

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA.-

"LOS ALCOHOLES SUPERIORES EN LAS

BEBIDAS ALCOHOLICAS DESTILADAS"

Tesis presentada para optar
al grado de Doctor en Química

p o r

-CARLOS ALBERTO MOIRANO-

año 1940

Trabajo realizado en el
laboratorio de Quím. Analítica
III.C. de esta Facultad
y laboratorio de la
Oficina Química Nacional
de la Capital Federal.--

P A D R I N O D E T E S I S

DR. A N T O N I O C E R I O T T I

Señor Decano

Señores Consejeros

Señores Profesores:

Cúmpleme elevar a vuestra consideración, esta modesta contribución al estudio de "LOS ALCOHOLES SUPERIORES EN LAS BEBIDAS ALCOHOLICAS DESTILADAS"; y al hacerlo, deseo manifestar mi agradecimiento, a las personas que por sus enseñanzas, por su amable colaboración brindada, o por las facilidades de trabajo concedidas, han contribuido a finalizar mi trabajo propuesto.

Al ex-Director de las Oficinas químicas Nacionales Dr. Tomas J. Rumi, quien en colaboración con el Dr. Antonio Ceriotti que me brinda el honor de acompañarme como padrino de tesis, redactaron el tema objeto de mi trabajo y prestaron la valiosa colaboración de su larga experiencia en la materia.

Al Dr. Enrique Herrero Ducloux, que con sus valiosos consejos y orientaciones técnicas, contribuyó a encausarme en el fin propuesto.

A los Dres. Enrique Letiche y Ernesto Longobardi, Director y Vice de la Oficina química Nacional de la Capital Federal, quienes facilitaron mis tareas y el material necesario para el desarrollo del tema.

Al Dr. Felipe Justo, quien al hacerse cargo de la Dirección General de Oficinas químicas Nacionales, y enterarse de los fines de mi trabajo, estimuló y prestó su asentimiento para la continuación de mis tareas.

Al Dr. Carlos A. Sagastume, actual Decano de la Facultad de Química y Farmacia, quien en varias oportunidades puso a mi disposición los laboratorios a su cargo.

Muy especialmente quiero dejar constancia de mi agradecimiento, al Dr. Carlos Abeledo, a cargo de la Secretaría técnica de la Dirección General de Oficinas Químicas Nacionales, que facilitó muestras y todo el material técnico y bibliográfico a su alcance.

Al Dr. Antonio Sassi Jefe de la sección alcoholes de la Oficina Química Nacional y a mis compañeros de tareas, quienes con tan buena voluntad facilitaron en todo momento las muestras necesarias para el desarrollo de mis ensayos.

A L O S M I O S

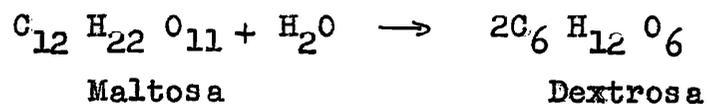
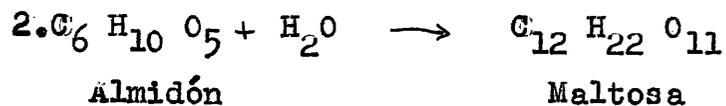
PLAN DE TRABAJOS

"LOS ALCOHOLES SUPERIORES EN LAS BEBIDAS ALCOHOLICAS DESTILADAS"

- 1º) Antecedentes sobre la formación, origen y existencia de los alcoholes superiores (aceite de fusel) en las bebidas destiladas.
Naturaleza química, composición y caracteres generales.
- 2º) Referencias técnicas y científicas sobre la presencia de los alcoholes superiores, desde el punto de vista higiénico, criterio sanitario, para apreciar su grado de nocividad y toxicidad.
- 3º) Revisión y estudio teórico y experimental de los ensayos, métodos físicos, químicos y bromatológicos, para la evaluación de los alcoholes superiores, en las bebidas alcohólicas, naturales destiladas e imitaciones.
- 4º) Proposición de métodos a adoptarse con carácter oficial en las Oficinas Químicas.
- 5º) Legislación Argentina y extranjera, relacionadas con las impurezas de los alcoholes y bebidas alcohólicas en general; límites adoptados.
- 6º) Conclusiones.
- 7º) Bibliografía.

ANTECEDENTES SOBRE LA FORMACION Y ORIGEN DE LOS ALCOHOLES SUPERIORES:

En los procesos fermentativos tienen lugar, según se deduce de los actuales conocimientos aportados por la química moderna, grandes procesos de transformación química de los elementos que integran una cuba, en presencia de los más variados fermentos y sus productos de secreción de naturaleza diastásica, los que actúan de muy diversas formas, ya sea debido al medio en que actúan, a los factores físicos, calor y temperatura, presión, etc. y a los medios de nutrición de que disponen los fermentos, es decir según, la materia prima que va a constituir la sustancia fermentescible. De éstos hechos y antecedentes que aporta la química, es que la industria de las fermentaciones está sujeta a modificaciones técnicas de distintas índoles, ya sea haciendo variar en cantidad o en calidad cada uno de los factores anteriormente mencionados. Por otra parte, sabemos por las más elementales leyes biológicas, que los fermentos se nutren y se desarrollan en sus medios adecuados, produciendo secreciones normales y anormales y luego sucumben cuando el medio ambiente se les hace desfavorable. Es así, que muchos autores han estudiado las variaciones que se producen en una fermentación, modificando por ejemplo la alimentación de la bacteria o fermento actuante. De éstos conceptos ha surgido el estudio de diversas fermentaciones que llevan el nombre de la materia prima de que se parte o de los productos finales a que tienden, así tenemos las fermentaciones alcohólicas, amiláceas, sacarídica, proteica y aminoácida, etc. cuyos productos finales han sido ampliamente detallados y estudiados, como ser el CO_2 y el NH_3 , ácido acético, agua, también los productos intermedios, ácido láctico alcohol a partir de grasas, hidratos de carbono con todas las derivaciones metabólicas a que están sujetos.



