

## Tesis de Posgrado

# Sobre la polimerización del glicerol durante la esterificación con ácidos grasos en presencia de $Cl_2Sn$ como catalizador

Yoccou, María Alicia

1960

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

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

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

**Cita tipo APA:**

Yoccou, María Alicia. (1960). Sobre la polimerización del glicerol durante la esterificación con ácidos grasos en presencia de  $Cl_2Sn$  como catalizador. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1033\\_Yoccou.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1033_Yoccou.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Yoccou, María Alicia. "Sobre la polimerización del glicerol durante la esterificación con ácidos grasos en presencia de  $Cl_2Sn$  como catalizador". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1033\\_Yoccou.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1033_Yoccou.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

" SOBRE LA OLIMERIZACIÓN DEL GLICEROL DURANTE LA ESTERIFICACION  
CON ACIDOS GRASOS EN PRESENCIA DE  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  COMO CATALIZADOR "

- RESUMEN -

Se presenta un estudio vinculado a los procesos de esterificación de ácidos grasos con glicerina en presencia de cloruro estannoso como catalizador. La finalidad es la de contribuir a la demostración de la existencia de productos de polimerización del tipo éter-óxido cuando se opera a 200 °C y en presencia de un exceso de glicerina.

Operando en ausencia de ácidos grasos y por simple calentamiento a 200 °C de glicerina adicionada de cloruro estannoso en proporciones establecidas, se ha podido probar la ocurrencia de un proceso de polimerización de la glicerina con formación de polímeros fundamentalmente lineales y del tipo éter - óxido . Por destilación fraccionada del producto de reacción se aisló una fracción que examinada cromatográficamente y a través de la determinación de los índices de hidroxilo y peso molecular medio mostró ser un polímero principalmente lineal como pudo probarse por oxidación con ácido periódico.

El peso molecular medio determinado para esta fracción es de 300.

Cuando la glicerina se somete a un proceso análogo en ausencia de catalizador no se observa la presencia de tales polímeros.

Se concluye que sobre la base de los resultados logrados en estas experiencias, pueden interpretarse las anomalías halladas por HEBER (1) y BINCO (2 ; 3) en el examen de composición de monoglicéridos técnicos.

*M.A. P. L. A.*  
Res de Tesis 1033

FCEN/BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales .-

"SOBRE LA POLIMERIZACION DEL GLICEROL DURANTE LA ESTERIFICACION  
CON ACIDOS GRASOS EN PRESENCIA DE  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  COMO  
CATALIZADOR"

María Alicia Yoccou

Tesis presentada para optar al Título de

Doctor en Química

-1960-

Tesis 1032

A MI PADRE

SEAN ESTAS PRIMERAS PALABRAS DE SINCERO AGRADECIMIENTO  
AL PROFESOR DOCTOR PEDRO CATTANEO POR SU EFICAZ COLA-  
BORACION EN LA REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO, COMO  
ASI TAMBIEN A LAS DOCTORAS GERMAINE KARMAN DE SUTTON,  
Y MARIA ELENA BERTONI Y EN GENERAL A TODOS CUANTOS  
HAN HECHO POSIBLE, EN UNA FORMA U OTRA LA PRESENTACION  
DEL SIGUIENTE ESTUDIO.

I- DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL:

1.- Antecedentes

HEBER (1) estudiando la composición en glicéridos ( mono, di y tri-glicéridos ) de un monoestearato de glicerilo comercial, obtenido por glicerólisis de un aceite de algodón hidrogenado en medio alcalino y a la temperatura de 200°C concluye, sobre la base de diversos índices de fracciones previamente obtenidas, la probable existencia de compuestos procedentes de la polimerización ( tipo éter- óxido) del glicerol.

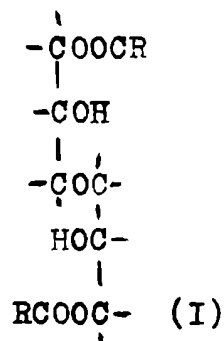
Posteriormente, BLANCO (2) , (3), experimentando sobre un monopalmitato de glicerilo obtenido por esterificación de ácido palmítico con glicerol, en presencia de  $Cl_2Sn$  a la temperatura de 200 °C, según las indicaciones de FEUGE, KRAEMER Y BAILEY (4) con vistas a verificar las conclusiones de AYLWARD Y WOOD (5) ( a cerca de la ocurrencia de procesos de metanólisis de monoglicéridos durante la formación de compuestos de inclusión con urea) , deduce sobre la base de los valores de los índices de hidroxilo de fracciones solubles e insolubles en metanol ( proceso destinado a lograr una fracción enriquecida en monopalmitato de glicerilo) que durante la esterificación debe haber ocurrido la formación de ésteres de ácido pálmitico de índice de hidroxilo superiores a los correspondientes al respectivo monoglicérido. Productos tales podrían ser ésteres con di o poligliceroles. A resultados similares ha llegado ROSZTEIN DE CYMERYNG (6) repitiendo las experiencias de Blanco en un estudio en realización

sobre preparación y propiedades de glicéridos acetilados .

En estos días últimos trabajos se ha procedido a la esterificación de ácido palmítico con un exceso de glicerina en presencia de 0,0008 mol de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por cada 100 g de ácido en esterificación y a la temperatura de 200 °C ; de este modo se alcanza una condición de equilibrio en las concentraciones finales de mono, di y triglicéridos. Las condiciones de esterificación son las señaladas por FEUGE, VRAEMER Y BAILEY (4) en un estudio publicado en 1945 sobre la reesterificación de ácidos grasos con glicerina, usando principalmente  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  y  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  como catalizadores. En el mencionado trabajo los autores niegan la formación de polímeros durante el proceso, refiriéndose tan solo a los polímeros que podrían tener lugar cuando se utilizan ácidos no saturados, es decir, cuando el proceso se aplica industrialmente para disminuir una elevada acidez libre de un aceite vegetal, por reesterificación de los ácidos en libertad. En ningún momento se refieren a la probable formación de compuestos o de ésteres que involucren di o poligliceroles.

Según FEUGE Y BAILEY (7) la reacción entre aceite de algodón hidrogenado ( triglicéridos ) con exceso de glicerina y 0,1 % de NaOH como catalizador ( respecto del aceite hidrogenado ) a 250 °C, conduce a un producto cuyo contenido en monoglicéridos ( determinado por el método del ácido periódico ) es sensiblemente inferior al calculado teóricamente ( 57 - 59 % ) . Así mismo, al calcular las composiciones en mono, di y triglicéridos en el producto final, obtienen valores negativos para triglicéridos. Atribuyen estos resultados a la presencia,

en los productos finales, de algún componente tipo éster con alto contenido en glicerol combinado que no se comporta como monoglicérido frente al ácido periódico. Excluyen la probable existencia de  $\beta$ monoglicéridos y se inclinan a suponer se trate de ésteres de ácidos grasos con polímeros del glicerol del tipo éter -óxido, que no reaccionan con el ácido periódico, ejemplo:

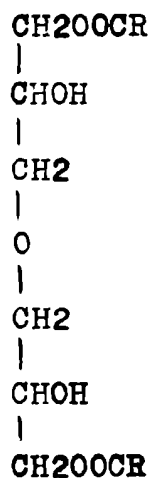


Funden esta presunción en la conocida inestabilidad de los  $\beta$ monoglicéridos a elevadas temperaturas y en medio alcalino, condiciones que los llevan a  $\alpha$ monoglicéridos; a este respecto, ROSS, BELL, ARROWSMITH Y GEBHART (8) han probado que los monoglicéridos obtenidos por reacción en medio alcalino y a 160-230 °C entre ésteres metílicos de ácidos grasos (C14 ; C 18) y glicerol son de la forma  $\alpha$ . También, en la tendencia a la polimerización que tiene el glicerol, en las mismas condiciones experimentales. Estiman en alrededor de 10% la concentración final de los ésteres de tipo (I).

