

Tesis de Posgrado

Nuevo método del dosaje de anhídrido acético

Landó, Elso D.

1942

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. 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:

Landó, Elso D.. (1942). Nuevo método del dosaje de anhídrido acético. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0303_Lando.pdf

Cita tipo Chicago:

Landó, Elso D.. "Nuevo método del dosaje de anhídrido acético". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0303_Lando.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL PARAGUAY

de

INGENIERIA

AGRICOLA

TRABAJO presentada por:

tesis: 303

ej. 2

ALDO D. LARRO

y apadrinada por el Sr.

Venancio Denlofer.

Vaya mi sincero reconocimiento
al Dr. LADISLAO KSTI, por sus
sugestiones y constante conse-
jo en el curso de la realización
de este trabajo.-

-o-o-o-

NUEVO PROCEDIMIENTO PARA EL DOSAJE

DE ANHIDRIDO ACÉTICO. O. F. N. B. A.

El anhídrido acético es una de las más importantes materias primas de la moderna industria química orgánica.- Es fabricado en cantidades elevadísimas; su producción sobrepasa ya a la del ácido acético glacial: en 1939 se fabricaron en E.U.U. 181.000.000 de libras de anhídrido contra 120.000.000 de ácido.-

La mayor parte de la producción de anhídrido se destina a la fabricación de acetyl celulosa, con la cual se obtienen: rayón, plásticos, barnices, hojas transparentes, etc.- Cantidades importantes son consumidas por las industrias de los colorantes, de los medicinales sintéticos (aspirina, fenacetina, etc.) y de los productos aromáticos (acetato de linalilo, terpenilo, etc.).-

En consideración de la elevada importancia industrial del anhídrido acético, sería deseable poder disponer de un método rápido y exacto para su determinación cuantitativa.- No creemos pecar de exagerados al afirmar que tal método no ha sido todavía hallado.- El número extraordinario de procedimientos propuestos para el dosaje del anhídrido acético constituye un fuerte argumento en favor de nuestra aserción.-

Sería ajeno a la naturaleza de éste trabajo el pasar una reseña completa y detallada sobre todos estos procedimientos analíticos, sin embargo consideramos interesante agrupar en forma sintética los más conocidos; la diversidad de sus fundamentos químico-físicos, y a veces su excesiva complejidad no deja de llamar la atención:

1a) Hidrólisis del anhídrido mediante agua o álcali en exceso y

determinación del ácido acético formado.- El contenido de anhídrido se manifiesta por un título de ácido superior al 100 %, ya que 102 de anhídrido dan 120 de ácido.- (1)

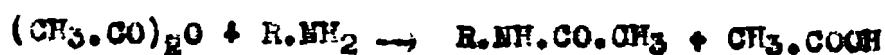
29) Hidrólisis del anhídrido con una cantidad exactamente medida de agua y dosaje de su exceso, lo que puede efectuarse:

a) Directamente, mediante el reactivo de Karl Fischer (2)

b) Determinando el título de ácido acético formado, con el método del punto de congelación. (3)

39) Determinación calorimétrica del calor de reacción entre anhídrido y agua.- (4)

49) Reacción con aminas aromáticas de acuerdo a:



El contenido de anhídrido puede luego determinarse:

a) Por medición calorimétrica del calor de reacción (5)(6)

b) Por dosaje del ácido acético formado. (7) (8) (9)

c) Por dosaje del exceso de amina libre. (10)(11)(12)(13)

59) Reacción entre ácido oxálico y anhídrido, de acuerdo a:

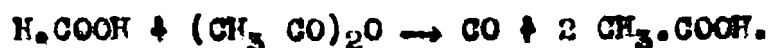


Se puede determinar:

a) La cantidad de gas (CO + CO₂) formado. (14)

b) El exceso de ácido oxálico, titulando con permanganato. (15)

69) Reacción entre ácido fórmico y anhídrido. (16)