A éstos procesos fermentativos están supeditadas, en la naturaleza un número de sustancias, debido a la acción de los distintos fermentos que han sido estudiados.

Entre una de las principales que ha estado sujeta a grandes variaciones de interpretación, desde el punto de vista químico e industrial, a través de éstos últimos 20 años, sobre todo siendo una de las principales auxiliares de nuestra importante industria cerealista y azucarera; se halla la fermentación alcohólica de creciente desarrollo en nuestro país y extranjero.

En el curso de este trabajo nos proponemos reunir datos e informaciones, con el fin de tratar un problema nacional, de investigar científicamente y comprobar analíticamente la existencia de impurezas en los productos finales de una fermentación alcohólica. Entre los productos nocivos o perjudiciales en dicha fermentación, merece destacarse la presencia de los "alcoholes superiores" denominación genérica aplicada al conjunto de alcoholes propílico, butílico, amílicos, ~~etilicos~~, eptílicos e isómeros correspondientes, también llamados "Aceite de fusel". Así como de la siembra de un amilomices ~~Ruzien~~ un medio azucarado o anteriormente amiláceo y el posterior trabajo de un sacaromices cereviceas, se obtiene lo que se

llama una fermentación alcohólica; de una maceración de cebada, de distintas naturalezas, género y tipos comerciales y subsiguiente destilación y añejamiento del destilado, se obtiene la conocida bebida, aguardiente de cereales malteado "whisky", cuyo grado alcohólico y aroma peculiar, mejora a través del período de envejecimiento, en contacto con los taninos y terpenos del leño de los barriles de roble en que se conserva, así también de los destilados de vinos de la zona francesa de Charentes o sea el cognac de Charentes, legítimo, y el Armagnac obtenido con vinos de otros departamentos franceses con lo que se obtienen las más calificadas bebidas, destiladas y añejadas también en toneles de raíz de guindo y de otras maderas, que Francia lanza al comercio mundial, como una de sus bebidas más apreciadas. Por igual proceso se producen en Italia las afamadas "Grappas", obtenidas de la destilación de orujos, todos éstos productos constituyen las bebidas alcohólicas obtenidas por el proceso de destilación, llamadas bebidas alcohólicas destiladas, cuyas impurezas, nos proponemos estudiar desde el punto de vista químico, aplicando los métodos analíticos conocidos, Rocqués, Komarowsky y Rose, etc.

Los aguardientes son también bebidas destiladas típicas y las hay derivadas de distintas frutas, pues se obtienen por fermentación de sus jugos y expresión de zumos diversos y ulterior destilación de los alcoholes producidos. Es natural que la constitución química funcional es muy variada, de manera que del resultado de dichas fermentaciones, como así de la presencia de fermentos y diastasas, los productos posteriores del desdoblamiento químico que realizan, no podrá ser solo el alcohol etílico.

Una pulpa de fruta, contiene substancias protéicas, glúcidos, compuestas aminados, de manera que los

fermentos actuando diversamente sobre ésta variedad de materia prima, tendrán que producir numerosos principios inmediatos intermedios y finales, que darán por fin con una bebida destilada, cuyo componente más abundante será el alcohol etílico, además de cierto porcentaje de alcoholes superiores, aldehidas, acetonas, y furfurool, que constituyen en conjunto las "impurezas totales" que se encuentran siempre en las bebidas destiladas, llegándose a apreciar la fineza y calidad de éstas, por el porcentaje de las mismas.

Su estudio, desde el punto de vista de su nocividad, en particular y en general, es de sumo interés en los países consumidores de bebidas destiladas, como así también para fabricantes de las mismas, como su mejor propaganda y facilidad de expendio comercial.

De los caracteres antes citados, que originan la presencia de éste núcleo de impurezas en las bebidas destiladas, se tienen múltiples antecedentes. Pasteur (1) suponía que el alcohol escamífico destrógiro, procedía de la acción de bacterias específicas, sobre el azúcar.

Erich (1) al ocuparse de las fermentaciones pone en duda, que la cadena lineal pueda dar origen a un alcohol de cadena ramificada, demostrando que ese alcohol se forma a expensas de los proteidos del malta, y de las acciones líticas de los protoplasmas celulares y de las sustancias alimenticias que ceden nitrógeno a los fermentos para la síntesis de sus proteicos. El mismo autor obtuvo por fermentación de azúcar puro, una cantidad de aceite de fusel proporcional a la cantidad de leucina que había agregado al mosto y así llegó a la proporción del 7 % de fusel con respecto al alcohol formado (ordinariamente se produce 0,4 a 0,6) logrando también disminuir la producción del mismo mediante sales amónicas agregadas.

Con anterioridad S. Sogomonoff (2) había encontrado el propanol 2 en un vino del Cáucaso. Rabuteau (3) en 1880 afirma haber hallado éste alcohol secundario en los aguardientes de papas, pero H. Guinot demuestra que ha incurrido en error, pues lo ha caracterizado por su ester acético, que según Rabuteau, hierve a 76°C, cuando en realidad el punto de ebullición del acetato de propilo secundario es de 89°C, doce grados más alto que el acetato de etilo que hierve a 77°C.

