.0
3	5:1	8.1	6.0	0.92	0.84	91.4
4	6:1	10.8	8.0	0.92	0.87	94.9
5	7:1	13.5	10.0	0.92	0.89	96.6

(x) Experiencias de la primera serie.

En vista de los resultados anteriores, y con el fin de intentar mejorar aún más el rendimiento de la oxidación, se realizaron varias experiencias modificando algunos de los elementos principales. Uno de los ensayos consistió en emplear una mezcla oxidante que contenía 10.8 g. de dicromato de potasio y 15 ml. de ácido fosfórico siruposo; el rendimiento medio alcanzó a 96.6%, es decir

Rendimiento medio de la oxidación.



Proporción de oxidante empleado con respecto a la cantidad estequiométrica.

Figura 2

fué levemente superior al de la mezcla que figura en la Tabla II con el N°4, y que a igualdad de cantidad de dicromato contiene más ácido fosfórico, lo que sugiere que el ácido tiene alguna influencia sobre el resultado final.

Otro ensayo consistió en agregar 25 ml. de agua destilada al balón donde se iba a hacer la oxidación para hacer más fluida la mezcla durante la destilación. Esta vez se destiló recogiendo en un matraz aforado de 100 ml. de capacidad y luego se titularon dos fracciones de 25 ml. del destilado. Este último procedimiento se utilizó en todas las oxidaciones posteriores, aunque no se volvió a agregar agua destilada al balón. El ensayo dió un rendimiento poco diferente a los anteriores pues alcanzó a 95.6%. Para este ensayo se empleó una mezcla que contenía en 10 ml. de ácido fosfórico al 85%, 13.5 g. de dicromato de potasio.

Como no era posible alcanzar un rendimiento mayor, y los autores del método aseguran que es cuantitativo, para saber en que grado lo era se hizo un ensayo. Se oxidó la solución alcohólica empleando las mismas proporciones de mezcla oxidante que indican en su trabajo, pero reducidas a la mitad, es decir 5 g. de dicromato y 12.5 ml. de ácido fosfórico al 85%, por cuanto también se había utilizado en todas las experiencias la mitad de la cantidad de alcohol que indica el método original. El rendimiento fué de 96.5%, es decir aproximadamente igual al obtenido en las últimas experiencias. Sin embargo, este ensayo sirvió para corroborar la hipótesis sobre la influencia del ácido fosfórico en el resultado de la operación. Como se ve en la primera parte del cuadro siguiente, a igualdad de cantidad de dicromato un aumento en el volumen del ácido mejora algo el rendimiento.

Tabla. III

	Título de la soluc. en mol.	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ g.	PO_4H_3 ml.	Rendimiento
I	0.20	10.8	8.0	94.9
	0.20	10.8	15.0	96.6
II	0.20	5.4	4.0	70.0 (x)
	0.20	5.0	12.5	96.5 (xx)
	0.20	5.0	10.0	96.5 (xx)

x).—Se destiló hasta 50 ml. Se titularon 20 ml.

xx).—Se destiló hasta 100 ml. Se titularon 25 ml.

En la segunda parte de la tabla se observa el notable aumento

de rendimiento que provoca el incremento de la proporción de ácido en la mezcla. Una experiencia posterior demostró que para 5 g. de dicromato la cantidad necesaria y suficiente de ácido fosfórico al 85% era de 10 ml., esta parecía ser la proporción óptima como se deduce de la observación de la tabla IV.

Tabla IV

Nº	Dicromato en g.	Acido fosfórico en g.	Peso total de la mezcla oxid.	Proporción Dic./Fosf.	Rendimiento %
I	13.5	16.89	30.39	0.8:1	96.6
II	10.8	25.34	36.14	0.4:1	96.6
III	5.0	16.89	21.89	0.3:1	96.5
IV	5.0	21.11	26.11	0.2:1	96.5

En la columna 5a de la tabla IV, se consigna la proporción relativa de dicromato empleado con respecto a la cantidad de ácido fosfórico tomado como unidad. En la misma se pueden ver variaciones muy amplias de dicha cantidad de dicromato, que no tienen influencia alguna sobre el rendimiento de la oxidación, y como se dijo más arriba, este depende de la cantidad de ácido fosfórico siruposo empleado. Como a igualdad de rendimiento de la oxidación, la mezcla III era la que contenía un peso menor de oxidantes, se adoptó ésta para todas las determinaciones que se hicieran posteriormente.

d). - Método adoptado.

Dado que se había hallado la mezcla oxidante óptima, y que se

había comprobado que el procedimiento para realizar la oxidación recomendada por Werkman y Osburn daba el más alto rendimiento (96.5%), se hizo un último ensayo para tratar de hacer todavía más cuantitativa la transformación. Con este fin se realizaron experiencias dejando la mezcla en oxidación un tiempo variable a la temperatura ambiente, antes de calentarla a ebullición suave durante tres minutos. Con este procedimiento se pensaba eliminar las posibles pérdidas de aldehído, dado que la reacción de oxidación se inicia rápidamente en frío ni bien se han mezclado los oxidantes con la solución alcohólica (lo que se advierte a simple vista por el viraje hacia el color verde de la solución anaranjada), y el calentamiento inmediato de la mezcla según el método de Werkman y Osburn tiene que favorecer una pequeña eliminación de aldehído.

En las primeras experiencias se dejaba la mezcla en reposo durante media hora, y luego se seguía el mismo procedimiento que para los ensayos anteriores. La oxidación del alcohol etílico realizada en esta forma fue prácticamente cuantitativa. Entonces lo único que faltaba averiguar era el tiempo mínimo necesario para que la oxidación a temperatura ambiente diere el mismo resultado, con el fin de evitar pérdidas de tiempo en la determinación. Se ensayaron periodos de tiempo cada vez más breves. En la tabla V se consignan los resultados obtenidos.

Como se ve en la tabla, el periodo de tiempo óptimo es de quince minutos, porque para periodos más breves la oxidación no llega a ser cuantitativa y se aproximan los resultados a los obtenidos en determinaciones sin reposo previo. Estos resultados confirman la hipótesis que dió origen a estos ensayos.

En base a las experiencias realizadas, y a la vista de los resultados obtenidos, se estableció el procedimiento que se había de seguir para la oxidación de las soluciones alcohólicas diluídas, y que es el siguiente: 25 ml. de la solución alcohólica se colocan en un balón de 150 ml. de capacidad, que tenga un cuello corto, a esta solución se agregan 5 g. de dicromato de potasio finamente pulverizado, se agita para favorecer la disolución del dicromato y luego se agregan 10 ml. de ácido fosfórico puro de una concentración de 85%. El balón, previa una rápida agitación, se conecta a un refrigerante con tubo de condensación en serpentín. La mezcla se deja a temperatura ambiente durante quince minutos, agitandola de vez en cuando. Luego se calienta hasta ebullición suave procurando como se aconseja en el método original, que no pase mucho tiempo

Tabla V

Oxidación de una solución de alcohol etílico 0.2M con una mezcla que contiene 5g. de dicromato de potasio y 10 ml. de ácido fosfórico al 85%.

Periodo del tiempo reposo	Alcohol etílico presente en g.	Alcohol etílico hallado en g.	Rendimiento de la oxidación %
30'	0.92	0.92	100.0
15'	0.92	0.92	100.0
10'	0.92	0.91	98.9
5'	0.92	0.91	98.9
0'	0.92	0.89	96.7

y se mantiene la calefacción a reflujo con la llama mínima (puede ser la llama voladora), agregando por la parte superior del refrigerante pequeños volúmenes de agua destilada para lavar el serpentín. La calefacción se mantiene durante tres minutos. Pasado ese tiempo se enfría la mezcla introduciendo el balón en un recipiente que contenga agua y hielo, y se deja así algunos minutos. Después se desconecta del refrigerante y se une el balón a una ampolla de Kjeldahl, que a su vez se conecta a un refrigerante de Liebig. Entonces se destila con poca llama, recogiendo el destilado en un matraz de 100 ml. aforado, que contiene un pequeño volumen de agua destilada. Esta operación se prosigue hasta que se forma en el balón una capa de espuma persistente que asciende lentamente, todavía se calienta algunos minutos y luego se suspende la destilación. Se enrasa la solución ácida destilada y se titulan dos fracciones de 25 ml. cada una. Salvo el período previo de oxidación a temperatura ambiente, el procedimiento es el mismo que

describan Werkman y Osburn en su trabajo sobre determinación de alcohol etílico en mezclas con alcohol butílico.

e).-La oxidación del alcohol metílico y de los alcoholes superiores.

Con el método de Werkman y Osburn modificado, se estudió la oxidación del alcohol metílico y de los alcoholes superiores (isopropílico, butílico, isobutílico e isoamílico (x)). Para las experiencias se emplearon alcoholes puros deshidratados, destilados hasta obtener fracciones medias de punto de ebullición constante, cuya densidad coincidía con los datos consignados en el "Handbook of Chemistry and Physics" (21st Edition 1936-37).

Para los ensayos de oxidación de los alcoholes metílico e isopropílico se prepararon soluciones diluidas aproximadamente 0.2M. Para preparar las soluciones diluidas de alcohol isopropílico se partió de las soluciones más concentradas, obtenidas por destilación de las extracciones con soluciones saturadas de ClNa , del alcohol isopropílico absoluto.

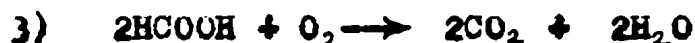
Con respecto a los alcoholes superiores, se emplearon en las experiencias las soluciones obtenidas luego de destilar la extracción salina del alcohol, utilizando el procedimiento que se detalla más adelante.

I. Oxidación del alcohol metílico.

El alcohol metílico por oxidación da formaldehida y ácido fórmico, éste último a su vez pasa a anhídrido carbónico y agua. El proceso de la oxidación se puede representar por las ecuaciones siguientes:



(x) No se pudo experimentar con los alcoholes propílico y amílico por no existir en plaza.



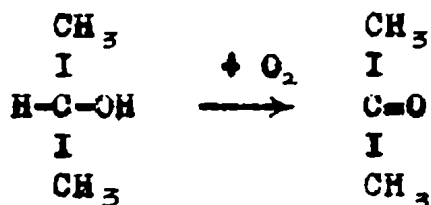
Werkman y Osburn afirman que el ácido fórmico, producido en la oxidación de l alcohol metílico con dicromato de potasio y ácido fosfórico, se oxida a su vez y da la reacción representada por la ecuación 3.

En los ensayos se oxidaron 25 ml. de una solución 0.2N. La solución ácida obtenida, llevada a 100 ml., se neutraliza con 3.6 ml. de una solución de NaOH 0.05N.

Se ensayó ampliar el periodo del calentamiento de la mezcla en oxidación a 5 y 10 minutos, para tratar de disminuir en lo posible la acidez, por transformación de l ácido fórmico en carbónico y por eliminación de este último, pero se obtuvo siempre el mismo resultado, de modo que no fué necesario modificar ésta parte del procedimiento.

II. Oxidación del alcohol isopropílico.

El alcohol isopropílico por oxidación da acetona.