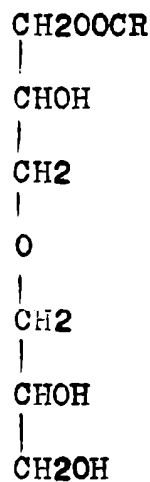
Un examen de las consideraciones de FEUGE Y BAILEY, teniendo en cuenta las condiciones de la experiencia, el exceso de glicerol utilizado y la mayor reactividad de los grupos de la glicerina no



excluiría la posibilidad de la existencia en el producto final de los siguientes tipos de compuestos:



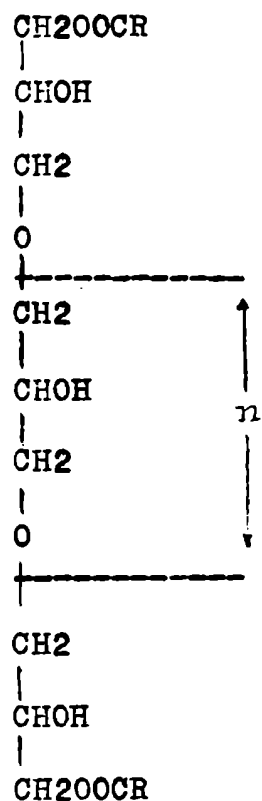
II



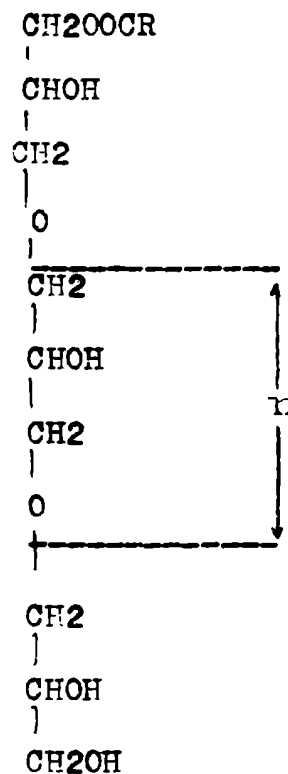
III

El producto II resultaría de la reacción entre dos moléculas de  $\alpha$  monoglicéridos y el III entre una de monoglicérido y otra de glicerina.

El producto III podría engendrar nuevos compuestos reaccionando con  $\alpha$  monoglicéridos o con glicerol, de los tipos:



IV



V

El polímero de tipo I propuesto por FEUGE Y BAILEY no invalida los valores en contenido de  $\omega$  monoglicéridos hallados por oxidación con ácido periódico ( desde que no contiene por los menos dos hidroxilos contiguos ) ; no ocurriría lo mismo si se admite la presencia de compuestos del tipo II o V.

En consecuencia, la total elucidación de este problema exige disponer de técnicas específicas para la determinación de los contenidos en monoglicéridos.

FEUGE Y BAILEY indican que la polimerización es despreciable a 200° C y de poca significación a 230 °C, aumentando con la temperatura, sin embargo las observaciones de BLANCO (2,3) operando a 200° C, utilizando  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como catalizador y con gran exceso de glicerina, mostraría que este catalizador es más activo que el NaOH en la producción de tales polímeros.

## 2.- Discusión de las experiencias realizadas operando con glicerol a 200°C y en presencia de $\text{Cl}_2\text{Sn}$

Como ha sido dicho, BLANCO (2,3) realizó sus experiencias esterificando ácido palmítico con exceso de glicerol (para favorecer la producción de monoglicéridos ), utilizando  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como catalizador en proporción de 0,0008 mol por cada 100 g. de ácido a esterificar a y 200°C. Empleó glicerina de 28,3° Bé. en la proporción de 1 mol de la misma por mol de ácido graso a esterificar.

Como de sus experiencias se deduce la probable existencia de ésteres de di o poligliceroles y como no ha sido posible hasta el presente aislar

tales compuestos o sugerir su estructura, se consideró de interés realizar experiencias operando exclusivamente sobre glicerina adicionada de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

FEUGE , KRAEMER Y BAILEY (4) al describir la esterificación de ácidos grasos con glicerol en presencia de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  como catalizador indican, que cuando la concentración de este último es de 0,0004 mol por 100 g. de ácidos a esterificar, la reacción se comporta como no catalizada adoptan las concentraciones de 0,0008 mol por 100 g. de ácido como la recomendada, describiendo experiencias con mayores concentraciones de catalizador.

En la producción de monoglicéridos por la esterificación directa, BLANCO empleó 1 mol de glicerol por mol de ácido a esterificar y 0,0008 mol de catalizador por 100 g. de ácido ( esto representa 0,462 g. de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por mol de glicerina ).

En nuestras experiencias hemos utilizado una mayor concentración de catalizador equivalente a 0,0037 mol ( 0,85 gramos ) por 100 g. de glicerol.

Previamente se consideró de interés efectuar ensayos de calentamiento de glicerina a 200 °C en ausencia de catalizador y observar si en esas condiciones ocurría polimerización. A este último fin se utilizó como medio analítico el método cromatográfico de SMULLIN , HARTMANN Y STETZLER (9) ("Determinación de glicerina en mezclas de polialcoholes por cromatografía en papel"), habiendo previamente comprobado su utilidad

en la separación de glicerol, etilén -glicol, glicol , manitol y sorbitol ( ver parte experimental.)

a) Ensayos sobre glicerina sin catalizador y a 200 °C

El calentamiento durante 20 horas ( ver parte experimental) a 200 °C de glicerina proporciona un producto que examinado cromatográficamente por el método citado acusa una sola mancha de RF 0,29. Este valor corresponde al de la glicerina pura (RF 0,30). En consecuencia, en ausencia de catalizador y a 200 °C la glicerina no sufre polimerización.

b) Ensayos previos sobre glicerina con catalizador

Ensayo N° 1

Un primer ensayo fué el de calentar glicerina a 180 °C, separando muestras a diferentes tiempos de calentamiento y examinándolas cromatográficamente. El cuadro siguiente muestra los RF obtenidos en cada caso:

Horas	RF
3	0,32 - 0,52
10	0,22 - 0,30 - 0,51
20	0,09 - 0,16 - 0,22 - 0,30 - 0,49
25	0,16 - 0,24 - 0,30 - 0,51

La observación de los valores de RF indica que a las 3 horas aparece un compuesto revelable de mayor corrimiento que la propia glicerina y que se mantiene durante todo el período de calentamiento (RF 0,49-0,52).

En todas las muestras tomadas a diferentes tiempos se observa la mancha de RF característico de la glicerina ( 0,30 - 0,32) mientras que a partir de las 10 horas de calentamiento aparecen manchas de RF menores que el de la glicerina ( 0,22 a las 10 horas)

( 0,22, 0,16 y 0,09 a las 20 horas) ( 0,24 y 0,16 a las 25 horas).

Puede afirmarse que la mancha de RF 0,22 - 0,24 está presente en los cromatogramas revelados correspondientes a muestras de 10, 20 y 25 horas y probablemente indican la presencia de compuestos de mayor peso molecular que el de la glicerina.

Pudo observarse que el cromatograma de la muestra de 3 horas también mostró esta mancha después de muchas horas de revelado, lo que se explicaría admitiendo su muy baja concentración en un período tan corto de calentamiento. En la parte experimental pueden verse copias de estos cromatogramas.

Debe señalarse que la intensidad del color ( negro) de las manchas de RF menores que el de la glicerina fué débil; una probable explicación admite dos posibilidades:

Su baja concentración y su estructura, pues cabe suponer que la polimerización de tipo éter-óxido disminuye la concentración de hidroxilos en carbonos contiguos y con ello el efecto reductor sobre las sales de plata que se emplean en el revelado.

Teniendo en cuenta que a partir de las 20 horas de calentamiento se produjo el mayor número de manchas en el cromatograma revelado, se fijó en ese tiempo el calentamiento de los ensayos posteriores.

Ensayo N° 2

La misma experiencia fué repetida pero operando a 200 °C con los siguientes valores de RF

Horas	RF
10	0,21 - 0,28 - 0,49
20	0,14 - 0,22 - 0,29 - 0,49
25	0,15 - 0,22 - 0,30 - 0,49

Ensayo N° 3

En una experiencia posterior, alrededor de 41 g. de glicerina se calentaron durante 20 horas a 200 °C en un tubo abierto y en baño de aceite en presencia de 0,35 g. de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El producto resultante se destiló fraccionadamente a 1,0 - 3,5 mm<sub>Hg.</sub> obteniendo 4 fracciones y un residuo que fué finalmente aislado por extracción con metanol.

Sobre cada fracción y sobre el residuo se hicieron ensayos cromatográficos, con los resultados que figuran en el siguiente cuadro:

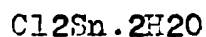
Fracción Nº	Peso (g)	Temperatura de ebull. (°C)	RF
1	1,54	128- 135	0,29 - 0,49
2	5,79	135 - 137	0,19 - 0,30 - 0,49
3	10,66	137 - 137	0,20 - 0,29 - 0,49
4	0,74	137 -	0,22 - 0,30 - 0,49 (muy débil)
Residuo	11,47	—	0,06- 0,13 - 0,23 - 0,30

Los valores de RF indican que en las tres primeras fracciones de destilación ha sido posible detectar un componente de RF mayor que el de la glicerina (0,49) , coincidente con el hallado en los ensayos anteriores.

En la fracción 2 aparece en el cromatograma la mancha de RF 0,19 que se repite en la 3 ( RF 0,20 ) y probablemente en las fracciones 4 y residuo ( RF 0,22 : 0,23 ) , también fué encontrada en los ensayos anteriores. Sólo en el residuo se detectan manchas de RF menores ( 0,06 y 0,13).