Perard da un análisis de aceite de fusel que contiene 15 % de alcohol isobutílico e isopropílico, pero posteriormente interrogado por Ch. Mariller, se rectifica diciendo que se trata de alcohol propílico.

Schoen en una publicación importante sobre alcoholes superiores, expresa que el alcohol propílico normal había sido confundido, muchas veces con el isopropílico.

H. Guinot(4) en la revista de Agricultura & Industria 45.1938 N-6 pág. 353 refuta la comunicación hecha por Flanzky y Banos a la Academia de Francia, demostrando que en realidad el vino ensayado por los citados autores contiene 6.6 miligramos por litro de propanol 2 que los métodos más sensibles no permiten caracterizar.

El mismo Guinot(5) en un artículo publicado en el Zeitschrift fur Untersuchung der Lebensmittel" titulado "El Isopropanol como testigo del fraude en la desnaturalización del alcohol" considera que el método de Noetzel es el más sensible, pues permite investigar hasta 0,05% y agrega que desde 1925 viene contraloreando alcoholes y flegmas correspondientes a vinos, sidras, kirchs, whiskyies, ginebras, etc. no habiendo podido en ningún caso dosar el isopropanol, por el método de Noetzel, lo que revela que prácticamente este alcohol secundario no es un constituyente normal.

A conclusión semejante han llegado M. Metra, L. Lesagey Descatoire (6) en su trabajo sobre la investigación del isopropanol en los alcoholes. Dichos autores han ensayado centenares de muestras de Francia y Argelia, en alcoholes de remolacha y melazas, alcoholes de vino, de ciruelas, etc., en ningún caso han encontrado propanol 2 en los alcoholes naturales y eso que el método preconizado por ellos acusa perfectamente hasta 0.01 % de isopropanol (el método utiliza la reacción de Imbert modificada, oxidando la muestra a ensayar, con agua de bromo, en los casos de tenores inferiores al 1 %).

Como dato interesante estos autores han investigado en diferentes porciones de destilados procedentes de mezclas de alcoholes etílico con isopropílico, comprobando que cualquiera que sea las concentraciones del propanol 2, siempre se lo encuentra en todos los puntos de la destilación, lo cual hace que se lo considere como eficaz testigo de desnaturalización.

De la experiencia se deduce que el isopropanol no existe en los alcoholes naturales.

El alcohol butílico encontrado por Ordonneau (7) en un cognac de la región de Charentes, resultó después de la comprobación de Claude y Morin (8) derivado de la actividad del *B. butilicus*.

De los análisis realizados se deduce según Claude Morin (8) que en los destilados alcohólicos provenientes de fermentaciones normales el componente de los alcoholes superiores, en mayor cantidad es el alcohol amílico de fermentación, mientras que los otros homólogos se hallan en pequeñas proporciones.

Como producto de una fermentación alcohólica, tenemos después de una primera destilación, una mezcla de alcoholes primarios, secundarios, superiores, etc.; cuya separación se obtiene por medio de la destilación fraccionada, y a través de las columnas, cuyos modelos varían en la industria según sus fabricantes. Es así como se originan los lla-

mados "alcoholes de cabeza", constituido, por los alcoholes, etílico y metílico; los "alcoholes de corazón" y entre los que predomina el etílico y pequeño porcentaje de impurezas, y por último, quedan los "alcoholes de cola" constituidos por elevado porcentaje de los llamados "alcoholes superiores" que representan las flegmas de la destilación, o "aceite de fusel o fuseloil" comunmente llamado, que contienen los alcoholes propílico, iso-butílicos y amílicos, todos procedentes de la fermentación.

El "acáite de flegma o fuseloil" se separa del alcohol de cola por la adición de una solución saturada de sal común, constituyendo una capa aceitosa de color más o menos amarillento, olor desagradable, a alcohol amílico que provoca la tos, y cuyo peso específico, es más o menos 0,830 y su punto de ebullición oscila entre 80° y 134° C.

Ejemplo de un "fuseloil" de patatas:

Alcohol propílico normal.	6.854 %	En Italia el comercio del "fuseloil" solo se efectúa previa desnaturalización para evitar el agregado a licores, pues posee un gran poder tóxico.
" isobutílico.	24.35 %	
" amílico.	68.76 %	
Acidos grasos.	0,011 %	
Esteres de ac. grasos.	0,02 %	
Furfurol y bases.	0,005 %	

Este aceite es muy solicitado para la fabricación del alcohol amílico, que sirve de base, para la preparación de aromas de frutas y además para obtener éter nitroso y otros éteres empleados para gelatinizar las materias explosivas (nitro celulosa).

Composición del alcohol en cola

Agua.	14 a 24 %
Alcohol etílico.	15 a 45 %
Alcohol propílico	6 a 14 %
Alcohol isobutílico	10 a 20 %
Alfílico de ferment.	10 a 40 %

Orígenes de alcoholes superiores

	<u>Cereales</u>	<u>Manzanas</u>	<u>Vino</u>	<u>Azúcar pura</u>
Alcohol amílico	100	100	100	100
" isobutílico	21.93	35.41	3.5	2.94
" propílico	5.13	9.97	15.0	3.92

	<u>Alcohol de cabeza</u> <u>% en peso</u>	<u>Aceite de Fusel</u> <u>% en peso.</u>		
Alcohol etílico	93.55	14.9	17.2	5.8
Productos secundarios	0.5	--	--	--
Aceite de fusel	--	71.--	71.5	87.--
Agua	5.95	14.1	11.3	7.20

En una fermentación vinica de 100 partes de dextrosa solamente puede ser obtenido alrededor de 95 % del rendimiento teórico.

ej.:

Alcohol etílico.	48.5 %
CO ₂	46.5 %
Alcohol superior)	5 %.
Esteres)	
Glicerina	
Acido succínico	

Una bebida destilada puede ser considerada como una solución de alcohol y agua conteniendo pequeñas cantidades de constituyente secundarios que generalmente se hallan menos que el 1 % del total.