La acetona a su vez da ácido acético. Werkman y Osburn consideran que, de 5 a 10% de la acetona formada por la oxidación del alcohol isopropílico con la mezcla oxidante usada en su método, produce ácido acético.

Las oxidaciones realizadas con el procedimiento estudiado, dieron solo una pequeña cantidad de ácido acético, reconocido mediante reacciones microquímicas (2).

Por cada 100 ml. de solución aproximadamente 0.2 N se obtuvo 0.036 g. de ácido acético; en el cuadro siguiente se dan los resultados de tres experiencias. Como se puede observar en la tabla VI, los resultados de la oxidación del alcohol isopropílico son constantes.

Tabla VI

Oxidación de soluciones diluidas de alcohol isopropílico.

Título de la soluc. en mol.	Alc. isopropílico g/100 ml. de sol.	Acido acético hallado g/100 ml. de sol.
0.18	1.1	0.034
0.17	1.0	0.037
0.18	1.1	0.035

III. Oxidación del alcohol butílico normal.

El alcohol butílico normal primario, al oxidarse da ácido butírico.



Los resultados obtenidos en la oxidación de soluciones diluidas se consignan en la tabla VII.

Según Werkman y Osburn, al alcohol butílico normal al oxidarse con ácido fosfórico y dicromato de potasio da una mezcla de los ácidos butírico y acético, que contiene 90.3% del primero y 9.7% del segundo. No se hallaron, en el producto de la oxidación, ni ácido fórmico ni propiónico.

En la tabla VII, el ácido butírico y el alcohol hallado (expresado en alcohol butílico) se calculan en base al dato dado por titulación de la solución ácida obtenida. La cantidad de alcohol hallado es menor que la que contenía la solución empleada.

Tabla VII

Oxidación del alcohol butílico normal.

Título de la soluc. en ml	P. especif. de la sol. usada, a 20°/4°C.	Alc. butil. en g/100ml. (x)	Ml. de NaOH N/10 gastados %	Acido butírico g/100 ml.	Alcohol butílico hallado g/100 ml.
0.11	0.9969	0.8	23.2	0.82	0.69
0.11	0.9969	0.8	23.0	0.81	0.68
0.11	0.9969	0.8	24.4	0.86	0.72
0.11	0.9969	0.8	24.8	0.87	0.73

(x). El porcentaje de alcohol se ha tomado de la tabla I de la página 92.

IV. Oxidación del alcohol isobutílico.

En la tabla VIII se detallan los resultados de las experiencias de oxidación con dicromato de potasio y ácido fosfórico.

Por oxidación se halla una cantidad de alcohol menor que la que contenía la solución original.

Si se comperan los datos dados en la tablas VII y VIII, se observa una gran semejanza, desde el peso específico de las soluciones a 20°/4°C (0.9969 y 0.9968) hasta el volumen de solución de NaOH N/10 consumida en la neutralización de la solución ácida (promedio de 23.8 y 22.8, en ml., respectivamente).

El alcohol butílico (iso) por oxidación debe producir ácido isobutírico.

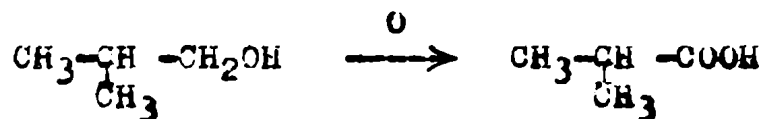


Tabla VIII

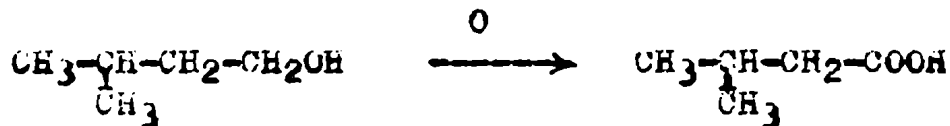
Oxidación del alcohol isobutílico.

Título de la solución en moles	P. específico de la solución a 20°/4-C	Alcohol isobutílico en g/100 ml. (x)	Ml. de NaOH N/10 gastados %	Acido Isobutírico. g/100 ml	Alcoh. hallado. g/120ml
0.12	0.9968	0.90	22.4	0.79	0.66
0.12	0.9968	0.90	23.6	0.83	0.70
0.12	0.9968	0.90	22.4	0.78	0.66

(x). Este dato ha sido tomado de la tabla II de la página 93

V. Oxidación del alcohol isoamílico.

El alcohol isoamílico (2 metil-butanol 4) produce por oxidación el ácido isovaleriánico.



En los ensayos de oxidación se emplearon soluciones muy diluidas obtenidas en la extracción salina del alcohol puro. Las soluciones tenían un peso específico medio de 0.9994 a 20°/20°C, y por cada 100 ml. producción 0.223 g. de ácido, calculado como isovaleriánico, lo que indicaría que la solución original contenía 0.192 g. de alcohol isoamílico (solubilizado en la solución salina).

f).-Resumen de los resultados experimentales.

Cuadro comparativo de los resultados
obtenidos en la oxidación de solucio-
nes alcohólicas diluídas.

Alcoholes	P. especí- fico de las soluc. oxid.a 20°/4° C (xx)	2 Título en moles	3 Volumen de sol. NaOH N/10 que neut. 100 ml. sol. ác.	4 Volumen del insoluble dado por 30 ml. alc. extraído (x)
Metílico	0.9972	0.20	7.2	-
Etilico	0.9948	0.20	49.2	-
Isepropílico	0.9961	0.18	1.5	23.1
Butílico	0.9969	0.11	23.8	30.8
Isobutílico	0.9968	0.12	22.8	30.7
Isoamílico	0.9976	0.02	5.5	30.9

(x) Extracciones con la solución saturada de ClNa.

(xx) Por los datos experimentales consignados en las colum-
nas 1 y 4 ver las páginas 42 a 44.

Esta tabla de resultados sugiere un esquema analítico para co-
nocer cualitativamente la composición de la solución alcohólica,
obtenida por destilación de la extracción salina (xxx) de una

(xxx). Para lo referente a las extracciones salinas ver las pági-
nas 10 a 12.

mezcla de composición desconocida, siempre que contenga un solo alcohol. Se tiene un ámbito de pesos específicos con límites muy próximos (0.9948 a 0.9976), y además la solubilidad en la solución saturada de ClNa que añade una indicación muy importante.

Los alcoholes metílico y etílico son completamente solubles en la solución saturada de ClNa , de modo que la ausencia total de un insoluble señalará la presencia indudable de estos alcoholes, aunque estén mezclados con una pequeña proporción de los superiores. Dada la solubilidad de dichos alcoholes se tendrá en el destilado una solución con un gran contenido en alcohol, cuyo peso específico sobrepasará los límites dados en la tabla, que habrá que diluir para hacerla aproximadamente 0.20 molar.

Para preparar la solución diluida, se considerará que el destilado contiene alcohol etílico, dado de que en caso de ser alcohol metílico, el título no llegará a ser mucho mayor de 0.3 molar, ya que ambos alcoholes tienen pesos moleculares muy próximos.

El volumen de solución de NaOH N/10 gastado para neutralizar 100 ml. de destilado servirá para establecer la identidad del alcohol en cuestión, ya que hay una diferencia neta entre los resultados dados por ambos alcoholes.

Si después de la extracción salina queda un gran volumen de insoluble, se puede considerar que la muestra contiene por lo menos un alcohol superior exento de etílico o con una pequeña proporción del mismo (salvo que fuera otro compuesto orgánico insoluble). El alcohol isopropílico es bastante soluble en la solución saturada de ClNa , de modo que se puede diferenciar de los otros alcoholes superiores por que da un destilado cuyo peso específico se sale de los límites dados en la tabla. En este caso la solución 0.2 molar se preparará en base al peso molecular del alcohol isopropílico. En el caso de tener por oxidación una solución con acidez mínima se confirmará la presencia de alcohol isopropílico.

Los alcoholes superiores se caracterizan porque dan a 20°C un volumen de insoluble que es muy poco diferente del volumen original, y porque el destilado de la solución salina tiene el más alto peso específico a $20^{\circ}/4^{\circ}\text{C}$ (0.9968 a 0.9976). En este caso se oxida la solución sin diluir. Los alcoholes butílicos consumen un volumen casi igual de solución de NaOH N/10. El alcohol isoamílico se denuncia, no solo porque da la solución con el peso específico más alto, sino porque gasta un volumen mínimo de solución de

NaOH N/10.

Este esquema analítico cualitativo sugerido por los datos experimentales se puede condensar en el cuadro siguiente:

Solubilidad en la solución saturada de ClNa	Peso específico del destilado a 20°/4°C (x)	Volumen del insoluble	Volumen de solución de NaOH N/10 que neutraliza 100 ml. de solución.	Alcohol
Completamente soluble	- 0.990	-	-10.ml.	Metílico
			+40.ml.	Etilico
Parcialmente soluble	- 0.990	menor que el volumen original.	- 2.ml.	Isopropílico.
			+20.ml.	Butílico o Isobutílico.
			-10.ml.	Isocamfílico.

(x) El peso específico del destilado se puede determinar prácticamente a 20°/20°C y luego reducirlo a 20°/4°C multiplicando por

0.99823 (peso específico del agua a 20°/4°C).

En caso de que la mezcla de composición desconocida contenga otros compuestos no alcohólicos, insolubles en la solución saturada de ClNa , no habrá que tener en cuenta el volumen de insoluble y el esquema se aplicará a partir del destilado. Para el caso de los alcoholes superiores habrá que descartar la indicación dada en la tercera columna.

No hay que olvidar de que ésta guía tiene un fin de orientación, y que sólo es válida cuando la solución salina obtenida por extracción de una mezcla de composición desconocida contiene un solo alcohol o cantidades muy pequeñas de otros, de modo que no varíen en forma apreciable la solubilidad del alcohol en la solución salina, o sean susceptibles de producir una gran acidez. Además este esquema podrá utilizarse únicamente cuando los datos experimentales encajaren muy aproximadamente en él.

Bibliografía

1. Werkman y Osburn; Ind. Eng. Chem. anal. Ed., 3, 387, 1931.
2. Rossi-Calsi; Anales farmacia y bioquímica., 10, 23-4, 1939.

V. El análisis de las mezclas de ácidos grasos volátiles.

1). Antecedentes.

Se pueden determinar cuantitativamente los ácidos grasos volátiles contenidos en una solución acuosa mediante dos procedimientos, uno de ellos consiste en la determinación de las constantes de destilación, y el otro se basa en el conocimiento del coeficiente de partición de la mezcla ácida entre dos disolventes inmiscibles entre sí. Según Werkman (1) el método de análisis que se funda en la determinación del coeficiente de partición, estudiado primeramente por Behrens (2) y luego por dicho autor y colaboradores, da resultados más exactos que los obtenidos por el método de las constantes de destilación estudiado por Duclaux (3) y modificado por Dyer (4).