En las últimas fracciones y en el residuo se observó que las manchas de RF propios de la glicerina sufrían atenuación al tiempo que las de RF menores se intensificaban.

c) Ensayos en escala mayor sobre glicerina a 200 °C y en presencia de



Ensayo N° 4

La experiencia anterior mostró que por calentamiento de glicerina a 200°C y en presencia de catalizador durante 20 horas se obtenía un producto que sometido a destilación fraccionada proporcionaba un residuo de destilación que ensayado por cromatografía en papel, indicaba la presencia de sustancias probablemente de tipo polímero.

Con el objeto de disponer de mayor cantidad de material resultante, alrededor de 450 g. de glicerina se calentaron durante 15 horas en presencia de 3,8 g de Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O con constante agitación ( ver parte experimental). Durante ese tiempo se volatiliza gran parte de la glicerina obteniéndose 127 g. de producto final (I) . De este material 94 g. se fraccionan por destilación en vacío obteniendo 6 fracciones de destilación a 0,5 - 1,0 mm<sub>Hg.</sub> según el siguiente detalle:

Fracción N°	Peso (g)	T. de ebull. (°C)
1	3,69	134 - 138
2	6,90	138 - 142
3	7,81	142 - 151
4	10,11	151 - 155
5	28,00	155 - 157
6	15,80	157 -
Residuo	21,50	
Total	93,81	



Esta destilación esole un gradual aumento de temperatura de los productos que destilan, lo que indica evidentes transformaciones.

Un cromatograma de la última fracción de destilación ( fracción 6) permite reconocer dos manchas de R.F 0,31 y 0,23 ( el primero correspondiente a la glicerina ). El residuo de esta destilación (II) se examina cromatográficamente notándose tan solo dos manchas de R.F 0,23 y 0,31, coincidentes con las encontradas en la fracción 6.

Aunque de dudosa aplicabilidad, se hicieron determinaciones de pesos moleculares medios de este producto II por el método de East, obteniéndose valores comprendidos entre 300 y 380.

Este residuo rinde 6,90 % de cenizas ( como  $\text{SnO}_2$  ). Un análisis en carbono e hidrógeno indica: C% = 45,3 ; H% = 7,6. Si se expresan las cenizas en  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  anhidro y se calcula la composición centesimal de carbono e hidrógeno para el producto libre de materias minerales se encuentran los valores siguientes : C% = 49,6 ; H% = 8,7 . Estas cifras en carbono e hidrógeno por ciento concuerdan en mayor medida con las correspondientes a polímeros cíclicos de la glicerina : para el diglicerol cíclico ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ ) C% = 48,6 ; H% = 8,1 ; para un polímero cíclico de 5 unidades glicerina ( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ ) C% = 48,1 ; H% = 8,1 que en los polímeros lineales para el diglicerol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$ ) es C% = 43,4 ; H% = 8,4 ; para un polímero lineal de 5 unidades glicerina ( $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$ ) C% = 46,7 ; H% = 8,2 y difieren ampliamente de los valores correspondientes a la glicerina: ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ ) C% = 39,1 ; H% = 8,7.

Estas determinaciones son de por sí suficientes para asegurar que durante el proceso de calentamiento empleado, el  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  cataliza la

formación de polímeros de la glicerina

Aproximadamente 18 g. de producto II se fraccionan ( ver parte experi- mental) con etanol de 70° y éter sulfúrico obteniendo un insoluble (1,34 g.) formado principalmente por materia mineral ( por incineración rinde 77,8 % de cenizas como SnO<sub>2</sub> ) y una solución de la que se recupera el soluto ( 16,3 g.) y que representa el 92,4 % del producto II ( llamamos III a este último).

Una determinación de carbono e hidrógeno, calculado sobre el producto libre de materia mineral ( rinde solamente 0,6 % de SnO<sub>2</sub> en cenizas ) acusa los valores C% = 45,7 ; H% = 7,7 cifras evidentemente diferentes en lo que respecta al carbono , con las halladas para el producto II. Atribuimos estas diferencias a la mayor concentración en carbono de material orgánico del producto insoluble en la mezcla etanol- éter 5,8 g del producto III se destilan fraccionadamente en un pequeño equipo recogiendo dos fracciones de destilación a 0,5 - 1,0 mm Hg. la primera destila entre 177 y 186 °C mientras que la 2ª entre 210 y 214 ° C. Se obtienen respectivamente 1,45 y 2,45 g.

Llamemos a la primera fracción producto IV y a la segunda V. Queda sin destilar 1,9 g de un residuo ( producto VI). Los productos IV y V no producen cenizas por incineración mientras que el VI rinde 3,13 % como SnO<sub>2</sub>. Las fracciones IV, V y VI tienen índices de hidroxilo de 1263 , 1286 y 643 respectivamente. El análisis cromatográfico proporciona dos manchas similares para cada una de las muestras IV y V de RF 0,26 y 0,32 mientras que la VI lo hace con RF 0,19 y 0,26.

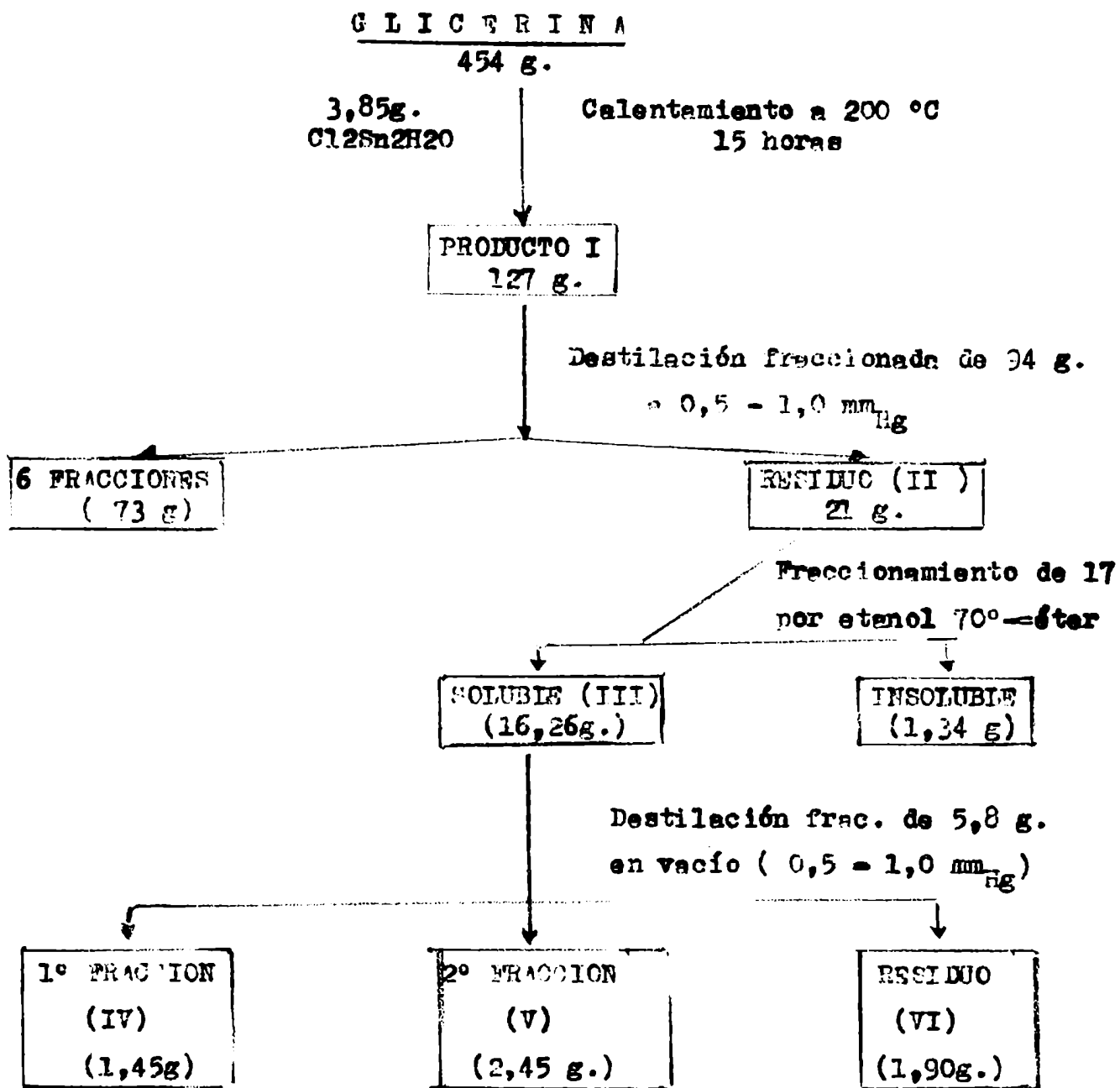
A través de esta experiencia se ha logrado por destilación, la obtención de fracciones libres de materia mineral, que sin duda contiene polímeros. El cuadro siguiente reúne las determinaciones de índice hidroxilo y de RF de los diferentes productos separados en esta experiencia.