Se mide la velocidad de reacción, catalizada por estricnina.-

La mayor parte de éstos métodos analíticos fueron elaborados para determinar el título del anhídrido acético comercial

(92 - 98 %) y pueden ser empleados solo cuando la única impureza que acompaña al anhídrido sea el ácido acético.- Ahora bien, en numerosos casos de la investigación científica é industrial, como también en los controles de la fabricación del anhídrido acético mismo, éste puede presentarse acompañado por otros cuerpos químicos como por ejemplo: hidrocarburos, ésteres, alcoholes, aldehidos, etc.- Aun que pueda parecer paradójal, es de suma importancia industrial poder determinar el anhídrido en presencia de agua !.- En efecto, algunos de los más importantes procedimientos de fabricación del anhídrido acético, obtienen en una primera fase de la reacción una mezcla de anhídrido y agua; la eliminación rápida y completa de ésta última constituye justamente la parte más delicada del procedimiento de fabricación. (17)

En estas mezclas ninguno de los citados métodos analíticos sirve con excepción de los 4º p y 4º g.- En presencia de aldehidos tampoco es posible utilizar éstos, ya que las aminas reaccionarían con los aldehidos.-

El método 4º p, es calificado de inexacto (18), el 4º g exige reactivos costosos y es delicado y largo.-

En estas condiciones no debe extrañar si para satisfacer una necesidad surgida en el curso de investigaciones tecnológicas, resolvimos buscar algún nuevo procedimiento rápido y suficientemente exacto, para determinar el contenido de anhídrido en mezclas, tal como se presentan en la práctica industrial.-

De estas búsquedas surgió el método analítico que a continuación se describe y cuya aplicación en el caso de mez-

clas de anhídrido acético y ácido acético en presencia o ausencia de disolventes constituye el presente trabajo.-

El nuevo procedimiento presenta diversas ventajas sobre los actualmente en uso.-La determinación es muy rápida, no requiere reactivos raros, ni cuidados especiales (como p.e. la necesidad de trabajar con hielo en el de la U.S.P. XI) y es de aplicación más general, ya que es tolerada la presencia de las más variadas sustancias orgánicas e inorgánicas.- Se presta eminentemente para determinaciones en serie y exige un instrumental muy modesto.- Toda la operación se reduce a dos pesadas (ó medidas con pipeta) y a dos titulaciones potenciométricas.-

Fundamento químico del nuevo método.-

Lumière y Barbier (19) observaron que la titulación de anhídrido acético con álcali acuoso, en presencia de alcohol daba cifras inferiores a las esperadas, constatando que la anomalía era debida a la formación de acetato de etilo.- J.F.M. Caudri (20), realizó un estudio muy prolijo de las condiciones de reacción entre soluciones de álcali y anhídrido acético, precisando que las anomalías observadas por Lumière y Barbier se deben a los siguientes motivos: En solución acuosa, el anhídrido acético reacciona cuantitativamente con el álcali de acuerdo a:



En presencia de alcohol (etílico o metílico) aparece otra reacción paralela:



El álcali neutraliza solo una mitad del ácido derivado de la hidrólisis del anhídrido, la otra reacciona con el alcohol formando acetato de etilo (o metilo).-

La reacción II se vuelve cuantitativa si se elimina com-

pletamente la acción del agua trabajando en medio anhidro:



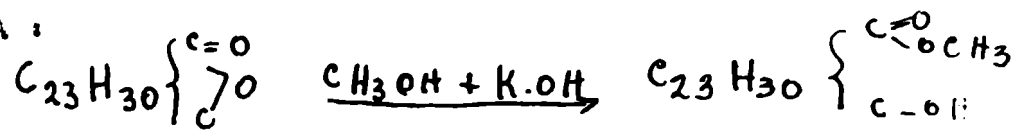
Hemos considerado que de poder encontrar condiciones experimentales favorables, tendríamos a disposición un método de dosaje del anhídrido acético, sencillo y rápido, basado sobre la reacción estudiada por Caudri.- En efecto, realizando dos titulaciones, una en solución acuosa de acuerdo a la reacción I y otra, en solución alcohólica (absoluto) de acuerdo a la III, tendríamos la posibilidad de calcular el contenido de anhídrido aún en presencia de ácido acético y / ó de disolventes.- La primer titulación daña la medida de ácido acético libre originariamente presente, más el ácido puesto en libertad por hidrólisis del anhídrido.- La segunda titulación indicará el ácido libre originario y la mitad del ácido que deriva del anhídrido, ya que la otra mitad se ha transformado en acetato de etilo.- El contenido de anhídrido se deduce mediante un simple cálculo, de los datos obtenidos en las dos titulaciones.-

La acetilación, mediante anhídrido acético, de hidróxidos fenólicos y alcohólicos, transformados en fenolatos o alquilatos de sodio, constituyen un método usual de la química sintética preparativa.- Sin embargo, esta reacción se efectúa generalmente con un exceso de anhídrido y no ha sido aplicada, por lo que sabemos, con fines analíticos.-

Conviene destacar que la reacción entre anhídrido acético y álcalis alcohólicos (R. II y III), no es función del elevado poder reactivo del etilato de sodio.- La presencia de agua no inhibe la reacción; crea únicamente un ambiente propicio para el desarrollo paralelo de la reacción I.- La acetilación de los alcoholes metílico y etílico en presencia de un fuerte exceso de agua,

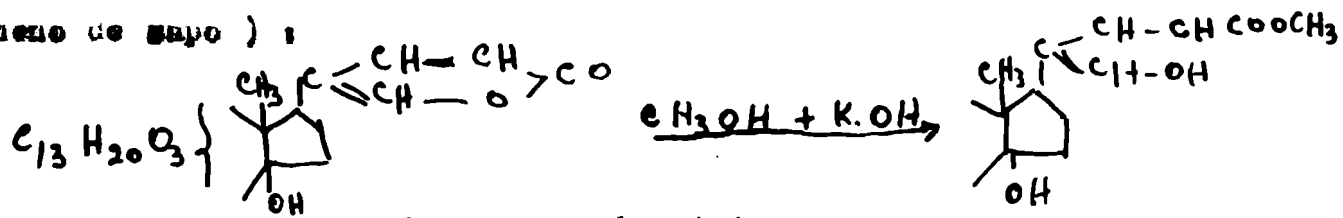
cuanado no puede ya hablarse de la existencia de alquilatos alcalinos, se realiza todavia con buen rendimiento; en caso del alcohol etílico al 50 % se da aproximadamente 50 %, lo que indicaría que las dos reacciones (I y II) se desarrollan paralelamente de acuerdo a una probabilidad dinámica.- En caso del alcohol metílico aún en soluciones fuertemente diluidas, existe una marcada preferencia para la reacción II (Ver Cauari (20)).- Esta acción catalítica de los álcalis en la esterificación de alcoholes mediante anhídrido acético aparece casi paradójal; En todo caso nos encontramos frente a un fenómeno químico poco conocido, que merece un estudio más detenido.-

Una reacción parásita ha sido observada por Stoll y colaboradores (21) en la alcoholisis en presencia de K.OH, de la Esilaridina A :



Se trata de una lactona que se transforma en éster metílico bajo la acción de potasa metilalcohólica.-

Vieland y colaboradores (22) han hecho uso de la misma reacción en la investigación de la estructura de la bufotenina (veneno de sapo) :



Parte experimental

Método de control

Para controlar los resultados obtenidos, hemos efectuado, en todas las muestras dosajes paralelos, de acuerdo a los siguientes procedimientos:

1) Método acidimétrico directo

Se pesan exactamente 2 ml. de la muestra en un erlenmeyer con tapa esmerilada de 10 ml., se agregan 50 ml. de agua, se tapa y se deja en reposo, por 30 minutos, se añaden 3 gotas de solución de fenolftaleína y se titula con Na.OH Normal acuoso hasta que el color rosado persista por 10 minutos.- Se expresa en ácido acético.- Para el cálculo se toma como base que cada % de ácido acético en contrado arriba de 100 corresponde a 5.67 % de anhídrido.-

2) Método a la anilina descrito en el Allen's Commercial Organic Analysis, 5a. Edición, Vol. I, pag. 679.-

Se pesan en una botellita provista de cierre 2 ml. de la muestra y se coloca dentro de un erlenmeyer de 300 ml. conteniendo 50 ml. de Na.OH normal y 50 ml. de agua.- Se provoca la abertura del frasco moviendo el erlenmeyer.- La mezcla es dejada en reposo por 30' ó 45 minutos a temperatura ambiente agitando de vez en cuando.- Se titula con ácido normal usando fenolftaleína.- Se calcula el número de ml. de álcali normal requeridos para neutralizar un gramo de muestra.-



Alrededor de 20 ml. de anilina perfectamente seca y recientemente destilada se

coloca en una botella de pesadas y pesados ;
 2 ml. de anhídrido son añadidos gota por gota,
 la anilina es movida ligeramente durante la o-
 peración en prevención de un recalentamiento.-
 Cuando el anhídrido ha sido agregado la botella
 es tapada y se deja hasta que llegue a tempera-
 tura ambiente, luego se pesa para saber cuanto
 anhídrido se ha agregado.- El contenido de la
 botella es colocado en un erlenmeyer de 500 ml.
 con 100 ml. de alcohol neutro al 50 %, seguido
 de un adicional lavado con agua destilada.- La
 solución es titulada con álcali normal.- Se cal-
 cula el nº de ml. de álcali necesarios para neu-
 tralizar el ácido acético en 1 g. de muestra.-



El resultado "A" es la medida del á-
 cido acético presente y del formado por higrólisis.- El resultado "B" es la medida del ácido a-
 cético presente como tal más la mitad del que
 se encuentra en forma de anhídrido.- Restando
 "B" de "A" obtenemos el nº de ml. de álcali nor-
 mal correspondiente a la mitad del anhídrido a-
 cético en 1 g. de muestra.- Se multiplica la di-
 ferencia por 0,10206 y se obtiene el % de anhi-
 drido.-

- 3) Método a la anilina (variante del anterior adoptado por la
 U.S.P. XI y descrito en el libro de J. Rosin: Reagent Chemicals
 and Standards. Van Nostrand Co.- New York 1937 (pag. 12).-

Pesar exactamente 2 ml. de la muestra en un erlenmeyer de 100 ml. con tapa esmerilada y colocarlo en un baño de hielo.- Agregar 5 ml. de anilina, tapar, agitar y dejar en reposo en el baño de hielo durante 30 minutos.- Agregar 50 ml. de agua helada, mezclar bien y titular con álcali normal hasta que el color rojo de la fenolftaleína persista durante 10 minutos.- Pesar otros 2 ml. de la muestra, agregar 50 ml. de agua, dejar 30 minutos y titular de la misma manera.- Calcular en cada titulación los ml. de álcali gastado por gramo de muestra.- La diferencia entre éstos dos valores encontrados, multiplicada por dos representa los ml. de álcali N. correspondiente al anhídrido acético contenido en un gramo de muestra.-

1 ml. de álcali N. = 0.05193 g. de anhídrido.-

4) Método al álcali alcohólico

El procedimiento es idéntico al que se describirá más adelante para el etilato de sodio pero se emplea solución de K.OH en alcohol absoluto.-

5) Método al etilato de sodio en solución alcohólica absoluta (Ver más adelante).-

6) Control de los dos anteriores, por dosaje del acetato de etilo formado (Ver más adelante).-