Antes de hacer esa afirmación Werkman revisa sumariamente los trabajos anteriores al suyo, relacionados con determinaciones cuantitativas de mezclas de los ácidos acético, propiónico y butírico, y halla que Wiegner y Magasanik (5) sostienen que la proporción relativa de esos ácidos en el destilado (x), cuando el volumen de una solución diluida se reduce a la mitad es :

Acido acético	36.59%
Acido propiónico	58.48%
Acido butírico	72.77%

(x) Los ácidos fórmico, acético, propiónico y butírico, en solución acuosa, muestran una volatilidad creciente con el aumento del peso molecular (6). Esta variación de la volatilidad se debe a la distinta estabilidad de los hidratos que forman con el agua, debido a la tendencia a la asociación molecular. Los hidratos de mayor estabilidad parecen producirse con el ácido fórmico y esta estabilidad disminuye con el aumento del peso molecular. Parece evidente que esta mayor estabilidad se debe a afinidades del grupo

carboxilo y que su disminución se debe al aumento del radical hidrecarbenado (Este enunciado se apoya en las generalizaciones de Auven sobre la relación de constitución del solvente y soluto al peso molecular del último). Los hidratos de estos ácidos posiblemente tienen el poder de disminuir la tensión de vapor parcial del ácido en solución diluida. Rescos lo comprobé con el ácido fórmico.

Con el método de Duclaux, modificado por Dyer, las constantes de destilación de los mismos ácidos para los primeros 100 ml. son las siguientes:

Acido acético	30.27%
Acido propiónico	51.76%
Acido butírico	70.43%

Werkman compara las relaciones de los valores dados por Wiegner y Magasanik, las constantes de Dyer y los coeficientes de partición de esos ácidos entre agua y éter isopropílico a 25°C, y encuentra que las dos primeras series de proporciones "son muy próximas y no están exentas de un error considerable en la destilación".

Los valores de los coeficientes de partición de Werkman son los siguientes:

Acido acético	0.168
Acido propiónico	0.809
Acido butírico	1.717

La relación de las constantes es la siguiente:

Wiegner y Magasanik:	1:1.6:1.9
Dyer:	1:1.7:2.4
Werkman:	1:4.9:10.2

"El intervalo de los coeficientes de partición entre los ácidos acético y butírico es aproximadamente cinco veces mayor que el hallado en las constantes de destilación de los mismos ácidos." Además Werkman sostiene "que la exactitud de las determinaciones de las constantes de partición es mucho mayor que la de las

constantes de destilación".

2). Disolvente empleado en el método de partición.

En el método de Behrens para analizar mezclas de ácidos grasos utilizando el coeficiente de partición se empleaba éter sulfúrico. Se titulan las dos fases, tanto la etérea como la acuosa y los valores hallados se sustituyen en ecuaciones simultáneas.

Werkman afirma en su trabajo (1) que el uso del éter sulfúrico es desventajoso con respecto al éter isopropílico, en los métodos basados en la determinación de la constante de partición pero, en un estudio realizado varios años más tarde, por él mismo en colaboración con Osburn y Weed (7), lo emplea de nuevo y dice que ha debido interrumpir el uso del éter isopropílico a causa de la dificultad para mantenerlo libre de acidez, y cita el trabajo de Wiehe y Jacobs (8) sobre ese tema.

El éter etílico usado debe estar libre de ácido. Según los autores del método no es necesario tomar precauciones para excluir el anhídrido carbónico durante las titulaciones.

3). El método de partición.

Este método de análisis se basa en la distribución de los ácidos grasos volátiles entre dos disolventes inmiscibles, que en este caso son el agua y el éter etílico. La solución acuosa muy diluida de los ácidos grasos se extrae con éter libre de ácidos. El porcentaje de los ácidos que quedan en la fase acuosa se toma como constante de partición.

Osburn, Weed y Werkman (7) determinaron las constantes de partición de los ácidos grasos con el siguiente procedimiento: Prepararon soluciones acuosas de los ácidos puros, 0.03 N, y determinaron las constantes de la primera columna de la tabla I agitando vigorosamente en un embudo de separación de más de 250 ml. de capacidad, 60 ml. de la solución ácida y 100 ml. de éter etílico puro, libre de ácidos, durante un minuto. La solución ácida y el éter utilizados se llevaron previamente a la temperatura de 25°C. Se debe envolver un lienzo alrededor del embudo de separación para evitar el calentamiento por la mano. Si la temperatura del laboratorio difiere

en más de 3°C, en más o en menos, con respecto a 25°C, se deben tomar precauciones para mantener la temperatura de la mezcla a esa temperatura aproximadamente. Luego se dejó en reposo durante dos minutos para esperar que fuera bien clara la separación de las dos capas de líquido, y se titularon 50 ml. de la fase acuosa con una solución de NaOH 0.05 N, en presencia de fenolftaleína; los mililitros de álcali requeridos para neutralizar se designan con la letra N₁. Los mililitros de álcali necesarios para titular 50 ml. de la solución ácida original se designaron con la letra N₂. La constante de partición para el ácido es:

$$\frac{N_1}{N_2} \cdot 100 = K$$

Las otras constantes de las columnas 2 a 4 (tabla 1) se determinaron del mismo modo, usando los volúmenes de solución ácida y de éter indicados en la parte superior.

Tabla 1

Acido	Sol. ac: 60 ml.	: 100 ml.	: 150 ml.	: 60 ml.
	Éter: 100 ml.	: 20 ml.	: 20 ml.	: 200 ml.
Vérmico	63.5	90.8	92.4	48.1
Acético	58.2	88.8	91.8	42.2
Propiónico	27.2	78.0	85.9	16.2
Butírico	10.3	57.3	73.5	5.0
Valérico	7.5	39.0	55.2	4.3

Los autores agregan que es conveniente utilizar un embudo de separación que tenga una capacidad suficiente como para contener

volumenes de 50 a 100 ml. más que los de la solución ácida y el éter reunidos, con el objeto de asegurar una completa mezcla de las fases.

Las constantes de partición varían con la concentración de los ácidos en las soluciones. Se determinaron las constantes de la tabla I con soluciones 0.03 N, y las mismas son válidas únicamente para concentraciones que oscilen entre 0.02 y 0.04 N.

Cuando se hallan presentes varios ácidos grasos en una solución cada uno actúa independientemente de acuerdo con su propia constante de partición.

Para conocer la composición de una mezcla ácida es necesario determinar K (constante de partición). Este problema se puede resolver por medio de ecuaciones o gráficamente. Si una solución contiene solamente dos ácidos se necesita conocer una constante de partición, pero habrán dos ecuaciones. Estas son las que siguen:

$$(1) \quad A.a + B.b = K$$

$$(2) \quad A + B = 100$$

A y B representan los porcentajes molares de cada uno de los ácidos grasos presentes en la solución, es decir el porcentaje de la molaridad total. El porcentaje molar se obtiene en la siguiente forma:

$$\frac{x}{y} \cdot 100 = A$$

x representa el número de mililitros de un ácido graso presente en una solución de una determinada molaridad.

y el número de mililitros de ácido total en una solución de la misma molaridad.

Para aclarar la convención usada por los autores agregaremos un ejemplo: Si una solución 0.03 molar contiene dos ácidos: acético y butírico, 20 ml. de ácido acético 0.03 M y 50 ml. de ácido butírico 0.03 M., la solución contendrá 70 ml. de ácido 0.03 M. El porcentaje molar del ácido acético será:

$$\frac{20}{70} \cdot 100 = 28.6$$

y el butírico será:

$$\frac{50}{70} \cdot 100 = 71.4$$

a y b representan las constantes de partición de cada uno de los ácidos grasos.

K es la constante de partición de la mezcla ácida.

Las ecuaciones (1) y (2) pueden resolverse para A y B por medio de K .

$$A = \frac{K - 100 b}{a - b}$$

$$B = \frac{K - 100 a}{b - a}$$

Los autores de este trabajo (7) sostienen que el método gráfico es más conveniente. Se pueden construir nomogramas, en los cuales se colocan sobre la abscisa los valores de K y sobre las ordenadas los porcentajes molares de cada ácido.

Los valores extremos de K (figura 1), K_b y K_a representan las constantes de partición de los ácidos B y A respectivamente.

Para un valor de la constante de partición K_x , se tienen los porcentajes molares A_x y B_x que dan la acidez total de la mezcla.

Si se emplean volúmenes distintos de solución ácida y de éter se puede determinar otro valor de la constante de partición K_1 .

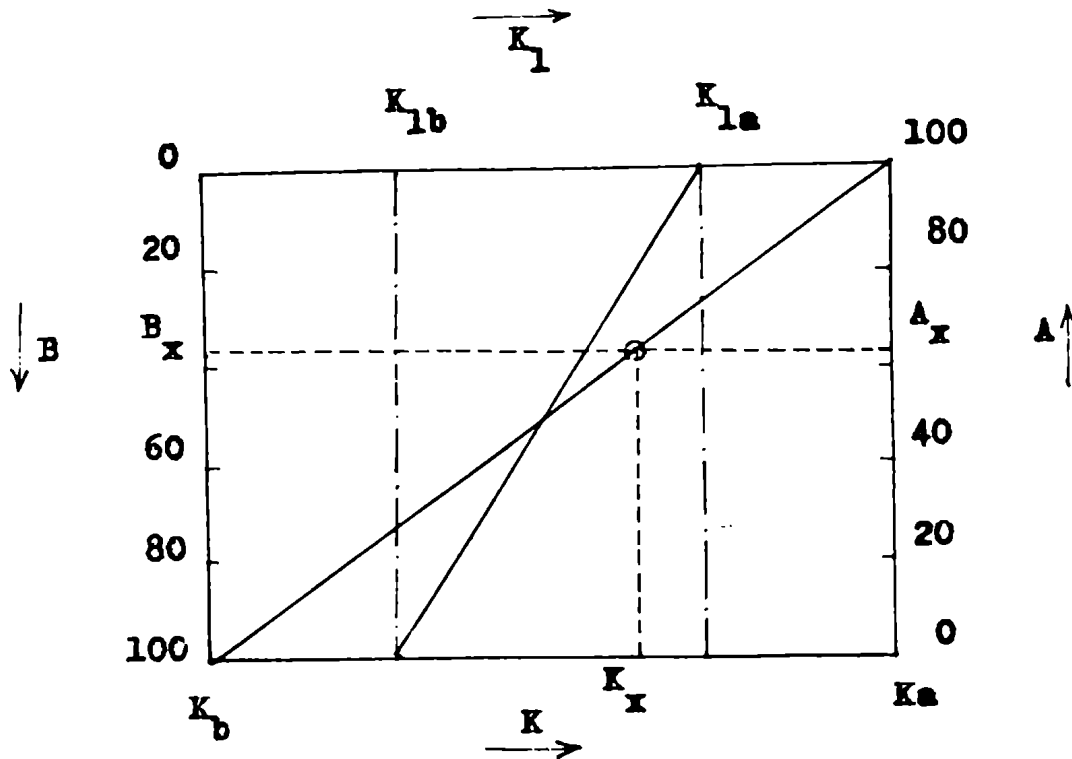


Figura 1

que estará limitada en la abscisa por K_{1b} y K_{1a} y dará otra curva. Para mezclas de tres ácidos es necesaria la determinación de dos constantes de partición, por ejemplo K y K_1 , que se obtienen empleando distintos volúmenes de solución ácida y de éter.

Para analizar una mezcla ácida por este método la concentración debe ser aproximadamente 0.03 N.