Producto	Ind. hidrox.	RF
I	1555 (x)	0,14 ; 0,23 ; 0,31
II	965(xx)	0,23 ; 0,31
III	1085	
IV	1263	0,26 ; 0,32
V	1286	0,25 ; 0,32
VI	643	0,19 ; 0,26

x Promedio de 5 determinaciones

xx Promedio de 2 determinaciones

El esquema de la página siguiente resume la serie de operaciones que comprendió esta experiencia y ubica los diferentes productos mencionados en el cuadro anterior.



Ensayo N° 5

Vistos los resultados del ensayo anterior y en operaciones separadas, se hicieron dos preparaciones operando sobre 414 y 402 g. de glicerina en presencia de las cantidades de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  correspondientes, durante 20 horas a 200 °C.

Los productos resultantes reunidos ( 83,3g. ) se sometieron directamente a la separación por etanol 70° - éter etílico obteniendo aproximadamente 5 g. de un insoluble que es descartado y 79 g. de otro producto soluble en dicha mezcla de solventes ( producto I).

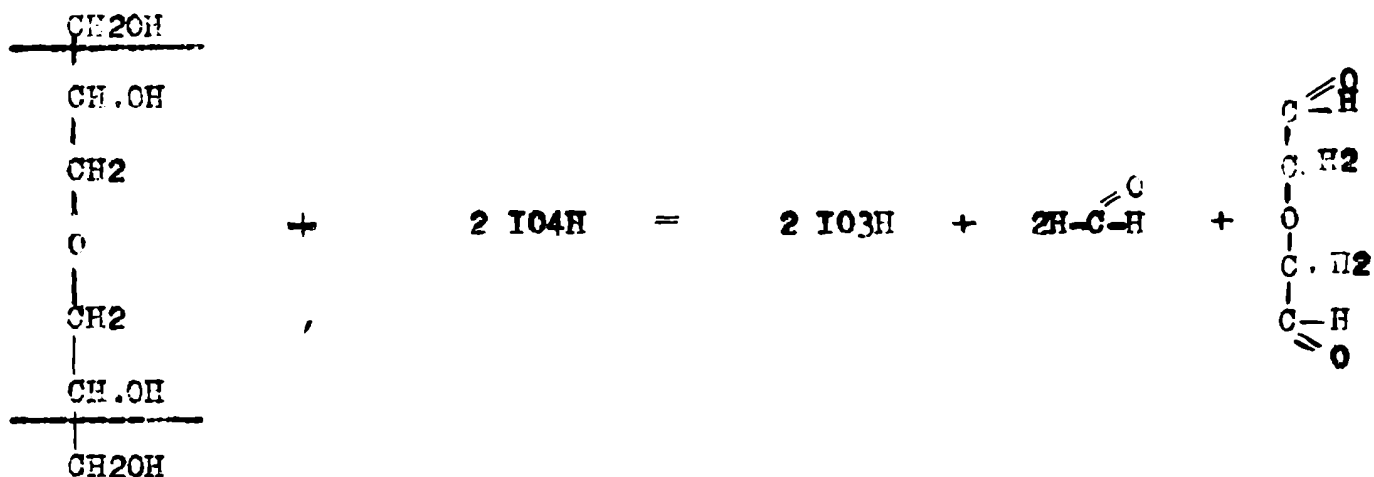
El total disponible se destila fraccionadamente en vacío ( 1,0 - 2,0 mm<sub>Hg</sub> ) obteniendo 4 fracciones y un residuo.

La fracción N° 4 ( que destila a 176 - 190°C a 1,0-2,0 mm<sub>Hg</sub> ) representa 20,60 g. ( producto II) restando un residuo de 40,0 g.

El producto II ( última fracción destilada ) dió un valor de índice de hidroxilo de 1010 ( promedio de 2 determinaciones) y examinado por cromatografía en papel produce 3 manchas de valores de RF 0,24 ; 0,31 y 0,47 ; los valores 0,31 y 0,24 son coincidentes con los obtenidos para los productos (IV) y (V) del ensayo anterior, mientras que el de 0,47 corresponde a una mancha ya detectada en los primeros ensayos ( N°1, ;2 y 3 de esta serie).

Sobre el producto II se hicieron determinaciones de peso molecular medio por crioscopia utilizando como solventes mentol y butanol terciario. (ver parte experimental). En el caso del mentol el valor obtenido fué de 298 y cuando se empleó butanol terciario ( ver parte experimental) de 301.

Por otra parte y con el objeto de establecer la probable concentración de hidroxilos contiguos de este producto, se midió su oxidabilidad con ácido periódico según el método de POHLE Y MEHLERBACHER (10) (ver parte experimental) . En ensayos duplicados y expresando los resultados en moles de ácido periódico por mol medio de producto ( aceptando un valor para este último de 300 ) se encuentran valores de 1,47 1,50 ; si se tiene en cuenta que según la ecuación:



Cualquier polímero lineal del glicerol debe consumir 2 moles de ácido periódico por mol de polímero, los valores hallados ( teniendo en cuenta de que no se trata de un producto puro ) permite afirmar que , fundamentalmente, se trata de un polímero de tipo lineal. Por su peso molecular medio, este producto se acerca más a un polímero de 4 unidades que a uno de cinco y su índice de hidroxilo (1010), coincide con el correspondiente al polímero de 5 unidades de glicerina .

El conjunto de estas determinaciones permite asegurar:

- 1) que por calentamiento de glicerina a 200 °C y en presencia de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  como catalizador, ocurre la producción de polímeros.
- 2) que tales productos están principalmente formados por polímeros lineales del tipo éter-óxido.
- 3) que se ha podido constatar que una parte de estos polímeros tienen una magnitud molecular media comprendida entre los polímeros de 4 y 5 unidades glicérol.

Los exámenes cromatográficos practicados probaron, desde un principio la ocurrencia de procesos químicos durante el calentamiento; los valores de RF de manchas diferentes a la que produce la glicerina se han reproducido con suficiente concordancia a través de los diferentes ensayos practicados. Si no ha sido posible sacar mayor provecho de los ensayos practicados, ello se debe principalmente a no haberse registrado antecedentes bibliográficos sobre esta materia y no haber dispuesto de diferentes polímeros en estado de pureza.

La experiencia recogida en estos ensayos habrá de permitir mayores conclusiones en trabajos futuros.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1) Técnica cromatográfica empleada (9)

#### A) Materiales

- Cámara cromatográfica para desarrollo de tipo descendente, con accesorios de vidrio.

- Micropipeta graduada al centésimo de ml.

- Papel de filtro Whatmann N° 1, especial para cromatografía

- Pulverizador de vidrio

#### B) Solventes y reactivos

- Solvente de desarrollo del cromatograma y de saturación de la cuba:

n- butanol saturado con agua

- Solución de revelado : nitrato de plata amoniacal

a) Solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ : 50 g. de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  en 450 ml.

de agua destilada. Guardar en frasco color caramelo

b) Solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 175 ml. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. (d<sub>20</sub> 0,90

disuelto en 350 ml de agua destilada.

En el momento de su aplicación se utiliza la mezcla de ambas soluciones, en volúmenes iguales.

- Solvente de la muestra: metanol puro.

#### C) Procedimiento

Se basa en la técnica indicada por SMULLIN, HARTMAN Y STETLER (9)



Se utiliza cromatografía descendente en papel y en ambiente saturado, con no menos de 24 horas de anterioridad, con el solvente de desarrollo contenido en una caja de Petri colocada en el fondo de la cámara. Antes de la aplicación de las manchas, la tira se mantiene por media hora en el ambiente del solvente, siendo el ancho de la misma de 8 cm. y dentado el borde sumergido en el solvente, para asegurar uniforme corrimiento del mismo.

Por medio de una micropipeta, se aplican, a 10 cm. del borde dentado las soluciones de las muestras a ensayar; separándolas 2 cm. entre sí y colocándolas a 2,5 cm del borde lateral.

Se dejan secar las manchas luego, colocándo después la tira de papel, en la cámara a fin de saturarla, para sumergir recién al cabo de media hora el borde dentado de la misma en la cubeta que contiene butanol saturado con agua. Se deja correr 16 horas a la temperatura de la habitación. Completado el desarrollo se retira el cromatograma y seca con abundante ventilación.

Se revela pulverizando en forma pareja con reactivo de nitrato de plata amoniacal por medio de un pulverizador de vidrio. La tira así pulverizada se seca por calentamiento en estufa a 100 °C durante 10 minutos. Las zonas correspondientes a los polioles aparecen como manchas negras sobre fondo ligeramente pardo. En todos los casos, las cantidades de muestras a depositar están comprendidas entre los límites recomendados por los autores ( 0,5 - 1,0 mg)

2) Ensayos previos con soluciones tipo de polioles.-

Los primeros ensayos se realizan con soluciones de polioles puros y con la solución resultante de la mezcla en partes iguales de estas soluciones tipo.