-o-o-o-

Los primeros ensayos del nuevo procedimiento se realizaron con potasa alcohólica N. (alcohol de 96%) diluyendo con alcohol de 96%. Las cifras obtenidas resultaron más bajas que las

de los controles, lo que se explica por acción del agua presente en el sistema; la reacción principal II es acompañada parcialmente por la reacción I.-

En una nueva serie de ensayos se utilizó una solución de K.OH en alcohol absoluto y se diluyeron las muestras con el mismo alcohol.- Los resultados mejoraron, pero todavía eran bajos ya que de acuerdo a la reacción II se forma agua.- Finalmente, resolvimos excluir completamente el agua, efectuando la titulación con una solución de etilato de sodio en alcohol, obtenida disolviendo sodio metálico en alcohol absoluto (Reacción III).-

Se obtuvo plena concordancia siendo los títulos de las muestras de anhídrido un poco más elevadas todavía que los de los testigos.- Como el método, por la naturaleza misma de la reacción, en ningún caso podría dar cifras más elevadas de las teóricas, consideramos que, en comparación con el procedimiento a la anilina de la U.S.P. XI, su exactitud queda ampliamente demostrada.-

Reactivos y su preparación:

- 1) Disolvente. Alcohol absoluto.- Se puede emplear alcohol de 99%.-
- 2) Solución N. de Fluorato de sodio (acuosa)
Se usa la común solución acidimétrica controlada.-
- 3) Solución N. de etilato de Sodio en alcohol absoluto.-

En un erlenmeyer de 2 litros se introducen 1.000 ml. de alcohol de 99% y luego, poco a poco aproximadamente 25 gs. de sodio metálico libre de coque, cortado en pedacitos e prensado.- Durante la in

troacción del sodio conviene enfriar el recipiente, para evitar una reacción violenta y la evaporación del disolvente.- Pasada la reacción, se deja en reposo 24 horas, se filtra, se titula con HCl N. y se ajusta el título diluyendo con alcohol de 99%.-

-o-o-o-

Dosaje del anhídrido acético

con el método al etilato de sodio

Todas las determinaciones fueron efectuadas sobre una muestra de anhídrido acético comercial de aproximadamente 96 % para controlar el método también en mezclas de título inferior, se prepararon diluciones de aproximadamente 20- 40 - 60 y 75 %, mezclando partes alícuotas de anhídrido con ácido acético de 99,9 %.-

El dosaje se realiza de la siguiente manera:

Se pesan exactamente 2 ml. de la muestra en un erlenmeyer con tapa esmerilada de 100 ml., se agregan 50 ml. de agua, se tapa y se deja en reposo por 30 minutos.- Se titula con NaOH N. acuoso.- Se pesan otros 2 ml. de muestra, se añaden 20 ml. de alcohol absoluto y se titula inmediatamente con solución N. de etilato de sodio en alcohol absoluto.- En ambas titulaciones se usa fenolftaleína como indicador y se titula hasta que el color rosado persista por 10 minutos.- Se expresa cada titulación en ml. de solución N. por un gramo de muestra.- La diferencia entre los 2 valores encontrados, multiplicada por 2, re-

presenta los ml. de álcali N. correspondiente al anhídrido acético contenido en lg. de muestra.-

1 ml. de álcali N. = 0.05103 g. de anhídrido.-

Durante la titulación con solución de etilato de sodio se observa la separación de cristales de acetato de sodio generado en la reacción.- Este precipitado no molesta en la observación del viraje final.-

En las tablas siguientes se reúnen los datos analíticos obtenidos en el dosaje de las muestras de anhídrido de diferente concentración y utilizando los métodos analíticos indicados en la segunda columna.- Cada tabla corresponde a una sola muestra de composición constante, para que los resultados obtenidos en el empleo de los diferentes métodos puedan ser comparables.-

-o-o-o-

Dosaje del acetato de etilo formado

En la titulación del anhídrido acético con solución alcohólica de etilato de sodio se forma 1 mol de acetato de etilo por cada mol de anhídrido.- Es posible, por lo tanto, determinar el anhídrido también dosando el acetato de etilo formado, lo que hemos realizado en numerosos ensayos, indicados en las tablas como "método al acetato".-