Los constituyentes secundarios que imparten a las bebidas su característico aroma (bouquet) pueden ser divididos en tres grupos.

1^a) Sustancias derivadas del grano original u otros, ~~o~~ materiales amiláceos, por el proceso de fermentación y destilación (alcohol superior y esteres).

b) Productos formados durante el envejecimiento, particularmente como un resultado de esterificación y oxidación.

c) Productos Sápidos y sustancias agregadas por extracción de la madera.

d) Sustancias agregadas a los efectos del envejecimiento rápido y provocado.

REFERENCIAS TECNICAS Y CIENTIFICAS SOBRE LA PRESENCIA DE LOS ALCOHOLES SUPERIORES, DEL PUNTO DE VISTA HIGIENICO.-

Del punto de vista sanitario y de la toxicidad de éstos productos se estudian los alcoholes superiores, para juzgar a través de las determinaciones análíticas, la mayor o menor nocividad originada en el consumo de bebidas destiladas.

Estudios realizados por químicos brasileros, sobre la acción fisiológica y tóxica de éstos alcoholes contenidos en los whiskies llegan a establecer con criterio sanitario, una tolerancia máxima de 1.5 expresado en alcohol isobutílico por litro de alcohol absoluto.

En una monografía presentada al tercer congreso de Química de Rio de Janeiro, Taveiro (9) hace notar, la proporción relativa de los alcoholes superiores presentes en los whiskies escoceses, con respecto al alcohol etílico contenido en los mismos, manifestando que en un litro de Whisky conteniendo 430 g. de alcohol etílico solo existe 1.5 g. de alcohol superiores expresados en alcohol absoluto.

Admite dicho autor que los efectos tóxicos de los alcoholes superiores son mayores que los del etílico, aceptándose generalmente, que su acción tóxica puede ser 5, 6 y hasta 10 veces superior; hallándose demostrado por la experiencia médica, que cuando el consumo de aguardientes, origina consecuencias perjudiciales a la salud, serían debidas a la calidad del aguardiente y cantidad ingerida.

La Comisión mixta para el estudio de aguardientes nacionales y extranjeros de Gran Bretaña, opina que en una copa de Cognac, Rhun o Whisky, es muy escasa la cantidad de aceite de fusel que se ingiere, pues oscila alrededor de 1 g. por litro, no produciendo efectos fisiológicos sensiblemente nocivos.

Allen, analista público de Scheffield, en una autoexperiencia realizada ingiriendo durante tres semanas, una pequeña copa de whisky todas las noches, a la que adicionaba 0,50, 1 y 2% respectivamente de aceite de fusel, manifiesta que no sentía ninguna perturbación a la mañana siguiente.

Favy admite que el alcohol amílico solo se encuentra en las bebidas en la proporción de 1 a 2 por mil, por lo tanto correspondería a una o dos gotas en una copa, reconociendo que los alcoholes superiores puros son más tóxicos que cuando se los ingiere en bebidas, indicando que un aguardiente para el consumo, debe ser previamente añejado.

Brunton opina que los aguardientes añejados son preferidos al los nuevos y que si sus efectos son malos, es porque no han sido suficientemente añejados, o provienen de materias primas de mala calidad.

La toxicidad de los alcoholes alifáticos aumenta con el peso molecular, así también los primarios son menos tóxicos que los secundarios y éstos menos que los terciarios.

Las experiencias han demostrado que a las dosis siguientes son fatales

	Grs. por kilo de animal
Alcohol metílico	6.-
" etílico	7.75
" propílico	3.75
" butílico	1.85
" amílico	1.50

Los alcoholes propílicos, butílico y amílico normales y el isopropílico son inofensivos en dosis moderadas, ellos y muchos de sus esteres provocan tos a aquellos que no están acostumbrados a su uso, más su ingestión prolongada durante muchos años, aparentan no tener acción deletérea sobre la salud.

Los esteres del tipo de acetato de etilo, butilo y amilo, pueden ser usados en concentraciones, que generalmente se encuentran en los ambientes de fábricas, sin que ocasionen más que un desequilibrio temporario, pero en altas concentraciones actúan como narcótico, son ellos usados frecuentemente, para perfumar substancias alimenticias.

Recordando los trabajos clásicos de Dujarden Beaumtz (10), sobre la toxicidad comparada de los alcoholes de la serie grasa, en los que afirma que los alcoholes propílicos, butílicos y amílicos, actúan de la misma manera que el ordinario, pero con mayor intensidad y rapidez;

las lesiones son las mismas pero más marcadas, haciendo excepción para el alcohol metílico, que a pesar de ser el primer término de la serie, actúa con mayor energía que el etílico, produciendo fuerte descenso de temperatura, fenómenos de parálisis pronunciadas y accidentes hemorrágicos intensos.

Las dosis de alcohol etílico capaces de producir la muerte son variables según los individuos, la edad, las costumbres, estado del estomago, funcionamiento de los órganos de eliminación, etc.

Una dosis diaria de 1.5 g. de alcohol etílico por kilo de animal administrada por vía estomacal, produce en el cerdo una intoxicación crónica que termina con la muerte (11).