Este procedimiento se puede aplicar únicamente cuando se conocen los ácidos que integran la mezcla binaria. Luego se sitúa K sobre la diagonal en el gráfico correspondiente y se hallan los porcentajes de cada uno de los ácidos sobre las ordenadas. Con estos datos se calculan la cantidad de cada ácido presente en la solución analizada.

4).- Un método para mezclas por destilación.

En el procedimiento de Virtanen y Pulkki (9) se destila 1/4 y 1/2 del volumen de la solución y se calculan dos constantes de

destilación las cuales corresponden a las dos constantes de partición usadas en el método de Osburn, Wood y Werkman. Ellas son para $\frac{1}{2}$ de volumen:

Acido acético	36.6%
Acido propiónico	57.7%
Acido butírico	74.0%

y para un $\frac{1}{4}$ de volumen:

Acido acético	17.2%
Acido propiónico	30.8%
Acido butírico	43.0%

Para las mezclas de dos ácidos se usa $K_{1/2}$ y según Osburn los resultados son probablemente tan exactos como los del método de partición.

Las relaciones entre las constantes de destilación en el método de Virtanen y Pulkki serían:

para $K_{1/2}$ = 1:1.6:2.0

para $K_{1/4}$ = 1:1.8:2.4

5). Métodos de partición para mezclas ternarias.

Los ácidos desconocidos pueden particionarse en serie según un método sugerido por Behrens (2). En este método una de las fases es particionada de nuevo y se obtiene un segundo valor. Osburn y Werkman (10) opinan que la partición en serie no es satisfactoria por cuanto exige precauciones y no se obtienen resultados "con el grado de exactitud e sensibilidad requerida".

Otro procedimiento consiste en la repartición sucesiva de los ácidos entre agua y un disolvente inmiscible conveniente, y agua y un segundo, disolvente inmiscible. Este método se puede emplear en la identificación provisional de dos ácidos en una mezcla (3).

Se pueden obtener resultados más satisfactorios realizando dos particiones separadas de la solución acuosa de los ácidos, usando

un disolvente inmiscible pero en proporciones diferentes. Es el método elegido para mezclas de tres ácidos.

6).-Métodos estudiados para analizar mezclas de alcoholes.

a). Método de Werkman y Osburn (12)

Los alcoholes se oxidan, en solución diluida, a ácidos grasos, por medio de dicromato de potasio sólido y ácido fosfórico. Los ácidos se destilan y luego se analiza la mezcla ácida determinando la constante de partición para el éter isopropílico. Se hace un cálculo en base al porcentaje de ácido que pasa a la fase etérea con respecto al ácido total de la solución primitiva.

b). Método de Van der Leek (13)

Por este método los alcoholes se oxidan con dicromato de potasio en medio de ácido sulfúrico, destilando con vapor los ácidos volátiles, que luego se determinan por el método de Duclaux.

7).-Método adoptado.

Los métodos que utilizan las constantes de destilación, e de partición, son útiles para analizar mezclas de ácidos grasos volátiles y en consecuencia se pueden emplear también para mezclas de alcoholes. La determinación de las constantes de destilación tiene el inconveniente de que hace necesaria la standardización del aparato de destilación, además la diferencia entre las constantes no estan neta como en las constantes de partición. Por lo tanto para las experiencias a realizar se decidió adoptar el método de Osburn, Wood y Werkman descrito en la página 51, y basado en la determinación de la constante de partición de los ácidos grasos volátiles entre agua y éter sulfúrico.

Para elegir el volumen adecuado del disolvente a emplear, se estudiaron las constantes dadas en la tabla I. Ya los autores hacen

notar que las constantes de los ácidos fórmico y acético dan valores muy próximos y por lo tanto no se pueden hacer determinaciones exactas de uno en presencia del otro.

En la tabla II se da la relación de las constantes obtenidas con distintas proporciones del disolvente y tomando al ácido valérico como unidad.

Tabla II
Relación de las constantes de partición.

Acido	I	II	III	IV
	60 ml. sol. acuosa. 100 ml. éter	100 ml. sol. acuosa. 20 ml. éter	150 ml. sol. acuosa. 20 ml. éter	60 ml. sol. acuosa. 200 ml. éter
Fórmico	8.5	2.33	1.67	11.2
Acético	7.8	2.27	1.66	9.8
Propiónico	3.6	2.00	1.55	3.8
Butírico	1.37	1.46	1.33	1.16
Valérico	1.	1.	1.	1.

Los grupos de constantes de las columnas I y IV son los más convenientes porque dan mayor diferencia entre las mismas. Para las experiencias a realizar se adoptó la proporción de 60 ml. de solución ácida y 100 ml. de éter sulfúrico por razones de economía de disolvente. (x)

(x). Luego se decidió emplear la mitad de esos volúmenes dada la escasez actual de reactivos puros y teniendo en cuenta que dicha proporción no altera los resultados.

Con los números dados en la tabla II se construyó el gráfico que se da a continuación.

Relaciones de las constantes

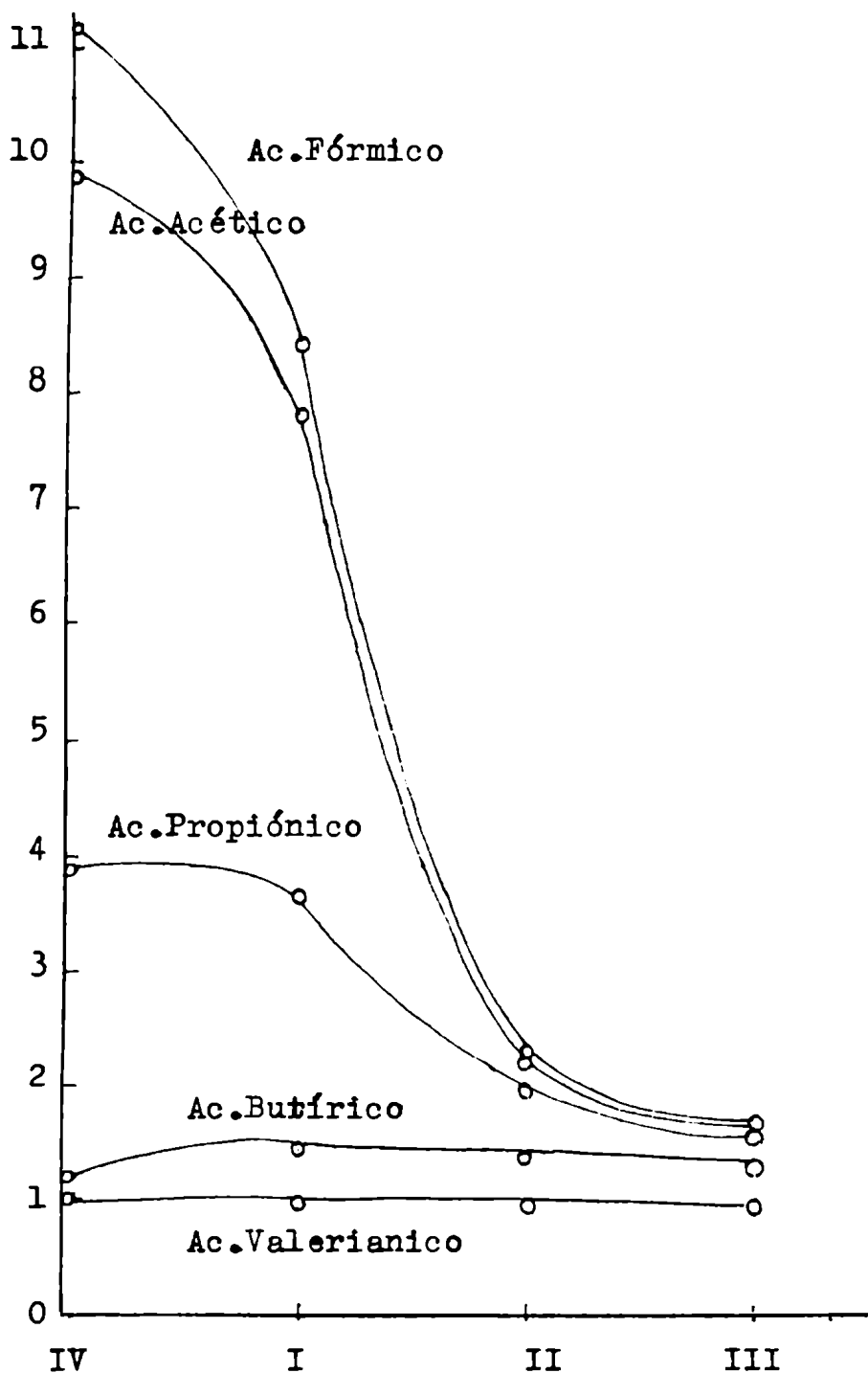


Figura 2.

Grupos de constantes de la tabla II

Bibliografía

1. Werkman: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 2-302, 1930.
2. Behrens: Z. Anal. Chem., 69, 97, 1926.
3. Duclaux: Ann. Chim. Phys., 2, 289, 1874.
4. Dyer: J. Biol. Chem., 28, 445, 1917.
5. Wiegner y Magasanik: Mitt. Lebensm. Hyg., 10, 156, 1919.
6. Witzemann: J. Am. Chem. Soc., 41, 1946, 1919.
7. Osburn, Wood, Werkman: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 270, 1936.
8. White y Jacobs: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 44, 1936.
9. Virtanen y Pulkki: Ann. Acad. Sci. Fennicae, 29, A, N° 25, 1927;
J. Am. Chem. Soc., 50, 3138, 1928.
10. Osburn y Werkman: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 3, 264, 1931.
11. Werkman: Iowa State College Journ. Sci., 4, 459, 1930.
12. Werkman y Osburn: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 3, 387, 89, 1931.
13. Onderzoekingen over de butylalcoholgisting, 1930.

VI Análisis de mezclas de alcohol etílico con alcoholes superiores.

A.-Con empleo de la solución saturada con nitrato y cloruro de sodio.

1.-Mezclas de los alcoholes etílico e isopropílico.

Las experiencias realizadas con los métodos estudiados en los capítulos precedentes para hallar el procedimiento más adecuado para analizar las mezclas de alcoholes, con el objeto de hacer una determinación cuantitativa de alcohol, etílico, iniciadas con la mezcla binaria compuesta por los alcoholes etílico e isopropílico, no dieron resultados satisfactorios.

a) Mezclas con 50% de alcohol etílico.

Se extrajeron volúmenes distintos de la mezcla de ambos alcoholes en la proporción del 50%, con la solución saturada de nitrato y cloruro de sodio, como se puede ver en la tabla I.

En dicha tabla se consigna en la columna N°1 la proporción de la mezcla expresada en volumen y en peso (se medían los volúmenes a 15°C que luego se pesaban). En la columna N°2 se expresa el volumen de la mezcla empleada para el análisis, tomada a 20°C, y en la N°3 el volumen de insoluble que queda al cabo de las extracciones salinas; el porcentaje de insoluble se expresa en la columna N°4.

En la 5a. columna se consigna el peso específico (que se determinaba empleando la balanza de Mohr y Westphal) a 15°/15°C de la solución alcohólica obtenida, cuando se lleva a un volumen de 100 ml. el destilado de todos los líquidos salinos reunidos.