Para el dosaje del acetato de etilo se puede recurrir al método clásico; agregar a la muestra un exceso de solución N. alcohólica de K.OH, hervir 2 horas a reflujo y titular el exceso de álcali con ácido normal.- Sin embargo, hemos encontrado un método más sencillo y que permite un dosaje del acetato por lo menos tan exacto: la saponificación en frío, en solución hidroalcohólica, con

álcali N. acuoso.- En las tablas N° 6 al 10 reunimos las cifras comparadas de los 2 métodos de determinación del acetato, realizadas sobre muestras de acetato de etilo puras y sobre sus diluciones alcohólicas; Podemos observar una absoluta concordancia de los 2 métodos, con resultados ligeramente superiores en la saponificación en frío, lo que se explica, ya que trabajando en caliente, es difícil evitar leves pérdidas de acetato por evaporación.-

En las determinaciones de control del dosage de anhídrido, se encuentra un contenido de acetato ligeramente inferior al que resultaría por el contenido de anhídrido: La diferencia se explica por pérdidas de acetato por evaporación, durante la titulación del anhídrido, pérdidas que se acentúan en las diluciones mayores.- Para el dosage del acetato de etilo en frío, se procede de la siguiente manera:

Se pesan 2 ml. de muestra en un erlenmeyer con tapón esmerilado, se agregan 20 ml. de alcohol y 30 ml. de Na.OH N. acuoso, se deja 1 hora a temperatura ambiente y luego se titula el exceso de Na.OH con HCl N., empleando fenolftaleína como indicador.-

En las muestras donde ya se ha titulado el anhídrido acético con etilato de sodio, no hace falta agregar los 20 ml. de alcohol sino solamente 30 ml. de álcali N. acuoso.-
 1 ml. de álcali N. igual 0.088 g. de $CH_3COOC_2H_5$

TABLA No 1Muestra nº 1Anhidrido 96 %

<u>Nº del ensayo</u>	<u>Método</u>	<u>Muestra grs.</u>	<u>Alcali N. ml. gastado</u>	<u>Anhidrido encontrado %</u>
1	- Acidim. Directo	- 2.1883	- 42,50	- 93,68
2	- U.S.P. XI	- 2.3776	- 23,65	- 96,69
3	- Allen	- 2.3212	- 23,20	- 96,20
4	- K.OH absoluto	- 2.2982	- 24,00	- 91,63
5	- Etilato	- 2.1944	- 21,90	- 96,35
6	- "	- 2.1956	- 22,00	- 95,96
7	- Id. acetato	- "	- 20,30	- 94,30
8	- Etilato	- 2.2064	- 22,05	- 96,21
9	- Id. acetato	- "	- 20,40	- 94,31

TABLA No 2Muestra nº 2Anhidrido 75 %

<u>Nº del ensayo</u>	<u>Método</u>	<u>Muestra grs.</u>	<u>Alcali N. ml. gastado</u>	<u>Anhidrido encontrado %</u>
10	- Acidim. directo	- 2.3324	- 43,90	- 73,32
11	- U.S.P. XI	- 2.1896	- 24,70	- 76,96
12	- Allen	- 2.2086	- 25,00	- 76,59
13	- K.OH absoluto	- 2.2658	- 26,60	- 73,65
14	- Id. acetato	- "	- 15,90	- 73,53
15	- Etilato	- 2.1892	- 24,70	- 76,96
16	- Id. acetato	- "	- 16,30	- 75,93
17	- Etilato	- 2.1654	- 24,65	- 76,97
18	- Id. acetato	- "	- 16,30	- 76,08
19	- Etilato	- 2.1912	- 24,75	- 76,82
20	- Id. acetato	- 2.1912	- 16,35	- 76,11