Un niño de tres meses sucumbe por ingestión accidental de 4 ó 5 g. de alcohol a 80°. Se ha comprobado experimentalmente que los alcoholes industriales y aún los rectificadas, no se hallan totalmente exentos de substancias extrañas, aldehidos, acetonas, etc. que contribuyen a aumentar los fenómenos tóxicos, por los que no atribuiremos los efectos solamente al alcohol etílico sino a la mezcla de éste y las impurezas, además se suma la acción de alcoholes diatómicos, glicol isobutilénico y triatómicos como la glicerina.

COEFICIENTES DE IMPUREZAS Y CRITERIO PARA SU INTERPRETACION.

En los alcoholes de industria, que por lo general son bastantes rectificadas, el coeficiente global de las impurezas es débil y no se eleva nunca más allá de 0.02 a 0.05 grs. por cien de alcohol anhidro.

Si dicho coeficiente llega a 0.05 ó 0.07, denota que se trata de un alcohol industrial más rectificadas, además la naturaleza del alcohol se descubre al catarlo así como tambien por el olfato.

En los Cognac y Armañac franceses, el coeficiente de impurezas excede de 300 mg. por litro.

En los aguardientes de orujo, se comprueba siempre, que el coeficiente es superior a 500 mgrs. llegando a 1.200 y 1.500 y hasta 3.000 mgrs.; tan elevadas proporciones se deben a la presencia de importantes cantidades de furfurool.

Además del coeficiente global debe tenerse en cuenta, la relación que existe entre los diferentes elementos de éstas impurezas, puesto que en efecto, existe una proporción entre los éteres y los alcoholes superiores; donde hay muchos eteres hay tambien muchos alcoholes superiores.

En los aguardientes bien elaborados, los de la región de Cognac, la relación:

ALCOHOLES SUPERIORES
Eteres se aproxima a la unidad. Si la proporción de los

alcoholes superiores es mayor que la de los eteres, la relación precedente es mayor que la unidad. Los aguardientes preparados de un modo deficiente, en los que los éteres han sido arrastrados durante la destilación, o bien los aguardientes procedentes de vinos que han sufrido fermentaciones anormales, o de vinos enfermos, se los puede denominar, provenientes de una fermentación inconveniente o inapropiada.

Finalmente cuando los éteres abundan más que los alcoholes superiores y por lo tanto tenemos la relación:

E T E R E S
Alcoholes superiores : mayor que la unidad; el aguardiente puede con-

siderarse como de muy mala calidad. Se le han añadido éteres, con el fin de aumentar su aroma y probablemente éter enántico. Los éteres aumentan con el añejamiento; generalmente la suma: alcohol superior más Eter, es mayor que 300 mgrs. de donde resulta que en un aguardiente que tenga algunos años, el coeficiente es superior a 300 mgrs; si es inferior a 300 mgrs. o se halla cerca de ésta cifra hay que conside-

rarlo como una excepción, se trata de un aguardiente muy recientemente elaborado.

Lusson (12) clasifica éstas impurezas en dos grupos: primero señala los productos de Oxidación simple, ácidos y aldehidos; segundo: los éteres y los alcoholes superiores, con el furfurol, que se encuentran siempre en escasa cantidad; los primeros aumentan con la edad de los aguardientes, sin guardar proporción con ella, mientras que los segundos experimentan poca variación.

De ésto resulta que la relación:

$$\frac{\text{PRODUCTOS OXIDADOS}}{\text{Impurezas totales}} \quad \text{ó} \quad \frac{\text{ACIDO + ALDEHIDO}}{\text{Impurezas totales}} \quad \text{aumentan a medida que}$$

los aguardientes añejan.

Lusson denomina coeficiente de oxidación; tomando 100 como coeficiente de impurezas totales, se acerca a 10 en los aguardientes de elaboración reciente y 36 cuando alcanzan a 40 años, sin que por ésto sea proporcional al añejamiento. Mediante las determinaciones de éstas impurezas, el extracto y las cenizas, será siempre posible el reconocer el alcohol de industria en los aguardientes.

Un fraude muy frecuente consiste en adicionar al aguardiente natural alcohol de industria bien rectificado, y cuyo precio de costo es más económico. Pero en éstas condiciones la proporción de las impurezas volátiles contenidas en el volumen total, queda modificada; el coeficiente de las impurezas resulta sensiblemente disminuido, aún cuando no sufran cambios las relaciones entre los distintos elementos. Cuando el coeficiente de impurezas es igual a 0.075, 0.100 y aún 0.200 grs. hay que suponer que el aguardiente ha sido mezclado con seguridad con el alcohol industrial.

El estudio de todos estos coeficientes como sus relaciones, nos facilita la oportunidad de poder emitir un juicio sobre las condiciones genuinas de las bebidas en general, de las posibles falsificaciones o fraudes llevados a cabo, ya sea por dilución de los destilados genuinos a fin de ponerse a tono con las reglamentaciones aduaneras o con las disposiciones de los Impuestos Internos, referentes a la graduación alcohólica o límites adoptados de impurezas en general que ya rigen en nuestro país, pues una bebida, por efecto de una mala elaboración, puede presentar un alto porcentaje de las mismas, que el comerciante, trata de disminuir ya sea por dilución acuosa, o por agregado de alcoholes rectificadas o haciendo cortes con bebidas de distinto origen.

De acuerdo a lo expuesto, no debemos dejarnos sorprender, al emitir juicio sobre las condiciones genuinas de las bebidas, pues los progresos de la industria moderna, brinda la posibilidad de reemplazar el proceso de maduración por los métodos de envejecimiento rápido cuya aplicación se realiza en EE.UU.