Como solvente de las muestras se usa metanol adicionado de pequeñas cantidades de agua destilada, si ésta es necesaria para facilitar su solución.

Se prepara una solución tal que por aplicación de 6 microlitros de la misma se deposite 0,5 mg. de producto a cromatografiar.

Los valores de los RF obtenidos figuran en el cuadro I.

Cuadro I - Cromatografía de los productos individuales y de la mezcla.

Poliol puro	RF(hallado)	Mezcla de polioles	RF(hallado)	RF(según Lederer)
Metanol	0,29	glicocol	0,30	0,30
etilén-glicol	0,48	etilén-glicol	0,49	0,51
1-2 propilén glicol	0,64	1-2 propilén glicol	0,64	-
Manitol	0,01	-	-	0,05
Sorbitol	0,02	-	-	0,06

De la observación de los valores del cuadro I, se deduce que la resolución



Cromatograma de polioles puros:

	RF
Glicerol	0,29
etilén glicol	0,48
1,2 propilén glicol	0,64

Cromatograma de mezcla de polioles:

	RF
Glicerol	0,30
Etilén glicol	0,49
1,2 propilén glicol	0,64

de la mezcla de polioles ( glicerol, etilén glicol y 1-2 propilén glicol) es satisfactoria.

Se observe también la buena concordancia entre los valores de RF hallados experimentalmente y los tabulados por Lederer (II) para los tres primeros polioles, ya que los correspondientes a manitol y sorbitol están fuera de la tolerancia (  $\pm 0,02$  ) (12) ( estos últimos no se ensayaron formando parte de la mezcla ). Se efectuaron varias cromatografías para determinar la reproducibilidad de los RF , que también se halla satisfactoria.

En el revelado del cromatograma las manchas correspondientes al etilén glicol y 1-2 propilén glicol aparecen menos intensas que la del glicerol para la misma concentración de los productos en examen.

### 3) - Ensayos previos con soluciones tipo de polioles conteniendo $C_{12}Sn_{2}H_{20}$

A fin de investigar si la presencia de  $C_{12}Sn_{2}$ , en frío , no modifica los valores de los RF anteriormente señalados, se corren nuevos cromatogramas con soluciones de los mismos polioles puros adicionados de  $C_{12}Sn_{2}H_{20}$  en la proporción indicada para el procedimiento de tratamiento térmico de la glicerina.

En una tira de papel se depositan manchas separadas de las soluciones tipo adicionadas de  $C_{12}Sn_{2}H_{20}$  y de la mezcla en partes iguales de dichas soluciones.

Los resultados transcritos en el cuadro II, demuestran que prácticamente no hay alteración en los valores de los RF medidos.

Cuadro II - Cromatografía de polioles y de su mezcla, adicionada de

Cl<sub>2</sub>Sn. 2 H<sub>2</sub>O

Poliol + Cl <sub>2</sub> Sn. 2H <sub>2</sub> O		Mezcla de polioles + Cl <sub>2</sub> Sn. 2H <sub>2</sub> O	R <sub>F</sub>
Glicerol	0,31	glicerol	0,32
etilén-glicol	0,51	etilén-glicol	0,50
1-2 propilén glicol	0,65	1-2 propilén glicol	0,64

4) - Ensayo sobre glicerina calentada a 200 °C, sin catalizador (Cl<sub>2</sub>Sn)

Se examinan cromatográficamente las manchas o líneas a la tira de papel, que contienen diferente cantidad del producto ( 0,5 y 1,0 mg.) a las que llamamos mancha diluida (D) y mancha concentrada (C), respectivamente.


El desarrollo y revelado se efectúa según técnica ya señalada, obteniéndose en estos casos una única mancha, cuyo R<sub>F</sub> ( 0,29) corresponde al de la glicerina.

5) Ensayos previos sobre glicerina calentada en presencia de catalizador

(Cl<sub>2</sub>Sn. 2H<sub>2</sub>O)

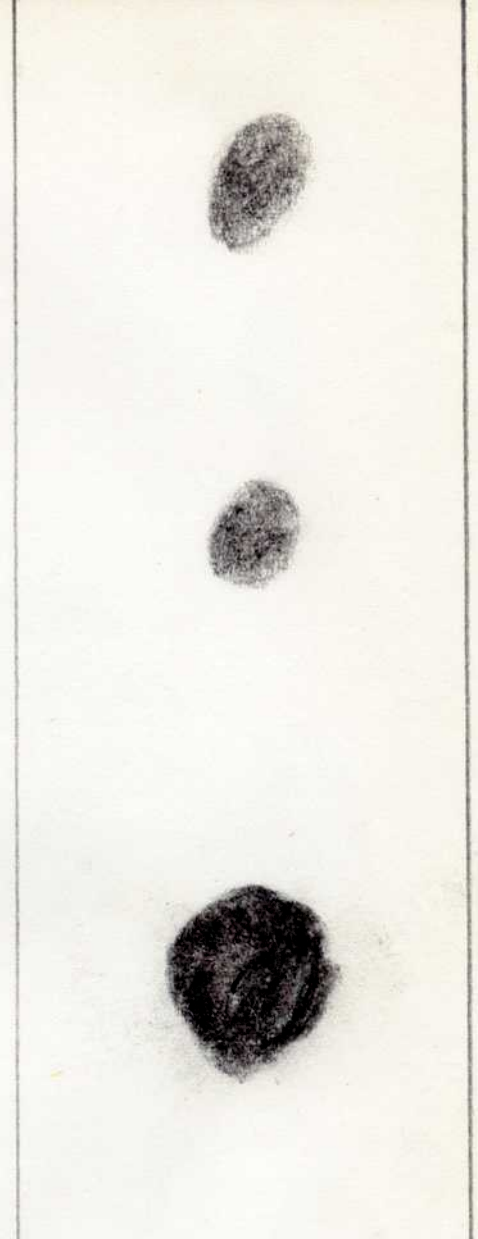
a) Procedimiento

13 g. de glicerina adicionada de 0,111 g. de Cl<sub>2</sub>Sn. 2H<sub>2</sub>O, se calientan en tubo de ensayo ancho y de paredes resistentes, a 100°C en baño de aceite, durante 25 horas. A diferentes intervalos de tiempo se separan muestras, las que puestas en solución metanólica con una concentración



Cromatograma de polioles puros adicio-  
nados de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

	RF
Glicerina	0,31
Etilén glicol	0,51
1,2 propilén glicol	0,65



Cromatograma de mezcla  
de polioles adicionada  
de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

	RF
Glicerina	0,32
Etilén glicol	0,50
1,2 propilén glicol	0,64

de 0,5 mg. en 6  $\mu$  l. calculada como glicerol, se resuelven cromatográficamente.

Correspondiendo a cada toma de muestra, se depositan dos manchas, una diluida (D) y otra concentrada (C) obtenidas de la aplicación de 6  $\mu$  l. y 12  $\mu$  l. en forma de gotas sucesivas con secado previo.

El cuadro III indica los valores de RF hallados para las muestras examinadas, así como los tiempos de calentamiento de las mismas.

Cuadro III - Cromatografía de muestras extraídas a diferentes períodos de calentamiento de glicerol adicionado de Cl<sub>2</sub>Sn. 2H<sub>2</sub>O

Tiempo de calentamiento (horas)	RF(D)	RF(C)
3	0,34 0,54	0,32 0,52
10	0,22 0,30 0,50	0,23 0,30 0,51
20	0,09 0,31 0,16 0,39 0,24 0,50	0,10 0,29 0,16 0,39 0,22 0,48
25	0,16 0,31 0,24 0,51	0,16 0,30 0,24 0,51

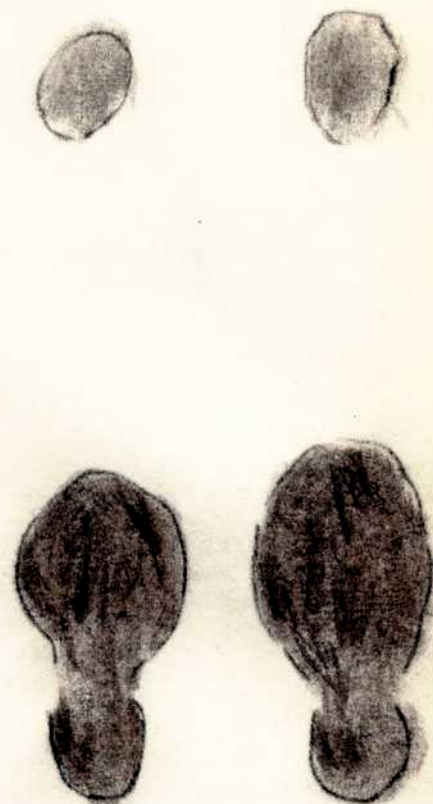
b) - Se realiza la misma experiencia sobre 10 g. de glicerol en presencia de 0,085 g. de Cl<sub>2</sub>Sn. 2H<sub>2</sub>O con el fin de operar a 200 ° C y observar sus resultados, los que aparecen resumidos en el cuadro IV.