TABLA N^o 3Muestra N^o 3

Anhídrido 60 %

N ^o del ensayo	Método	Muestra G ^o .	Alcali N. ml. gastados	Anhídrido encontrado %
21	- Acidim. directo	- 2.3292	- 42.60	- 55.22
22	- U.S.P. XI	- 2.1957	- 27.60	- 58.38
23	- Allen	- 2.1834	- 27.40	- 58.59
24	- K.OH absoluto	- 2.2058	- 28.10	- 56.65
25	- Id. acetato	- "	- 12.20	- 56.41
26	- Etilato	- 2.1662	- 27.20	- 58.53
27	- Id. acetato	- "	- 12.20	- 57.45
28	- Etilato	- 2.2374	- 28.10	- 58.49
29	- Id. acetato	- "	- 12.55	- 57.27
30	- Etilato	- 2.2020	- 27.65	- 58.51
31	- Id. acetato	- "	- 12.45	- 57.66

TABLA N^o 4Muestra N^o 4

Anhídrido 40 %

N ^o del ensayo	Método	Muestra G ^o .	Alcali N. ml. gastados	Anhídrido encontrado %
32	- Acidim. directo	- 2.1538	- 38.20	- 36.38
33	- U.S.P. XI	- 2.1916	- 30.60	- 38.52
34	- Allen	- 2.3544	- 32.70	- 39.27
35	- K.OH	- 2.1880	- 30.70	- 37.85
36	- Id. acetato	- "	- 8.00	- 37.30
37	- Etilato	- 2.1538	- 29.90	- 39.33
38	- Id. acetato	- "	- 8.00	- 37.89
39	- Etilato	- 2.1454	- 29.80	- 39.25
40	- Id. acetato	- "	- 8.10	- 38.51
41	- Etilato	- 2.1604	- 30.00	- 39.30
42	- Id. acetato	- "	- 8.20	- 38.71

TABLA N° 5Muestra N° 5Anhidrido 20 %

N° del ensayo	Método	Muestra gr.	Alcali N. ml. gastados	Anhidrido en concentrado %
43	- Acidim. directo	- 2.1354	- 36.60	- 16.11
44	- U.S.P. XI	- 2.1444	- 32.90	- 18.83
45	- Allen	- 2.1736	- 33.10	- 19.52
46	- K.OH absoluto	- 2.1612	- 33.00	- 19.08
47	- Id. acetato	- 2.1612	- 3.90	- 18.41
48	- Etilato	- 2.1672	- 32.90	- 19.99
49	- Id. acetato	- "	- 3.90	- 18.36
50	- Etilato	- 2.1642	- 33.00	- 19.31
51	- Id. acetato	- "	- 3.90	- 18.38
52	- Etilato	- 2.1666	- 33.00	- 19.93
53	- Id. acetato	- "	- 3.95	- 18.60

TABLA N° 6Muestra N° 1Acetato de etilo 95 %

N° del ensayo	Método	Muestra gr.	Alcali N. ml. gastados	CH ₃ .COOC ₂ H ₅ en concentrado %
54	- en caliente	- 1.9822	- 21.50	- 95.45
55	- "	- 2.0016	- 21.70	- 95.40
56	- "	- 1.9920	- 21.60	- 95.42
57	- en frío	- 2.0192	- 21.90	- 95.44
58	- "	- 1.9960	- 21.70	- 95.50
59	- "	- 2.0098	- 21.80	- 95.45

TABLA Nº 7

Muestra Nº2

Acetato de etilo 98%

Nº del ensayo	Método	Muestra gr.	Alcali N. ml. gastadas	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ concentrado %
60	en caliente	- 1.9884	- 22.10	- 97.80
61	"	- 1.9785	- 22.00	- 97.85
62	"	- 2.0155	- 22.40	- 97.80
63	en frío	- 2.0370	- 22.65	- 97.85
64	"	- 2.0238	- 22.50	- 97.85
65	"	- 1.9791	- 22.00	- 97.82