Fani y Snell (Ind.Eng. Chem, New Ed. 12.120-1934) hablan de métodos posibles de envejecimiento rápido, resumiendolos en los siguientes:

- 1º) Tratamiento por oxígeno, aire u ozono.
- 2º) Exposición a los rayos actínicos.
- 3º) Tratamiento electrolítico de la bebida.
- 4º) Uso de catalizadores.

El primero consiste en exponer los aguardientes sobre una gran superficie de madera, impregnada con una solución obtenida por extracción de cenizas de algas marinas.

El segundo, los vinos o licores en capa delgada son sometidos a la luz ultravioleta de una lámpara de mercurio, luz de Wood.

En el tratamiento electrolítico, se obtiene la producción de hidrógeno y oxígeno en el seno del líquido, hallándose los electrodos y diafragma impregnados en sales inorgánicas de óxidos metálicos, capaces de producir efectos de oxidación y reducción. Algunas veces se añaden virutas de roble tostadas y debido a la cataforesis se produce la extracción de sustancias aromáticas y sápidas.

En el proceso catalítico los vapores de las bebidas son pasados sobre óxidos metálicos finamente dispersados de Cu, Ni y Ti a la temperatura de 150° y 180°C.

Estos autores hacen algunas críticas a estos procedimientos.

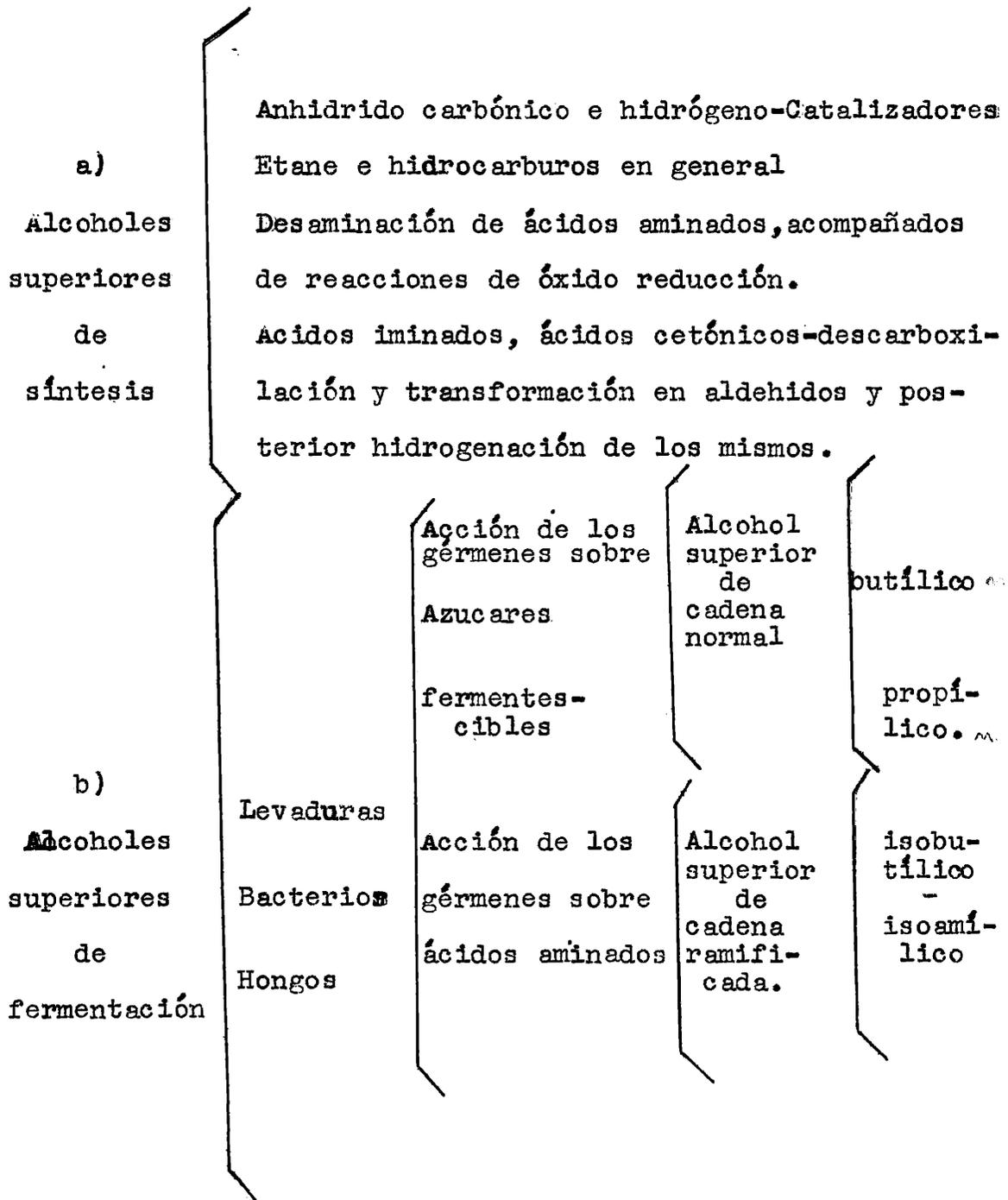
Beavens, Goresline y Nelson (13 y 14), usan plata ionizada en el envejecimiento artificial, prolongando el tratamiento durante una semana con agitación, comprobando un considerable cambio en el sabor y aroma. Comprueban además estos autores por éstos procesos, no se produce una variación pronunciada en la constitución química de las impurezas. Cramtom y Tolman (15) en una explicación del proceso de maduración, dicen que el agua pasa más fácilmente que el alcohol a través de la madera del barril, consecuentemente el grado de fuerza alcohólica, aumenta con la edad.