Cromatograma de glicerina  
adicionada de  $C_{12}Sn \cdot 2H_2O$  con  
calentamiento de 3Horas a

180°C:

RF:	
(D)	(C)
0,34	0,32
0,54	0,52



Cromatograma de glicerina  
adicionada de  $Si_{12}Sn \cdot 2H_2O$  con  
calentamiento de 10 horas a

180°C

RF:	
(D)	(C)
0,22	0,23
0,30	0,30
0,50	0,51





Cromatograma de glicerina adici-  
onada de  $C_{12}Sn \cdot 2H_2O$  con ca-  
lentamiento de  $180^{\circ}C$ ; 20 h.

RF	
(D)	(C)
0,16	0,16
0,24	0,22
0,31	0,29
0,39	0,39
0,50	0,48
0,09	0,10



Cromatograma de glicerina adici-  
onada de  $C_{12}Sn \cdot 2H_2O$  con calen-  
tamiento de 25 horas a  $180^{\circ}C$ :

RF	
(D)	(C)
0,16	0,16
0,24	0,24
0,31	0,30
0,51	0,51

Cuadro IV.- Cromatografía de muestras extraídas a diferentes períodos de calentamiento, de glicerol adicionado de  $Cl_2Sn.2H_2O$

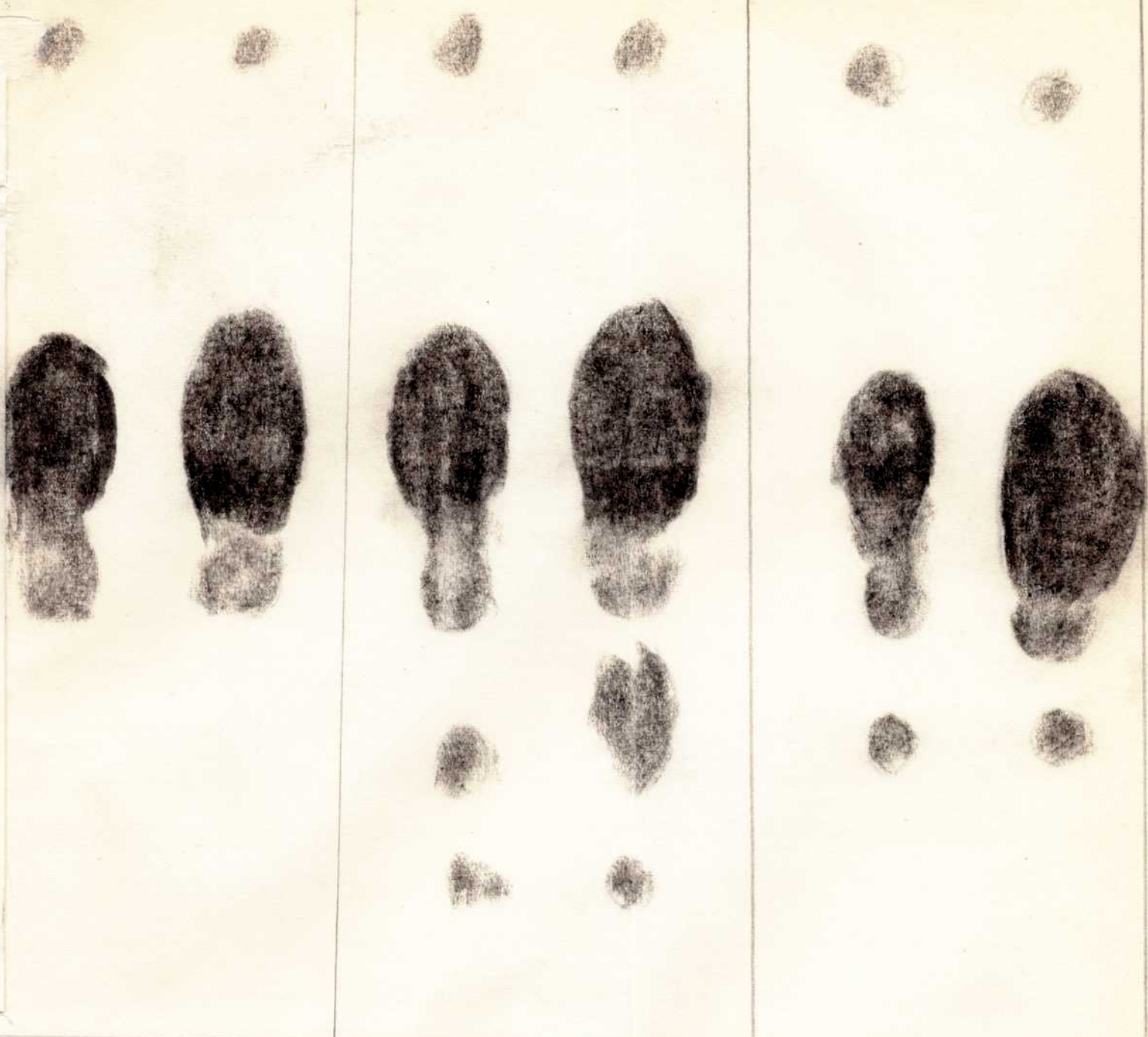
Tiempo de calentamiento (horas)	RF (D)	RF (C)
10	0,21 0,29 0,49	0,20 0,27 0,48
20	0,14 0,22 0,29 0,49	0,14 0,22 0,28 0,48
25	0,14 0,22 0,30 0,49	0,16 0,22 0,29 0,48

En este nuevo ensayo, la mancha correspondiente a RF 0,39 de la experiencia anterior ( 20 horas ) no aparece nítida en el revelado.

c) - Nuevo ensayo sobre glicerina adicionada de catalizador, con ulterior fraccionamiento por destilación del producto resultante.

Procedimiento : Alrededor de 41 g. de glicerol y 0,348 g. de  $Cl_2Sn.2H_2O$  contenidos en tubo abierto, se calientan en baño de aceite durante 20 horas a 200° C.

El fraccionamiento del material así obtenido, se efectúa por destilación a presión reducida ( 0,5 - 1,0 mm Hg ) , en un equipo pequeño de destilación.



Cromatografía de muestras extraídas a diferentes períodos de calentamiento a 200 °C de una mezcla de glicerol y  $Cl_2Sn \cdot 2H_2O$

a 10 horas

a 20 horas

a 25 horas

RF	
(D)	(C)
0,21	0,20
0,29	0,27
0,49	0,48

RF	
(D)	(C)
0,22	0,22
0,29	0,28
0,49	0,48
0,14	0,14

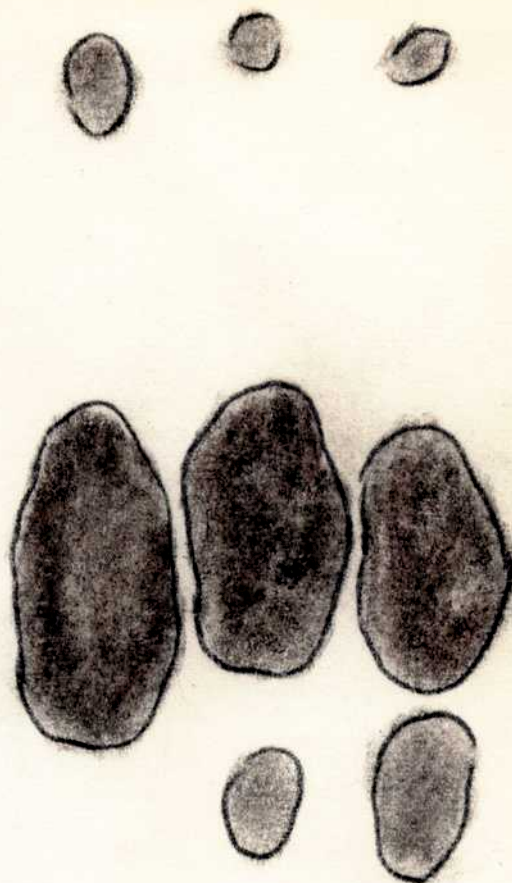
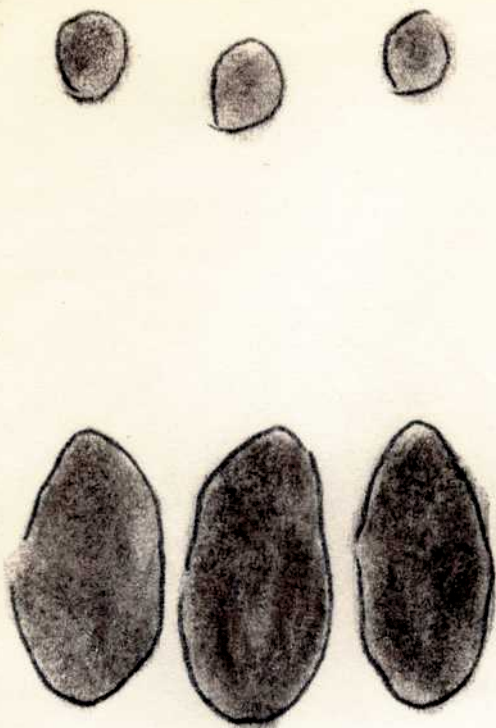
RF	
(D)	(C)
0,22	0,22
0,30	0,29
0,49	0,48
0,14	0,16

Se recogen 4 fracciones, y por extracción con metanol, se separa el residuo remanente, cuyo peso se determina una vez recuperado el alcohol por destilación y calentamiento a 100°C en estufa de vacío a constancia de peso.