Como se suponía que la mayor parte del alcohol contenido en el destilado era etílico, se preparaban las soluciones diluidas tomando como base este alcohol. Con el peso específico hallado, se buscaba en las tablas de Windisch (que dan el peso específico de soluciones acuosas de alcohol etílico a 15°/15°C), los gramos de alcohol etílico que debían contener 100 ml. de solución. Este dato se consigna en la columna N°6.

Tabla I

Extracciones de soluciones al 50 % de alcohol etílico en alcohol isopropílico con una solución doblemente saturada de nitrato y cloruro de sodio.

N°	Mezcla ensayada 1				Volum. extraí de 2	Volum. insol. 3	% Insol. 4	P. espeí fico del destila- do a 100 ml, a 15/ 5	Etílico supuesto en g/100 ml 6
	% en vol.		% en peso.						
	Etil	Iso	Etil.	Isop.					
I	50	50	49.9	50.1	30.0	23.6	78.7	0.9865	8.00.
II	50	50	49.9	50.1	10.0	1.4	14.0	0.9888	6.47
III	50	50	49.9	50.1	20.0	11.8	59.0	0.9875	7.33
IV	50	50	49.8	50.2	20.0	7.4	37.0	0.9836	10.07

Nota. Para las experiencias I, II y III, se hicieron tres extracciones con treinta mililitros de solución salina; para la IV, seis con 20 ml. de solución.

En las columnas 1 y 2 de la tabla II se da el peso específico a 15°/15° C y la molaridad (x) (expresada en alcohol etílico) de las soluciones diluidas preparadas para oxidar. Con el peso específico determinado a 15°/15° C (columna 5a de la tabla I) se busca en las tablas de Windisch los gramos de alcohol etílico que debe contener una solución del mismo peso, y en base a este contenido aparente se calcula la dilución que es necesario efectuar para

(x) En general, se trató de preparar soluciones aproximadamente 0.2 molar, para que los 100 ml. del destilado ácido obtenidos por oxidación de 25 ml. de esa dilución, dieran una normalidad que oscilara entre 0.04 y 0.02, y evitar de ese modo una dilución para quedar en las condiciones establecidas en el método original.

tener una solución alcohólica aproximadamente 0.2 molar (expresada en alcohol etílico) para efectuar la oxidación. Se toma el alcohol etílico como base para este cálculo teniendo en cuenta que después de la extracción salina es el alcohol predominante.

Tabla II

Oxidación de la solución alcohólica destilada y diluida.

Nº	1 Peso específico a 15°/15°	2 Alcoh. etíl. supuesto en g/% ml	3 Título de la solución en mol	4 N ₂	5 H ₁	6 Const. de partición.	7 Alc. etílico hallado en 100 ml oxid	8 Alcohol etílico hallado en g.
I	0.9990	0.53	0.12	9.5	5.7	60.0	0.35	5.0,72.
II	0.9990	0.53	0.12	8.0	4.7	58.7	0.29	3.463
III	0.9990	0.53	0.12	9.6	5.6	58.3	0.35	4.730
IV	0.9986	0.74	0.16	11.6	6.8	58.6	0.43	5.847

	I	II	III	IV
9. Alc. etílico real en g.	11.820	3.948	7.884	7.872
10. Porcentaje de alcohol dosado.	42.9	87.7	59.9	74.2

En las columnas 2 y 7 se consignan los gramos de alcohol etílico que contendrían 100 ml de solución diluida de acuerdo con el dato que dan las tablas de Windisch para el peso específico

hallado, y el peso de alcohol etílico contenido en 100 ml. de la misma solución obtenido por la titulación de la solución ácida, respectivamente.

Las columnas 4 y 5 dan los valores de N_2 y N_1 , que representan los mililitros de solución de NaOH 0.05 N gastados para titular 25 ml. de la solución ácida original y el mismo volumen de la solución ácida después de haber sido extraída con éter sulfúrico, respectivamente. Todas las soluciones ácidas obtenidas eran aproximadamente 0.02 N, lo que concuerda con las indicaciones que dan Osburn, Wood y Werkman en su trabajo. (1).

En la columna 6 se dan las constantes de partición obtenidas. Las que corresponden a las experiencias II, III y IV se hallan muy próximas a los valores que dan Osburn, Wood y Werkman y los hallados en el presente trabajo (58.2 y 58.7, respectivamente). El valor hallado en la primera experiencia es bastante alto.

En la columna siguiente se da el alcohol etílico hallado en la cantidad pensada de mezcla y en la 9a el contenido real. En la última se consigna el porcentaje de alcohol determinado por el procedimiento en estudio.

b).-Mezclas con cantidades variables de alcohol etílico.

La mezcla que contiene aproximadamente 90% de alcohol etílico no da insoluble cuando se pone en contacto con la solución salina, como se ve en la tabla III.

El porcentaje de alcohol determinado es bajo, considerando que con la mezcla oxidante empleada se puede obtener una oxidación cuantitativa. Dado que en la extracción no se ha producido un insoluble que pueda haber retenido alcohol etílico, cabe pensar que el resultado obtenido pueda deberse a una suma de errores o a que el alcohol etílico en presencia de alcohol isopropílico se oxida en parte a anhídrido carbónico y agua. Esta última explicación abarcaría a la constante de partición que no corresponde a la de una solución de ácido acético puro. Hasta la fecha no se ha estudiado la influencia del anhídrido carbónico sobre la constante de partición de los ácidos grasos inferiores.

La mezcla con 10% de alcohol etílico dado el gran volumen de insoluble da resultados erróneos. No se prosiguió el análisis por cuanto el destilado daba una cantidad aparente de alcohol muy inferior a la real.

Tabla III

Extracción de mezclas de alcohol etílico con alcohol izopropílico, con la solución doblemente saturada de Nitrato y cloruro de sodio.

N°	Mezcla ensayada				Volumen extraído	Volumen insoluble	% Inso- luble.	Peso espe- cífico a 15°/15° C	Alc. etílico su- puesto g/100 ml	Sol. extra- toras de etílico	
	% en vol		% en peso							Frec.	Vol ml
	Et.	Iso.	Et.	Iso.							
I	90.0	10.0	89.6	10.4	20.0	-	-	0.9765	15.59	1	20
II	50.0	50.0	49.8	50.2	20.0	7.4	37.0	0.9836	10.07	6	20
III	10.0	90.0	10.0	90.0	20.0	14.9	74.5	0.9915	4.77	6	20.

La mezcla con 50% de alcohol etílico se incluye en las tablas III y IV con fines comparativos.

2).- Mezclas de alcohol etílico con otros alcoholes.

a) La mezcla con 50% de alcohol etílico.

Con el objeto de obtener resultados que orientaran el estudio y que contribuyeran a reducir el número de experiencias previas al establecimiento de un método original, se prepararon dos mezclas con todos los alcoholes que fue posible obtener para ensayar el comportamiento de los métodos parciales en presencia de cantidades variables de alcohol etílico. La primera contenía los alcoholes en la siguiente proporción (en volumen a 20°C):

Tabla IV

Oxidación de las soluciones diluidas de alcohol etílico e isopropílico.

Nº	P. espec. a 15°/15°C	Alcoh. etílico supues- to en g/ml.	Títu- lo de la so- lución mol.	ML. de NaOH 0.05N para 25ml. dest.	Títu- lo de la so- lución	N ₁	K ₁	Alc. etíli- co ha- llado g/ml.	Alc. etíli- co do- sado g.	Alc. etíli- co real g.	% do- sado
I	0.9986	0.74	0.16	N ₂ 16.7	0.03	10.1	60.4	0.61	13.075	14.178	92.3
II	0.9986	0.74	0.16	11.6	0.02	6.8	58.6	0.43	5.847	7.872	74.2

A)	Alcohol metílico	25%
	Alcohol isopropílico	25%
	Alcohol butílico	25%
	Alcohol isoamílico	25%

y la segunda:

B)	Alcohol metílico	20%
	Alcohol isopropílico	20%
	Alcohol butílico	20%
	Alcohol isobutílico	20%
	Alcohol isoamílico	20%

En la tabla V se dan los resultados obtenidos con mezclas que contenían un 50% de alcohol etílico y el resto se completaba con las mezclas A y B.

En las dos primeras experiencias se empleó la mezcla A, y en las siguientes la B.

En la primera experiencia se ensayó extraer un volumen de 10 ml. de mezcla con cinco volúmenes de 25 ml. de solución salina. La constante de partición dada por la mezcla ácida denota la presencia de alcoholes superiores extraídos conjuntamente con el alcohol etílico, ya que la disminución de la constante propia del ácido acético solo puede producirse por la presencia de ácidos grasos superiores. Para obviar este inconveniente y anular en parte la acción solubilizante del alcohol etílico, que al producir una solución hidroalcohólica concentrada con un contenido menor en sales (por cuanto se produce una abundante precipitación) favorece una mayor solubilización de los alcoholes superiores, se ensayó diluir la mezcla analizada. Con ese fin se agregó a un volumen de mezcla, dos volúmenes de agua destilada y luego esta solución se extrajo con tres volúmenes de 18 ml. de solución salina (volumen que era la mitad del de la solución). El porcentaje de alcohol determinado aumentó con respecto a la primera experiencia, pero en cambio la constante de partición (tabla VI) disminuyó de valor, lo que sugiere que fue mayor la cantidad de alcoholes superiores extraída y que por tanto el artificio usado no era útil para este caso.

De las experiencias realizadas con la mezcla B, la N° 3 de la tabla V, iniciada con la extracción de 10 ml. de la solución

Tabla V

Extracción del alcohol etílico de mezclas con alcoholes superiores.
Con la solución saturada de nitrato y cloruro de sodio.

N°	Mezcla ensayada.-		Vol. extraido.	Volumen del insoluble	% del insoluble	Peso específico a 15°/15° C del dest.	Alc. etil. supuesto g./ml.	Solución extractora del alcohol etílico		
	% en vol.	% en peso						N° de frac.	Volumen en ml.	
	Etil. Meq.	Mezo.								
1	50	49.5	50.5	10	2.5	25.	0.9896	5.95	5	25
2	50	49.5	50.5	12x	2.8	23.3	0.9877	7.19	3	18
3	50	49.4	50.6	10xx	6.0	60.0	0.9935	3.58	5	20
4	50	49.4	50.6	10xxx	2.5	25.	0.9900	5.70	3	30

X.-Se diluyó con 24 ml. de agua destilada.

xx.-Se diluyó con un volumen igual de agua destilada.

xxx.-Se diluyó con 20 ml. de agua destilada.

Para experiencias 1 y 2 se empleó la mezcla A, para las restantes la B.

adicionados con un volumen igual de agua destilada que se pusieron en contacto con 20 ml. de solución salina, dió un porcentaje de insoluble muy alto que denotaba claramente que había retenido mucho alcohol etílico. Si se observa en la misma tabla el volumen del insoluble en las demás experiencias se ve que es muy constante y bastante menor. Además el alcohol etílico aparente en el destilado de la solución era mucho menor que la cantidad real (por esa razón se suspendió la experiencia.).