TABLA Nº 8

Muestra Nº 3

Acetato de etilo 50%

Nº del ensayo	método	Muestra gr.	Alcali N. ml. gastadas	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ concentrado %
66	en caliente	- 1.8306	- 10.90	- 52.40
67	"	- 1.8420	- 11.00	- 52.55
68	en frío	- 2.0080	- 12.00	- 52.59
69	"	- 1.9276	- 11.50	- 52.50

TABLA N° 9Muestra N° 4Acetato de etilo 26 %

N° del ensayo	Método	Muestra gr.	Alcali N° ml. gastados	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ encontrado %
70	- en caliente	- 1.9978	- 6.10	- 26.87
71	- "	- 1.9701	- 6.00	- 26.80
72	- en frío	- 1.9993	- 6.10	- 26.85
73	- "	- 2.0105	- 6.10	- 26.70

TABLA N° 10Muestra N° 5Acetato de etilo 17 %

N° del ensayo	Método	Muestra gr.	Alcali N° ml. gastados	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ encontrado %
74	- en caliente	- 2.0382	- 4.00	- 17.27
75	- "	- 1.9953	- 3.90	- 17.20
76	- en frío	- 1.9441	- 3.80	- 17.20
77	- "	- 1.9895	- 3.90	- 17.25

BIBLIOGRAFIA

D. O. N. A.

- (1) Hewitt, Lumsden: Soc. Ind. 1916 . 210
- (2) D.M. Smith y W.M.D. Bryant y J. Mitchell ; J. Am Chem. Soc, 63, 1700 (1941)
- (3) A. Rett : Chem. Ztg. 54. 954 (1930)
- (4) E. Berl y K. Türek : Z. Anal. Chem. 95 . 143 (1933)
- (5) Richmond y Eggleston : Analyst, 51. 281 (1926)
- (6) Saniya : J. Soc. Ind. Jap. Spl. 30 . 469 (1927)
- " 31 . 74 (1928)
- " 32 . 1523 (1929)
- Proc. Imp. Ac. Tokyo, 5 . 34 (1929)

Con anilinas:

- (7) Meuschutkin y Wasiljeff: Journ Russ. Phys. Chem. Ges. 21. 192 (1899)
- (8) British Expert Committee: Report on the Analysis of Crude Glycerin. 1911: Analyst, 36 . 314.
- (9) Farmacopea de los E. U. U. U. S. P. XI

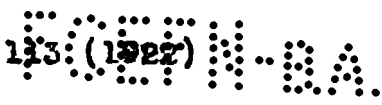
Con 2,4 - Diodoroanilinas:

- (10) Edwards, Orton. Soc. 99 . 1181 (1911)
- (11) Calcott, English y Wilbur: Ind. Eng. Chem. 17. 942 (1925)
- (12) E. Terlinek : Chem. ztg. 53. 851 (1929)

Con o-Nitroanilinas:

- (13) Berl-Lunge 8a. Ed. III. 778 (1932)
-

- (14) Whitford : J. Am. Chem. Soc. 47. 2929 (1925)
- (15) Rosenbaum y Walton : J. Am. Chem. Soc. 52 . 3566 (1930)
- (16) Walton y Withrow : J. Am. Chem. Soc. 45. 2689 (1923)

- (17) Peytral : Bull. Soc. Chim. 31. 133: (1922) 
 D.R.P. 408715.
 Brit. Pat. 461.808
 " " 446.259
- (18) Treadwell: Tratado de Química Analítica. 4ª Ed. Esp. II. 509
- (19) Lumière y Barbier: Bull. Soc. Chim. 35. 625 (1906)
- (20) J.F.M. Cauari: Rec. trav. chim. 48. 778 (1929)
- (21) A. Stoll, A. Hofmann y A. Helfensteins: Helv. Chim. Act. 17. 641 (1934)
- (22) H. Wieland, G. Hesse y R. Hüttel : Ann. 524. 203 (1936)

-o-o-o-