Se ensayan cromatográficamente ( con aplicación de dos manchas para cada caso ), con los resultados que ilustra el cuadro siguiente.

Cuadro V- Fraccionamiento del material resultante del calentamiento de glicerol con Cl<sub>2</sub>Sn. 2H<sub>2</sub>O y valores de RF obtenidos en los ensayos cromatográficos.

<u>Fracción</u> Nº	<u>Peso fracc.</u> (g.)	<u>T. de ebul.</u> (1,0mm <sub>Hg.</sub> )°C	<u>RF (D)</u>	<u>RF (C)</u>
1	1,54	128 - 135	0,30 0,49	0,29 0,48
2	5,79	135 - 137	0,30 0,50	0,19 0,29 0,47
3	10,66	137 - 137	0,20 0,31 0,49	0,20 0,29 0,49
4	0,74	137 - ↓	0,22 0,30 0,49 (muy débil)	0,22 0,30 0,49 (débil)
Residuo	11,47	-	0,06 0,13 0,23 0,30	0,07 0,13 0,23 0,30



Cromatogramas del material resultante de calentar a 200 °C , glicerina  
 adicionada de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , luego de someterlo a destilación fraccionada

Fracción N° 1

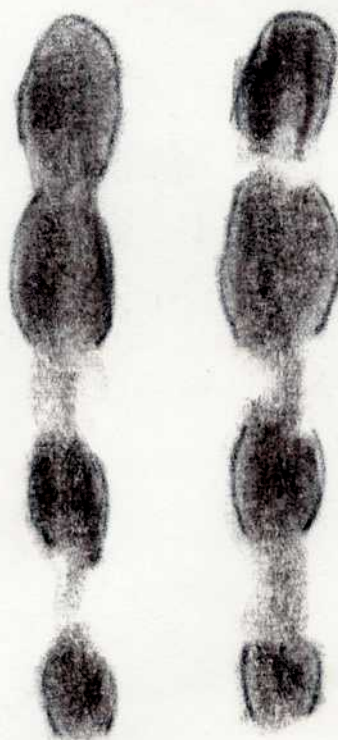
RF (D)	RF (C)
0,30	0,29
0,49	0,48

Fracción N° 2

RF (D)	RF (C)
0,30	0,19
0,50	0,29
	0,47

Fracción N° 3

RF (D)	RF (C)
0,20	0,20
0,31	0,29
0,49	0,49



Cromatogramas del material resultante de calentar a 200 ° C, glicerina  
 adicionada de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , luego de someterlo a destilación fraccionada:

Fracción N° 4

RF

(D)	(C)
0,22	0,22
0,30	0,30
0,49	0,49

Residuo

RF

(D)	(C)
0,06	0,07
0,13	0,13
0,23	0,23
0,30	0,30

6)- Ensayos en escala mayor sobre glicerina calentada a 200 ° C en presencia de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Aparato y procedimiento

Se utiliza un balón de 1 litro de capacidad, de boca amplia que permite introducir el vástago de un agitador destinado a homogeneizar el producto durante todo el tiempo que dure la experiencia, un termómetro para el control de la temperatura en la glicerina (200° - 2°C) y la salida de los vapores desprendidos durante el ensayo. El equipo se calienta en baño de aceite, el que a su vez está provisto de termómetro.

En el balón se colocan 454 g. de glicerina y 3,85 g. de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y se calienta a 200 ° C durante 15 horas , con constante agitación. Al cabo de ese tiempo y una vez frío, se obtiene el peso del producto final ( 127,5g.) que designamos como producto I.

Este producto sirve de material de partida para una serie de ensayos y determinaciones que se detallan a continuación:

Producto (I)

a) Índice de hidroxilo ; determinado según "Métodos unificados para el análisis de las materias grasas" (13)

5 determinaciones dan un valor promedio de 1555.

b) Examen cromatográfico

Dos manchas de distinta concentración dan los siguientes valores de

	RF	
(D)		(C)
0,24 ; 0,33		0,14 ; 0,23 ; 0,31

C) Destilación fraccionada : 94,0 g. se destilan a presión reducida (0,5 - 1,0 mm<sub>Hg</sub>) se obtienen 6 fracciones y un residuo

Fracción Nº	Peso fracción (g.)	T. de ebullición(°C) (a 0,5-1,0 mm.Hg)
1	3,69	134 - 138
2	6,90	138 - 142
3	7,81	142 - 151
4	10,11	151 - 155
5	28,00	155 - 157
6	15,80	157 -
Residuo	21,50	
Total	93,81	

El residuo de esta destilación se designa como producto (II)

El examen cromatográfico de la última fracción (fracción 6) de la destilación anterior, revela la presencia de dos manchas con RF 0,23 y 0,31 respectivamente.



Producto (II)

- a) Sobre este producto se determina el índice de hidroxilo, valor promedio resultante de dos determinaciones : 965.
- b) Examen cromatográfico: da manchas de RF 0,23 y 0,31.
- c) Se determina el peso molecular medio por el método de Rast. Los valores hallados para 6 determinaciones oscilan entre 300 y 380.
- d) Sobre 1 g. se efectúan una determinación de cenizas nítricas, obteniéndose un valor de 6,9 % como SnO<sub>2</sub>.
- e) De su análisis centesimal se obtiene: C% = 45,3 e H% = 7,6  
(Calculado sobre el producto II libre de materia mineral : C% = 49,6  
H% = 8,7)
- f) Se ensaya un fraccionamiento con mezcla de solventes:  
17,6 g. de (II) se tratan con 250 ml. de mezcla de etanol 70°-éter etílico en volúmenes iguales. Se separa un producto insoluble por centrifugación que se lava con la misma mezcla de solventes; después de eliminar a fondo estos últimos, se obtiene una fracción insoluble de 1,34 g. y una fracción soluble de 16,26 g. ( producto III)  
(obtenido previa destilación del solvente y calentamiento a constancia de peso en estufa de vacío a 100 °C y a 5,0 mm<sub>Hg.</sub>)  
El insoluble en alcohol 70°-éter rinde 77,8 % de cenizas nítricas.

Producto III

- a) Sobre este producto se determina el índice de hidroxilo, obteniéndose como valor promedio de dos determinaciones 1085.

- b) Un cromatograma de este producto , conducido sobre dos manchas depositadas con diferente cantidad de producto a ensayar, permite determinar los RF de las manchas reveladas ( 0,03 ; 0,16 y 0,26)
- c) Por análisis se encuentra C% = 45,4 e H% = 7,7
- d) Las cenizas nítricas representan 0,6 % ( como SnO<sub>2</sub>)
- e) Se fracciona por destilación a presión reducida ( 0,5 - 1,0 mm<sub>Hg</sub>. )  
recogiéndose dos fracciones y un residuo:

Cuadro VII

Fracción Nº	Peso (g.)	T. de ebul. (°C) (0,5 - 1,0 mm <sub>Hg</sub> )
1	1,45	177 - 186
2	2,45	210 - 214
Residuo	1,90	

Designamos a las fracciones 1 y 2 como productos (IV) y (V) respectivamente y al residuo como producto (VI)

Producto (IV)

- a) Se determina su índice de hidroxilo . Se obtiene el valor promedio de dos determinaciones 1263.
- b) Se corre un cromatograma sobre manchas de diferente concentración del producto. El revelado permite medir los siguientes RF : 0,26 ; y 0,32 en ambos casos.

Producto (V)

- a) El índice de hidroxilo da un valor de 1286, como promedio de dos determinaciones.
- b) En el examen cromatográfico aparecen manchas con RF de valores 0,25 y (

Producto (VI)

- a) El producto rinde 3,13 % de cenizas nítricas ( como SnO<sub>2</sub>)
- b) Su índice de hidroxilo, promedio de dos determinaciones es de 643
- c) El examen cromatográfico de manchas cuyos RF son 0,19 y 0,26.

Los datos de las experiencias sobre los distintos productos, aparecen ordenados en el cuadro de la página 31 con el propósito de dar una idea de conjunto.