En la experiencia N°4, se extrajo un volumen de 10 ml. de mezcla diluido al tercio, con tres volúmenes iguales de solución salina. El valor de la constante de partición es bajo y semejante al del segundo ensayo, pero aumenta el alcohol aparente determinado. Este resultado parecería indicar que ha habido un leve incremento en la extracción de todos los alcoholes, porque si se compara el peso específico de los destilados de las experiencias 1 y 4 de la tabla V, se observa un aumento en ésta última que puede deberse a los alcoholes superiores solubilizados.

De los resultados obtenidos en esta serie de experiencias se deduce que: la mezcla es conveniente diluirla, por cuanto aunque en la primera experiencia se obtuvo el valor más alto de la constante de partición (tabla VI) el alcohol etílico realmente extraído es bajo, teniendo en cuenta que el porcentaje de 95.7% está afectado por el error introducido por los alcoholes superiores solubilizados. En cambio en las experiencias 2 y 3 se obtuvo un resultado aparente más alto que hay que tener en cuenta, por cuanto en última instancia lo que importa es obtener porcentajes elevados que significan una mayor probabilidad de una extracción más completa del alcohol etílico. Que la dilución tiene importancia lo demuestran los resultados de las experiencias 3 y 4, en las que se diluyó al medio y al tercio respectivamente, y a pesar de que en la primera se llevó a cabo una extracción más fraccionada se obtuvo aproximadamente el doble del volumen de insoluble.

b). Estudio de la extracción salina de una mezcla de alcoholes.

Con el objeto de determinar el número de extracciones salinas necesarias para no tener pérdidas de alcohol etílico por retención en el insoluble, se llevaron a cabo una serie de extracciones con

Tabla VI

Oxidación de soluciones diluidas.

Nº	Peso específico a 15°/15° C	Alcoh. etílico supuestamente en g./%ml.	Título de la solución	N ₂	N ₁	K ₁	Alcoh. etílico hallado en 100 ml sol.oxid.	Alcoh. etílico hallado en g.	Alcoh. etílico real en g.	Porcentaje de alcohol determinado do.
1	0.9986	0.74	0.16	12.7	7.1	55.9	0.47	3.769	3.939	95.7
2	0.9986	0.74	0.16	12.9	6.9	53.4	0.47	4.654	4.735	98.3
4	0.9982	0.96	0.21	18.1	9.7	53.5	0.67	4.137	3.887	106.4

análisis por separado de cada una de las fracciones obtenidas.

Para cada extracción se empleó un volumen de 30 ml. de la solución saturada con nitrato y cloruro de sodio.

En la tabla VII se consignan los resultados obtenidos en esta serie de experiencias y se agrega, con fines comparativos, los hallados con otra parte alícuota de la misma mezcla que contenía 50% de alcohol etílico y 50% de la mezcla B, y que se extrajo tres veces con 30 ml. de solución salina.

Los 10 ml de mezcla tanto en la experiencia 1 como en la 2, se diluyeron con 20 ml. de agua.

En la columna 5 de la tabla VII se dan los pesos específicos de los destilados, y en la 6 el alcohol etílico aparente asignado a cada solución de acuerdo con su propio peso específico. Se observa que la cuarta extracción dió un destilado cuyo peso específico era igual al del agua destilada a la misma temperatura, lo cual significa que habiéndose extraído todo el alcohol etílico, que era el factor solubilizante, el pequeño volumen de insoluble restante solubiliza una cantidad tan pequeña de alcohol que está fuera del límite de sensibilidad de la balanza de Mohr y Westphal. En base al peso de alcohol etílico aparente asignado a cada uno de los destilados, se observa que en la primera extracción se obtuvo el 87.3% del total extraído; en la segunda el 9.1% y 3.6% en la tercera. El total 5.82 g. por 100 ml. se aproxima al hallado en la primera experiencia y señala una constancia en los resultados obtenidos. El volumen del insoluble en la segunda experiencia es un poco menor, pero hay que tener en cuenta que se ha hecho una extracción más que en la primera determinación.

Con los datos obtenidos se demuestra que con tres extracciones realizadas con volúmenes iguales de solución salina se extrae toda la fracción soluble de la mezcla alcohólica.

Un objetivo secundario que se perseguía al realizar esta serie de experiencias era, conocer que constantes de partición daban las distintas fracciones, y si este valor permitía seguir el curso de la extracción de alcohol etílico, para tratar de limitar el número de extracciones de tal modo que la solubilización de los alcoholes superiores fuera la mínima posible. Si se observan los valores consignados en la columna 8 de la tabla VIII, se ve que la constante de partición de la primera fracción es prácticamente la misma que la de la primera experiencia, y la de la segunda fracción también. La segunda fracción se oxidó sin diluir dado el

Tabla VII
Estudio de la extracción salina.-

Nº	Mezcla ensayada.-		Volu- men extra- do.	Volu- men del insoluble	Porcen- taje del in- soluble	Peso especifi- co a 15°/ 15°C del destila- do en 100 ml.	Alcohol etilico supues- to en g/ml.	Solución extrac- ta del alcohol etilico.	
	% en vol	% en peso						Nº de fras.	Volumen en ml.
	Etil. Mezc.	Etil. Mezcla							
1.	50	49.4	50.6	10x	2.5	0.9900	5.70	3	30
2a	50	49.4	50.6	10x	-	0.9910	5.08	1	30
2b	"	"	"	-	-	0.9990	0.53	1	30
2c	"	"	"	-	-	0.9996	0.21	1	30
2d	"	"	"	-	2.2	1.0000	0.00	1	30

(x). El volumen total de la mezcla diluida que se somete a la extracción es de 30 ml.

Tabla VIII
Oxidación de las soluciones diluidas.

Nº	Peso específico a 15°/15° C.	Alcohol etílico su- puesto en g. %ml.	Título de la so- lución en mol	N 2	Título de la so- lución	N 1	K 1	Alcohol etílico hallado en 100 ml de sol.oxid.	Alcohol etílico real en g.	Porcentaje alcohol determinado.
1.	0.9982	0.96	0.21	18.1	0.04	9.7	53.5	0.67	3.887	106.4
2a	0.9984	0.85	0.18	16.9	0.03	9.0	53.3	0.62	3.908	87.9
2b	0.9990	0.53	0.12	9.8	0.02	5.2	53.0	0.36	3.908	9.2

contenido bajo en alcoholes. Por la misma razón no se procedió a la oxidación de la tercera, por cuanto se hubiera tenido una solución ácida de muy baja normalidad en la cual no se hubiera podido determinar la constante de partición. Los valores conocidos de K para las dos primeras fracciones, sugieren la presencia de cantidades aproximadamente iguales de alcoholes superiores en ambas extracciones. Estas determinaciones nodan lugar a que se modifique el procedimiento de las extracciones de alcohol; en consecuencia, para las determinaciones posteriores se extrajeron los 30 ml. de la mezcla diluída con agua, con tres fracciones de 30 ml. de solución salina.

c). -Las mezclas de alcohol, etílico con cantidades variables de otros alcoholes.

Para los ensayos realizados con mezclas que contenían una cantidad variable de alcohol etílico se empleó la mezcla B. Para conocer el comportamiento de mezclas con cantidades máximas y mínimas de alcohol etílico se prepararon dos, con 90 y 10% (en volumen) de alcohol etílico respectivamente. Además se ensayó el mismo procedimiento con la mezcla B exenta de alcohol etílico.

Para todas las experiencias se utilizaron 10 ml. de mezcla diluída con 20 ml. de agua destilada que luego se extrajeron tres veces con 30 ml. de solución. Esta operación no se completó en el primer ensayo por cuanto no se separó insoluble.

Si se observan en la columna 3 de la tabla IX, los volúmenes de insoluble obtenidos en la extracción de la mezcla exenta de alcohol etílico y la que contiene un 10%, se ve que el volumen dado por esta última es un 10% menor que el separado por la primera, lo que demostraría que la presencia de pequeñas cantidades de alcohol no ejerce influencia alguna sobre la solubilidad de las mezclas de alcoholes superiores, pero a medida que aumenta la proporción de alcohol etílico esta acción ya se hace notar, como se observa en la mezcla al 50% que da un volumen menor que el que corresponde a la mitad del insoluble de la mezcla N°4. Para porcentajes de alcohol etílico superiores al 50%, la proporción de insoluble va disminuyendo, hasta anularse completamente para mezclas que contienen 90% o más de alcohol etílico. Hay que tener en

Tabla IX

Extracciones de las mezclas de alcohol etílico con cantidades diversas de alcoholes superiores.

Mezcla ensayada.	Volu- men extra- do.	Volu- men del insoluble	% del insoluble de 100 ml. de dest. a 15°/15°	Peso es- pecífico de 100 ml. de supuesto en frac.	Alcohol etélico del alc. etélico.	Solución extra- ctora.	Nº de frac.	Volu- men en ml.
90 + 10 + 89.3 + 10.7 + 10x	10x	-	0.9873	7.46			1	30
50 50 49.4 50.6 10x	10x	2.5	0.9900	5.70			3	30
10 90 9.8 90.2 10x	10x	5.4	0.9940	3.29			3	30

cuenta que la mezcla B de alcoholes superiores contiene los alcoholes metílico e isopropílico que son total y parcialmente solubles en la solución salina respectivamente.

El peso específico a 15°/15°C, de los destilados de la solución salina, llevados a un volumen de 100 ml. oscila entre 0.9873 y 0.9945. Hay que tener en cuenta que si la muestra a analizar fuera alcohol etílico absoluto, 10 ml a 15°C contendrían 7.9 g de alcohol que, en 100 ml. de solución acuosa darían un peso específico a 15°/15°C de 0.9866, que sería el mínimo posible, en cuanto al máximo depende de la mezcla en que esté contenido y no puede pasar de 1.0000. Por lo tanto los destilados que tienen un peso específico menor de 0.9866 o mayor de 1.0000 pueden contener compuestos no alcohólicos y estar exentos de alcohol etílico.

En general, el peso de alcohol etílico atribuido a los distintos destilados, no refleja el contenido real, con la sola excepción de la mezcla de 50%, por cuanto los alcoholes superiores de mayor peso específico aumentan el de la solución y disminuyen en consecuencia el peso real; a esto se agrega la contracción producida en las mezclas con un tenor alto de alcohol etílico. Este es el principal error que dan los métodos basados en una extracción salina y sucesiva determinación del peso específico del destilado obtenido. Métodos que unían al error una completa inseguridad en cuanto al alcohol determinado, por que no se sabía realmente que era lo que se determinaba. Ese tipo de métodos solo es útil para mezclas de composición conocida y con un porcentaje tal de alcohol etílico que el error introducido por otros alcoholes sea despreciable.

Si se comparan los títulos, dados en la tabla XI, de las soluciones alcohólicas diluidas preparadas en base al contenido aparente en alcohol etílico, con el título de las soluciones ácidas, expresado en ácido acético y multiplicado por cuatro para referirlo al volumen original, se observa que en las mezclas que contienen 50% o más alcohol etílico, el título se corresponde aproximadamente con el de la solución original, lo que sugiere un acentuado predominio del alcohol etílico en la solución original, mientras que en las mezclas con un contenido menor da títulos que no están en relación con el de la solución primitiva. La mezcla de la experiencia 4 exenta de alcohol etílico da un título muy bajo, esto corrobora la suposición, sobretodo en el caso de la experiencia 3, de que las mezclas con menos de 50% de alcohol etílico han

Tabla X

Oxidación de las soluciones diluidas de la mezcla de los alcoholes.