El aumento en la cantidad de alcoholes superiores y otras sustancias características, se debe al hecho de que la madera es impermeable a estos productos, de manera que las variaciones experimentadas no se deberían a procesos únicamente de orden químico.

Valaer y Frazier (16) investigaron en varias marcas de whiskies, llegando a la conclusión, que el mayor aumento de ácidos, cuerpos sólidos, esteres y color, ocurre durante los primeros seis meses de estacionamiento.

R E S U M E N

ORIGEN DE LOS ALCOHOLES SUPERIORES



COMPARACION DE LA TOXICIDAD ENTRE LOS VINOS Y LOS ALCOHOLES O BEBIDAS DESTILADAS.

1º) Segun Taveira (17) del Brasil, es una injusticia ocuparse de dar límites a las impurezas de los alcoholes o bebidas destiladas, sin proceder en la misma forma con los vinos, que constituyen la materia prima, para la fabricación de éstos productos, como el cognac y el armagnac. Parece ser que para el vino no se tiene en cuenta, por ser una bebida que no posee mas que 10 a 20 % de alcohol etílico, pero según el autor no es ésta ~~una~~ razón, pues por regla general, los vinos son consumidos en mayor escala, y proporcionalmente, contienen mayores cantidades de principios tóxicos que sus derivados. Cita un ejemplo demostrativo, realizado con un vino de 10° alcohólicos y un cognac de 50° alcohólicos.

Evalutando los componentes secundarios totales, se ha encontrado determinando por litro de alcohol absoluto, 5 grs. para ambos; comprobando que 1 litro de cognac de 50° contiene realmente 2.5 grs. de componentes secundarios, (100°: 5 grs. :: 50°: X) y un vino de mesa de 10° alcohólicos apenas contiene 0.5 grs. de los mismos componentes por litro de producto (100°: 5 grs. :: 10°: X).

Considerando, que por regla general, el cógnac es consumido en vasos de 30 cm³, y los vinos en copas de 250. cm³, podemos afirmar que bebiéndose cognac se ingeren apenas 0.075 de componentes secundarios, y bebiendo una copa de vino, ingerimos mayor cantidad de las mismas sustancias nocivas, (0.125).

Para lo cual hace el siguiente razonamiento; si 1000 cm³ de cognac contienen 2.5 grs. de componentes secundarios, 30 cm³ contendrán: X) = 0.075.

Si 1000 cm³ de vino ~~contienen~~ 0.50 grs. de componentes secundarios

250 cm³ contienen (X = 0.125).

Luego de acuerdo a la unidad de consumo para término de comparación (250 y 30 cm³) considera que proporcionalmente el vino es más tóxico que su derivado, ejemplo el cognac, aunque posea grado alcohólico más bajo, menor tenor de impurezas, por litro, es igual cantidad de esas impurezas por litro de alcohol absoluto. Por ésta razón, el referido autor brasileño, indica que se deben dictaminar para los vinos, reglamentaciones similares que para las bebidas alcohólicas destiladas, comprobando también éste mismo autor, que los vinos por él analizados contienen componentes totales y alcoholes superiores por litro de alcohol absoluto, por encima de los límites permitidos para los fuertemente alcohólicos.

Para efectuar esas comprobaciones, los autores han aplicado los mismos métodos de evaluación que para las bebidas destiladas, modificando solamente la técnica para llevar el destilado de vino de (10° a 20°) a 50° alcohólicos. El autor cita algunos análisis de vino de Rio Grande del Sur; en el que se aprecia el porcentaje de impurezas y objeta los límites a que llegan los vinos.

Vino tinto de Rio Grande del Sur alcoh.en vol.10.9.- En 1000 cm³ de alcoh.a 10.9 En 1000 cm³ de alcoh. absoluto.--

Evaluación de componentes secundarios.

Esteres evaluados en acetato de etilo.	0.1901 g.	1.652
Aldehidos evaluados en aldehido etílico	0.0311 "	0.285
Furfurol.	no cont.	no cont.
Alcohol superior eval. en alcoh. isobutílico.	0.3750	<u>3.440</u>

Total 5.377

2^a) El aguardiente a 38° Beaumé produce la muerte en el hombre por ingestión gástrica, cuando oscila en el 1 % del peso del cuerpo, mientras que para el alcohol en general, el límite será de 0.6 % siéndolo también por vía hipodérmica.

3^a) El alcohol de vino ordinario es más tóxico que el alcohol puro 0.25 grs. por kilogramo de animal; los aguardientes de marc, de cidra, son más activos que el de vino. La toxicidad de un aguardiente ordinario está evaluado de 7.05 a 7.10 grs. por kilo de animal.

Ampliando nuestra revisión sanitaria referente a los alcoholes superiores citaremos la opinión autorizada del Director del Laboratorio bromatológico de Brasil, en una comunicación dirigida a la Cámara de Comercio Británica, en la que sostiene, que del proceso de fabricación es posible aumentar el tenor de los componentes secundarios de un aguardiente, tal como afirman Claudon y Morin citados en un trabajo de Lindet, en el que se admite que la formación de los alcoholes superiores y su proporción en las bebidas, difieren según la marcha de la fermentación y naturaleza del medio, y que es la riqueza en dichos alcoholes, la que brinda a los aguardientes naturales, delicadeza al paladar y sutileza al aroma.

Debido a la presencia del conjunto de las impurezas mencionadas, la toxicidad de la bebida es muy variable, de ahí la necesidad imperiosa de hallar métodos de dosage adecuados de las mismas, para poder emitir juicios sobre la bondad de las bebidas destiladas.