7) Nuevo ensayo en escala mayor sobre glicerina calentada a 200 °C en presencia de Cl<sub>2</sub>Sn. 2H<sub>2</sub>O

Con el mismo equipo y procedimiento de la experiencia anterior, se opera separadamente sobre dos porciones de glicerina ( 413,7 g. y 402,5 g) en presencia de Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O ( 3,52 y 3,42 g respectivamente) por calentamiento a 200 °C durante 20 horas.

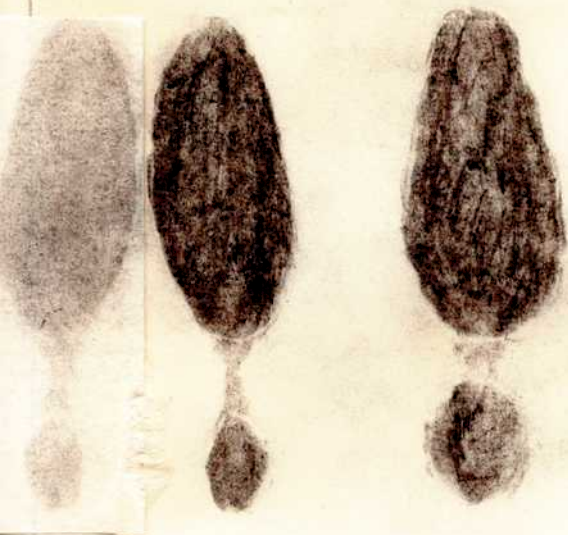
Los productos resultantes obtenidos ( 49,2 g. y 34,1 g.) respectivamente) se reúnen y homogeneizan. Sobre el total ( 83,3 g) se practica el fraccionamiento por mezcla de solventes ( 1100 ml. de una mezcla en volúmenes iguales de etanol 70° - éter ) Se deja en reposo 24 horas y separa por centrifugación. Se obtiene una fracción soluble, que una vez eliminado el solvente, rinde 79 g. ( producto I) y una fracción insoluble de 5,02 g.

Producto I

- a) Se destila fraccionadamente el total a presión reducida (1,0 - 2,0 mm<sub>Hg</sub>). Se separan 4 fracciones y un residuo ( ver cuadro IX)

Producto	Indice hidroxilo mg.KOH/3.	RF	Peso molcc. medio	Cenizas (SnO2)	Composición centesimal	Compl cent. sobre sust. libre de mg mineral
(I)	1555	0,24 0,33				
(II)	965	0,23 0,31	300-330	6,9	C% = 45,3 H% = 7,6	C% = 49,6 H% = 8,7
(III)	1085	0,03 0,16 0,26		0,6	C% = 45,4 H% = 7,7	...: ...: ...: ...: ...:
(IV)	1263	0,26 0,32				
(V)	1286	0,25 0,32				
(VI)	643	0,19 0,26		3,13		

**Cuadro VIII** - Conjunto de valores experimentales correspondientes a los distintos productos obtenidos en el ensayo realizado sobre glicerina adicionada de Cl2Sn.2H2O, en escala mayor



Cromatogramas de los productos:

(I)  
RF  
0,24  
0,33

(II)  
RF  
0,23  
0,31



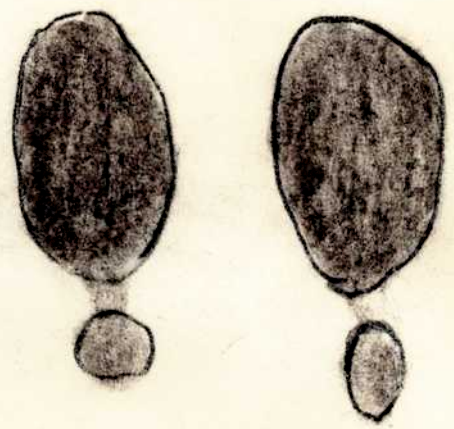
Cromatograma de los productos

(III)

RF  
0,03  
0,16  
0,26

(IV)

RF  
0,26  
0,32



Cromatograma de los productos:

(V)  
RF  
0,25  
0,32

(VI)  
RF  
0,19  
0,26

Cuadro IX

Fracción Nº	Peso (G)	T. de ebullición (°C) (a 1,0-2,0 mm <sub>Hg</sub> )
1	3,67	127 - 143
2	8,04	143 - 150
3	6,18	150 - 178
4	20,60	178 - 190
Residuo	40,00	
Total		

Designaremos a la fracción 4 como producto (II)

Producto (II)

- a) Se determina su índice de hidroxilo obteniendo un valor promedio de dos determinaciones de 1010.
- b) El cromatograma de este producto revela la presencia de tres manchas con los siguientes valores de RF:( de acuerdo a la aplicación de dos manchas con diferente cantidad de producto): 0,24 ; 0,31 y 0,47.)
- c) En el ensayo de cenizas nítricas, solo se obtienen vestigios.
- d) El peso molecular medio de esta sustancia, se determina por crioscopia usando solventes diferentes ( mentol y butanol terciario ). Los valores hallados son concordantes : 300,7 ( con butanol terciario) y



298,5 ( con mentol).

Cuadro X

Solvente	Constante crioscópica	Peso de solv. (g)	Peso de sust. (g)	$\Delta T$ (°C)	PM	PM <sub>m</sub>
Butanol terciario	12.800	24,3026	0,1770	0,310	300,7	299,6
Mentol	12.400	22,5920	0,2381	0,438	298,5	

e) Se mide la oxidabilidad del producto por duplicado con ácido periódico siguiendo las indicaciones de la técnica señalada por POHLE Y MEHLENBACHER . Ambos resultados, expresados en moles de ácido periódico por mol medio de producto (peso molecular medio 300 ), son del orden de 1,5 (valores encontrados 1,50 y 1,45 ).

F. O. Y. B. A.  
CONCLUSIONES

- 1) Se presenta un estudio vinculado, a los procesos de esterificación de ácidos grasos con glicerina en presencia de cloruro estannoso como catalizador. La finalidad es la de contribuir a la demostración de la existencia de productos de polimerización del tipo éter -óxido cuando se opera a 200 °C y en presencia de un exceso de glicerina.
- 2) Operando en ausencia de ácidos grasos y por simple calentamiento a 200°C de glicerina adicionada de cloruro estannoso en proporciones establecidas, se ha podido probar la ocurrencia de un proceso de polimerización de la glicerina con formación de polímeros fundamentalmente lineales y del tipo éter -óxido. Por destilación fraccionada del producto de reacción se aisló una fracción que examinada cromatográficamente y a través de la determinación de los índices de Hidroxilo y de los pesos moleculares medios, mostró ser un polímero principalmente lineal como pudo probarse por oxidación con ácido periódico. El peso molecular medio determinado para esta fracción es de 300.
- 3) Cuando la glicerina se somete a un proceso análogo en ausencia de catalizador no se observa la presencia de tales polímeros.
- 4) Se concluye que sobre la base de los resultados logrados en estas experiencias, pueden interpretarse las anomalías halladas por HEBER (1) y por BLANCO (2; 3) en el examen de composición de manegli-  
cáridos técnicos.

BIBLIOGRAFIA:

- 1).-HEBER G.-"Sobre la composición de los monoesteratos de glicerilo comerciales. Ensayos de enriquecimiento de monoglicéridos"  
-Tesis- Fac. Ciencias Exactas y Nat. - Buenos Aires - 1955-
- 2).-BLANCO M.-"Acerca de la transesterificación entre monoglicéridos y metanol durante la formación de compuestos de inclusión con urea".- Tesis -Fac. Ciencias Exactas y Nat.-Bs.Aires-1957-
- 3).-BLANCO M.-Anales de la Dirección Nacional de Química-21- 5 - 1958-
- 4).-PEUGE R.O., FRASER E.A. y BAILEY A.E.-Oil & Soap - 22 - 202- 1945-
- 5).-AYLEWARD F. Y WOOD P.- Chemistry & Industry -(London)-46- 1474- 1955-
- 6).-ROSZTEIN DE CYMBRYNG F.- (Comunicación privada)
- 7).-PEUGE R.O Y BAILEY A.E.-Oil & Soap- 23 - 26 -1946-
- 8).-ROSS J. , BELL A.C., ARROWSMITH C.J. Y GEBHART A.I.-Oil & Soap -  
23 , 257, (1946)
- 9).-SMULLIN CH., HARTMANN L. Y STETZLER R.S.- J.Am.Oil Chem. Soc. -35  
179 - (1958)
- 10).-POHLE M.D.Y MEHLENBACHER V.CI- J. Am. Oil Chem. Soc. -27- 54 (1950)
- 11).-LEDERER R. Y LEDERER M. - Chromatography -London-(Elsevier Publishing  
Company) -1955- pag. 108-
- 12).-LEDERER R. Y LEDERER M.- Chromatography- London- 1955- pag. 89-
- 13).-L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée - Méthodes Unifiées  
pour l'analyse des matières grasses - 4° édition-  
-1954 - pag. 56.

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*