Nº	Peso específico a 15*/15°C	Alcohol etílico puesto g./ml	Título de la solución	N 2	Título de la solución	N 1	K 1	Alcohol etílico hallado en 100 ml de sol. oxid	Alcohol etílico real en g.	Porcentaje de alcohol determinado.	
1	0.9983	0.90	0.20	22.4 x 14.9	0.04 0.03	8.9	59.7	0.92	6.700	7.016	95.5
2	0.9982	0.96	0.21	18.1	0.04	9.7	53.5	0.67	4.137	3.887	106.4
3	0.9983	0.90	0.20	8.2	0.02	3.5	42.7	0.30	1.078	0.775	139.0
4	0.9983	0.90	0.20	5.0	0.01	1.6	32.0	0.18?	0.599	-	-

x). Solución diluida para tener una concentración adecuada.

Tabla XI

Nº	Conte-	Título de las solu-	
	Exp nido	ciones, en moles.	
	en al-	Alcohóli	Acida.
	coh. et. Ca.		
1	90	0.20	0.16
2	50	0.21	0.16
3	10	0.20	0.08
4	0	0.20	0.04

solubilizado una buena fracción de otros alcoholes. Hay que tener en cuenta también que la mezcla contiene alcohol metílico que es un alcohol que da poca acidez después de la oxidación.

La constante de partición de la mezcla 1 (tabla X) es un poco elevada con respecto a la del ácido acético puro (58.2) debido quizás al alcohol metílico. El valor de la misma comienza a disminuir con el aumento de la proporción de los alcoholes superiores hasta llegar al de 53.5 que parece caracterizar a estas mezclas con un 50% de alcohol etílico. Para cantidades menores de alcohol etílico sigue disminuyendo en lenta progresión debido a la misma razón.

En cuanto al valor de la constante de partición de la mezcla B no se puede tomar en cuenta dado que la normalidad (0.01) se halla fuera de los límites extremos (0.02 a 0.04) fijados por los autores del método, para obtener resultados precisos. De cualquier modo el valor de la constante es un poco alto para el tipo de mezcla empleado, teniendo en cuenta que Osburn y colaboradores asignan al alcohol butílico un valor de 10.3 y que los otros alcoholes que integran la mezcla no pueden dar valores más altos; de esto se deduce que la mezcla debe contener ácido acético y quizá un poco de ácido fórmico. El ácido acético puede provenir de la oxidación de la acetona producida por el alcohol isopropílico

y del alcohol butílico normal.

Se realizaron, con fines de orientación, determinaciones de constantes de partición con soluciones ácidas obtenidas mezclando, en distintas proporciones, una solución de ácido acético puro 0.03N con el producto de la oxidación de la solución de alcoholes superiores extraídos de la mezcla B, para poder conocer aproximadamente la cantidad de ácido acético que contenían las soluciones analizadas. Los resultados obtenidos se detallan a continuación:

Tabla XII

Proporción de la mezcla.		N ₂	N ₁	K	Normalidad de la mezcla expresada en ácido acético.
Solución de ácido acético %	Solución de ácido superiores. %				
100	0	14.9	8.8	59.0	0.03
90	10	13.9	8.1	58.3	0.028
80	20	12.8	7.2	56.2	0.026
70	30	11.8	6.5	55.0	0.024

No se prepararon más mezclas por cuanto la normalidad ya era muy baja.

Las constantes de partición dadas en la tabla XII muestran que de los resultados de las experiencias consignados en la tabla X, la primera mezcla da una constante muy próxima a la de una solución de ácido acético puro. En cuanto a la segunda experiencia que da una constante de 53.5, para una solución 0.04N, de acuerdo con los resultados anteriores contendría menos de 70% de ácido acético, pero hay que tener en cuenta que la mezcla que da K=55.0 es 0.024 N, y que según Osburn y colaboradores, la concentración de los ácidos tiene influencia sobre el valor de la constante.

Si en base a los resultados de la Tabla XII se considera que la mezcla que ha la constante igual a 53.5, contiene por lo menos 70% de ácido acético, el alcohol determinado no alcanzaría al 75% del contenido real, lo que daría una pérdida bastante elevada de alcohol etílico. Si se considera que se inició la experiencia con 10 ml de mezcla, que contenía 5 ml. de alcohol etílico, se ha determinado el 75%, el 25% restante solo pudo perderse por retención en el insoluble de la solución salina, por cuanto la oxidación es cuantitativa. Ahora bien, el insoluble hallado es de 25 ml. y dado que el alcohol no oxidado alcanza a un volumen de 1.2 ml., constituiría un 50% del insoluble, pero se encontró que adicionando agua a ese insoluble el volumen disminuía solo de 2.5 a 2.0, y teniendo en cuenta que aún los alcoholes superiores son un poco solubles en agua, no es viable la explicación de la pérdida. De modo que, aún considerando que haya alguna pérdida de alcohol durante la extracción, los resultados consignados en la tabla XII se deben tomar con una cierta reserva (x).

Por lo visto anteriormente, una sola constante de partición tiene valor como índice cualitativo para el caso de mezclas con un contenido muy alto de alcohol etílico, en cuyo caso, corrobora el dato cuantitativo obtenido por titulación de la solución ácida; para otros casos en que está mezclado, en menor proporción, con uno o más alcoholes superiores, tiene un valor relativo, por cuanto al no dar la cifra correspondiente al ácido acético puro denuncia su ausencia o su mezcla con otros ácidos que introducirán un error en el cálculo final. Para estos casos es necesario el análisis de la mezcla ácida y la determinación de dos constantes de partición por lo menos.

De los resultados obtenidos con las distintas mezclas, consignado en la columna 9a de la Tabla X, se puede considerar exacto solo el primero, no solo por que el porcentaje obtenido está dentro del error posible en una determinación de esta naturaleza, sino también por el valor de la constante de partición. Los resultados de la 2da y 3ra experiencias son altos debido a los alcoholes superiores solubilizados por la solución salina. El último resultado dado en la columna 9a es el alcohol hallado expresado en alcohol etílico, y representa el error mínimo que se puede obtener con este tipo

(x) Posiblemente las mezclas preparadas contiene más ácido acético del que se supone, proveniente de la mezcla de ácidos obtenida por

oxidación del destilado de la extracción salina de las mezclas con alcoholes superiores.

de mezcla.

B).-Experiencias con la solución saturada de cloruro de sodio.

Para el ensayo del procedimiento en estudio, con la solución saturada de cloruro de sodio, se emplearon las mismas mezclas alcohólicas que se usaron en las extracciones con la solución saturada de nitrato y cloruro de sodio.

Como en las experiencias anteriores, se utilizó un volumen de 10 ml. de mezcla diluido al tercio, y que luego se extrajo con tres volúmenes de 30 ml. de solución salina.

La mezcla que contenía 90% de alcohol etílico se solubilizó completamente en el primer volumen salino agregado, mientras que los restantes dieron volúmenes crecientes de insoluble a medida que la proporción de alcohol era menor. Estas dos últimas produjeron soluciones turbias al reunir los líquidos de las dos primeras extracciones, y luego de estar un cierto tiempo en reposo, separaron un pequeño volumen de insoluble.

Las diluciones se calcularon en la misma forma que para las experiencias anteriores.

Las constantes de partición dieron valores bajos, aún en el caso de la primera experiencia que se realizó con una mezcla con alto contenido en alcohol etílico. Los resultados se consignan en las tablas XIII y XIV.

C).-Comparación de los resultados obtenidos con las dos soluciones salinas estudiadas.

En la tabla XV se comparan los resultados obtenidos empleando

Tabla XIII

Extracciones de las mezclas de alcoholes con la solución saturada de ClNa. (a 20°C)

N°	Mezcla ensayada.		Volumen extraído.	Volumen insoluble.	Porcentaje de insoluble.	P. específico a 15°/15°C del destilado en 100 ml.	Alcohol etílico supuesto en g. % ml.	Solución extractora del alcohol etílico.	
	% en vol	% en peso						N° de fracc.	Volumen en ml.
	Etil	Mezc							
1	90	10	89.3	10.7	-	0.9875	7.33	1	30
2	50	50	49.4	50.6	2.0	0.9892	6.21	3	30
3	10	90	9.8	90.2	4.5	0.9930	3.87	3	30

Tabla XIV
 Oxidación de la solución diluida de los alcoholes extraídos
 con la solución saturada de ClNa.

Nº	Peso específico 15°/15°C	Alcohol etílico puesto en g 100 ml	Título de la solución en mol	N ₂	Título de la solución ácida	N ₁	K	Alcohol etílico hallado en 100 ml. de sol. oxid.	Alcohol etílico hallado en g.	Alcohol etílico real en g.	Porcentaje de alcohol determinado.
1	0.9982	0.96	0.21	{ 22.8 15.2	{ 0.05 0.03	8.7	57.2	0.84	6.659	7.007	95.0
2	0.9982	0.96	0.21	17.5	0.04	9.1	52.0	0.64	4.351	3.892	111.7
3	0.9982	0.96	0.21	8.8	0.02	3.3	37.5	0.32	1.360	0.778	174.9

Tabla XV

Comparación de los resultados obtenidos con dos soluciones salinas de composición diferente.

Mezcla ensayada % en vol.		Volumen:			K		Alcohol etílico hallado en 100 ml. de solución oxidada. I II		Porcentaje de alcohol determinado. I II	
		extr.	insoluble I	insoluble II	I	II				
Alc. etil.	Mezcla									
90	10	10	-	-	59.7	57.2	0.82	0.84	95.5	95.0
50	50	10	2.5	2.0	53.5	52.0	0.67	0.64	106.4	111.7
10	90	10	5.4	4.5	42.7	37.5	0.30	0.32	139.0	174.9

Nota. I=resultados obtenidos empleando la solución saturada de nitrato y cloruro de sodio.

II=resultados obtenidos con la solución saturada de ClNa.

el mismo procedimiento, sobre las mismas mezclas alcohólicas, pero utilizando para la extracción soluciones con un contenido salino diferente.

El insoluble, en las soluciones salinas, es mayor en todos los casos con la solución saturada con las dos sales, la diferencia alcanza al 5 y 9% con las mezclas con 50 y 10% de alcohol etílico respectivamente.

En cuanto a los valores de la constante de partición también son más altos con la primera solución salina. En el caso de la primera mezcla, el valor de K igual a 59.7, está más de acuerdo con el que da la solución de ácido acético puro.

Relacionando los valores de K con el porcentaje de alcohol

etílico determinado, se observa que las constantes de la columna de K_1 implican porcentajes menores y mas próximos a cifras exactas. Se ve claramente que los errores que crecen simultaneamente con la disminución de alcohol etílico son menores cuando se emplea la solución saturada con nitrato y cloruro de sodio.

De los resultados obtenidos se deduce que la solubilización de los alcoholes superiores, denunciada por el descenso del valor de la constante de partición correspondiente al ácido acético, provoca serios errores cuando el método cuantitativo se basa en la determinación del peso específico del destilado de la solución salina, o en una titulación del producto de la oxidación de ese mismo destilado, como se comprueba revisando los resultados puestos en las dos últimas columnas de la tabla XV.

Bibliografía

1. Osburn, Wood y Werkman; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 44, 1936.

VII. Conclusiones deducidas
de los resultados obtenidos.

En la solución saturada de cloruro de sodio son completamente solubles los alcoholes metílico y etílico; el alcohol isopropílico es parcialmente soluble, y los alcoholes butílico, isobutílico e isoamílico son muy poco solubles, y su solubilidad disminuye con el aumento del peso molecular. La temperatura no tiene una influencia perceptible en la solubilización de los alcoholes superiores en la solución salina (ver tabla en la página 12).

La solución saturada con nitrato y cloruro de sodio solubiliza mucho menos alcohol isopropílico que la solución que contiene únicamente cloruro de sodio. Por los resultados obtenidos (tabla XV, pág. 84) parece ser más conveniente para las extracciones de alcohol etílico contenido en mezclas con otros alcoholes.

La experiencia demuestra que es conveniente diluir por lo menos al tercio las mezclas muy alcohólicas antes de someterlas a la extracción salina para obtener el alcohol etílico (pág. 69). Quizá se deban a la falta de dilución las pérdidas producidas en las determinaciones de alcohol etílico mezclado con alcohol isopropílico.

Se obtiene una oxidación cuantitativa del alcohol etílico manteniendo a la temperatura ambiente durante quince minutos una mezcla de la solución alcohólica diluida con un exceso de mezcla oxidante (por lo menos siete veces la cantidad estequiométrica) y siguiendo después el procedimiento de Werkman y Osburn (pág. 38).

Con el método de oxidación estudiado, el alcohol metílico produce una pequeña cantidad de ácido fórmico. La acetona producida por el alcohol isopropílico oxidado da vestigios de ácido acético.

Los alcoholes superiores oxidados en soluciones diluidas, con fines de información, no dieron resultados cuantitativos debido a la producción de reacciones secundarias.

Con el procedimiento proyectado se puede tener una noción cualitativa de los compuestos alcohólicos extraídos por la solución salina siempre que la mezcla de composición desconocida no sea muy compleja y no contenga más de uno o dos alcoholes (pág.45).

Cuando el alcohol etílico está contenido en una mezcla que contiene por lo menos otro alcohol, que no sea el alcohol metílico, no se puede determinar cuantitativamente si no se conoce perfectamente la composición cualitativa de la mezcla ácida obtenida por oxidación, y el porcentaje de cada uno de los ácidos presentes.

Proyecto de un método general.

El alcohol etílico contenido en una mezcla se puede extraer con una solución salina en la siguiente forma; 10 ml. de la mezcla se diluyen con 20 ml. de agua y se extraen con tres volúmenes de 30 ml., cada uno, de solución salina. Se puede emplear la solución saturada de nitrato y cloruro de sodio mientras no se halle otra más adecuada.

Los líquidos salinos procedentes de la extracción se destilan con un aparato común hasta que la temperatura alcance los 100°C. El destilado se recoge en un matraz aforado de 100 ml. de capacidad y se lleva a volumen.

Se determina el peso específico de la solución con la balanza de Mohr y Westphal o con un picnómetro, a 15°/15°C, y de acuerdo con dicho peso se busca en las tablas de Windisch el peso de alcohol etílico que contiene una solución del mismo peso específico. En base a ese peso de alcohol etílico se prepara una dilución 0.2 molar.

Se oxidan 25 ml. de esa dilución con 5 g. de dicromato de potasio pulverizado y 10 ml. de ácido fosfórico al 85% (de acuerdo con el procedimiento indicado en el capítulo correspondiente). Se destila la mezcla oxidada y el destilado se lleva a un volumen de 100 ml. Con la solución ácida obtenida se determina la constante de partición de los ácidos entre agua y éter sulfúrico de acuerdo con el procedimiento estudiado.

Experiencias complementarias.

El método bosquejado en el párrafo precedente puede utilizarse únicamente para mezclas que contengan alcohol etílico solo o mezclado con los alcoholes metílico e isopropílico, o con ambos a la vez.

Para adaptarlo a las mezclas con los alcoholes superiores será necesario conocer las constantes de partición, entre agua y éter sulfúrico, de los ácidos isobutírico e isovalérico, que no figuran en el trabajo de Osburn, Wood y Werkman. Además será necesario experimentar con mezclas ácidas, en las cuales se hallen en presencia de un alto porcentaje de ácido acético, pequeñas cantidades de ácidos grasos superiores. Conocidas esas constantes de partición y el comportamiento, de las mezclas enunciadas, será factible la determinación precisa del alcohol etílico contenido en cualquier mezcla, por la determinación de las constantes de partición necesarias para el conocimiento cuali-cuantitativo de la misma.

De acuerdo con los estudios que se deriven de las experiencias anteriores se podrá saber si la solución salina es conveniente o si es necesario modificarla o sustituirla.

Estas experiencias complementarias imprescindibles para establecer un posible método general, se llevarán acabo en un trabajo complementario.

VIII. Apéndice.

Métodos para determinar el alcohol etílico
contenido en una mezcla cuya composición
cualitativa se conoce.

- I).-Para mezclas con alcohol metílico
Ionescu, Martin, Popesco y Popa; Bull. Acad. Med. Roumanie,
3, 511, 1938; Chem. Abs., 33-9198.
Harris; Analyst, 62, 729, 1937.
Schildwächter; Angew. Chem., 50, 509, 1937.
Berl-Ranis; Ber., 60B, 2225, 1927.
- II).-Para mezclas con alcohol butílico.
Johnson; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 4, 20, 1932.
Werkman y Osburn; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 3, 387, 1931.
Werkman y Osburn; J. Bact., 21, 20, 1931.
- III).-Para mezclas con alcohol amílico.
Lampe-Kilp; Z. Spiritusind, 51, 250, 1928; Chem. Abs. 23-2085.
- IV).-Para mezclas con etanal.
Tomoda; J. Soc. Chem. Ind., 48, 77, 1929.
- V).-Para mezclas con acetona.
Hoskins; Analyst, 62, 530, 1937.
Macoun; J. Soc. Chem. Ind., 47, 43 AT, 1928.
- VI).-Para mezclas con bencina.
Honda; J. Fuel Soc. Japan, 17, 532, 40, 1938; Chem. Abs., 32-6448
Davis; Chemist Analyst, 26, 86, 1937.
- VII).-Para mezclas con éter sulfúrico y agua.
Chenel; Mem. pond., 22, 145, 1926. Chem. Abs., 22-202.

- VIII).-Para mezclas con aceite de fusel.
Macoun;Analyst,58,664,1933.
- IX).- Para mezclas con alcohol metílico y acetona.
Hoff-Macoun;Analyst,58,749,1933.
- X).- Para mezclas con alcohol butílico y acetona.
Ierasalimskii y Bekhtereva;Zavodskaya Lab.,7,282,1938.
Chem.Abs.,32-8987.
Ierasalimskii y Bekhtereva;J.Applied Chem.(U.S.S.R.),
11,539,1938.Chem.Abs.,32-5726.
Bekhtereva y Ierasalimskii;J.Applied Chem.(U.S.S.R.),
10,1314,1937.
Christensen y Fulner;Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.,7,180,1935.
- XI)/- Para mezclas con acetona y alcohol isopropílico.
Adams-Nicholls;Analyst,54,2,1929.
- XII)/- Para mezclas con benceno y bencina.
Stástný,Keme y Brodina;Chem.Obzor.,4,1,1929;Chem.Abs.,
23-1737.
- XIII).-Para mezclas con los alcoholes metílico, isopropílico y acetona.
Boorman;Analyst,64,791,1939.
- XIV).- Para mezclas con los alcoholes isopropílico y butílico y acetona.
Stahly,Osburn y Werkman;Analyst,59,319,1934.
- XV).- Para mezclas con acetato de etilo, ácido acético y agua.
Poznanski;J.Am.Chem.Soc.,50,981,1928.
- XVI).- Para mezclas con bencina, benceno, éter sulfúrico y tetralina.
Formanek;Chem.Ztg.,52,325,1928.
- XVII).-Para mezclas con aceites esenciales.
Oberhard y Kubassow;Pharm.Ztg.,73,839,1928.Chem.Abs.,22-3488.

- XVIII).- Para mezclas con drogas.
Howard; J. Assoc. Off. Agr. Chem., 11, 318, 1928; Chem. Abs.,
22-3955.
- XIX).- Para mezclas combustibles.
Noll; Z. Spiritusind, 52, 242, 247, 1929.
Zdárský; Chem. Obzor, 6, 297, 326, 1931.
Dietrich-Jeglinski; Chem. Ztg, 53, 177, 198, 1929.
- XX).- Otros métodos.
Cálculo del alcohol a partir del peso específico.
Liverseege; Analyst, 56, 529, 1931.
- Determinación de éter y alcohol en espíritus etéreos
y tintura de valeriana.
Meyer; Pharm. Ztg., 75, 92, 1930.
- Análisis de barnices.
Alekscev; J. Applied Chem. (U.S.S.R.), 4, 1096, 1931.
Chem. Abs., 26-4484.
- Modificación al método de Thorpe y Holmes.
Aiyar-Krishnan; Analyst, 60, 237, 1935.
- Determinación de alcohol etílico.
Friedman y Klaas; J. Biol. Chem., 115, 47, 1936.
- Modificación del método de Thorpe y Holmes para la
determinación de alcohol en extractos aromáticos
y en perfumerie.
A. Bohanes; Chem. Obzor, 11, 186, 1936. Chem. Abs., 31-4055

Tablas adicionales.

I.-Peso específico de soluciones acuosas de alcohol butílico normal.

Porcentaje de alcohol en peso.	Peso específico de la solución acuosa a 20°/4°C.
0.1	0.99806
0.2	0.99790
0.3	0.99774
0.4	0.99757
0.5	0.99741
0.6	0.99725
0.7	0.99709
0.8	0.99592
0.9	0.99676
1.0	0.99660

Se ha calculado esta tabla con la ecuación y los coeficientes dados en la página 111, volumen III de "The International Critical Tables".

$$d = d_w + Ap_s + Bp_s^2$$

A=-0.001651; B=+ 0.0000285 (para un ámbito de 0 a 7.9%). Error máximo: ± 0.0002.

Ref.: d=densidad de la solución en g/ml.

d_w=densidad del agua a 20°/4°C.

p_s^w=porcentaje en peso del soluto.

II.-Peso específico de soluciones acuosas de alcohol isobutílico.

Porcentaje de alcohol en peso.	Peso específico de soluciones acuosas a 20°/4°C.
0.1	0.99806
0.2	0.99789
0.3	0.99772
0.4	0.99756
0.5	0.99740
0.6	0.99723
0.7	0.99707
0.8	0.99690
0.9	0.99674
1.0	0.99658

Se empleó la misma ecuación que para la tabla anterior.

Coef.: $A = -0.00169$; $B = + 0.000038$

(para un ámbito de 0.28%)

Error máximo: ± 0.0002