Kassowitz, fisiólogo de la Universidad de Viena negaba al alcohol todo valor alimenticio; al contrario el profesor Ducleaux, director del Instituto Pasteur de París, cree que el alcohol es un verdadero alimento de reserva, que con el tiempo será inscripto en todas las tablas alimenticias.

Gautier en su libro "L'Alimentation et les Regimes", afirma que el alcohol en cantidad moderada es un alimento capaz de producir calor y fuerza y de colocar al individuo en condiciones de efectuar esfuerzos superiores a los que podría permitir una alimentación sin alcohol. Atwater, director de la Estación Experimental de Agricultura de EE. UU. por medio de experimentos efectuados con su calorímetro respiratorio, pudo establecer el balance nutritivo y dinámico, con raciones con y sin alcohol, llega a la conclusión que más o menos en la proporción de un gramo de alcohol diario por kilo de peso del individuo, tiene un valor superior a su equivalente en peso de azúcar y almidón.

PURIFICACION PREVIA DEL ALCOHOL ETILICO UTILIZADO EN LA PREPARACION DE LAS SOLUCIONES TESTIGOS.

Hemos comprobado que el alcohol etílico industrial, aún rectificado no es posible obtenerlo completamente exento de impurezas, particularmente de aldehidos, aún el absoluto acusa reacción positiva al reactivo de Schiff, encontrándose algunos con un tenor aproximado a 0.05 por mil de aldehidos, lo cual puede

ser una causa de error en la aplicación de los métodos colorimétricos. Por esta causa, antes de comenzar los estudios sobre los métodos analíticos, hemos realizado ensayos con distintas sustancias, indicadas como reactivos de privación de aldehidos, siguiendo para ello el trabajo presentado a la Sociedad Química de Francia, por los autores Yonescu y Georges (18), los que afirman que el inconveniente de éstos métodos reside, en la reoxidación que experimenta el alcohol etílico, cuando despues de haberlo sometido a la acción de los agentes fijadores de aldehidos se lo desglila en contacto con el oxígeno del aire contenido en el aparato y a la temperatura de 78° C.

Afirman estos autores que la oxidación puede ser evitada procediendo por destilación a presión reducida y a 35° C. de temperatura.

Los reactivos indicados son los siguientes: Clorhidrato de metafenileno-diamina, clorhidrato de semicarbazida, bisulfito de sodio, bisulfito de rosanilina, y en menor escala citanel sulfito de sodio, recomendando especialmente los dos primeros. Prácticamente da resultados el método de Girard Cuniasse (18), que consiste en una doble destilación ascendente sucesiva, con metafenileno diamina y fosfato de anilina cristalizado.

Como reactivos de eliminación de aldehidos de un alcohol industrial, se considera aquellos que posean las siguientes propiedades:

- a) Sustancias capaces de oxidar aldehidas sin hacerlo con el alcohol etílico.
- b) Sustancias capaces de reducir las mismas a alcohol.
- c) Sustancias capaces de dar con los aldehidos, compuestos de adición o de condensación estables a la temperatura de destilación del alcohol industrial, bajo una presión máxima de 120 mm y 35° C. de temperatura.

Las condiciones del tratamiento del alcohol con los distintos reactivos son las siguientes:

- 1º) 1 á 1.50 g. de clorhidrato de semicarbazida, disueltos en un poco de agua y 1 a 3 g. de acetato de sodio, disueltos en 15 cm³ de alcohol, son adicionados a 200 cm³ de alcohol rectificado, se hace hervir el alcohol a baño maria en balón con refrigerante a reflujo, durante tres horas, se deja enfriar y se destila despues de 15 horas.
- 2º) A 300 cm³ de alcohol rectificado se los hierven a baño maria con refrigerante ascendente, agregando 3 g. de clorhidrato de metafenileno-diamina, durante 30 minutos, se deja enfriar durante doce horas, se filtra y destila (Girard-Rócques).
- 3º) 200 cm³ de alcohol rectificado, son hervidos a baño maria a reflujo durante 3 horas, con una mezcla de 0.8 g. de clorhidrato de metafenileno-diamina y 0.8 g. de fosfato ácido de anilina (cristalizada en alcohol) se deja enfriar durante 3 horas y destila.
- 4º) 200 cm³ de alcohol rectificado son adicionados de 200 cm³ de agua destilada, y 60 cm³ de reactivo de Schiff, se deja 24 horas y luego se destila.

Las condiciones para la separación posterior del alcohol son las siguientes: el alcohol así tratado es separado por destilación a baja presión, adaptado al dispositivo una columna de deflegmación y a una temperatura de 35° C., en dos fracciones y de manera discontinua, cambiando el vaso colector, la primera fracción 20 a 35 cm³, la segunda en la que se determina el contenido en aldehidos, hasta 140 cm³ o sea 70 % de alcohol inicial (200 cm³).-

Prácticamente hemos realizado el método de Girard Cuniasse, que consiste en una doble destilación ascendente sucesiva, con metafenilenodiamina y fosfato de anilina cristalizado.

METODO OPERATORIO.

A 50 cm³ de alcohol etílico se añaden 5 grs. clorhidrato de metafenileno-diamina, se hierven con refrigerante ascendente media hora a baño maria a 100° , evitando en el dispositivo todo contacto con corchos, utilizando un dispositivo, donde las uniones se realizan por medio de esmeril, luego se enfría y filtra, el contenido del balón, agregando a razón de 1 gr. $\frac{1}{2}$, fosfato de anilina pura (1 cm³ de c/a), se somete a ebullición a reflujo durante media hora a baño maria, siendo regulada la ebullición por agregado de trozos de piedra pomez; luego en un balón provisto de una pequeña columna de deflegmación y térmometro, se destila a presión reducida y temperatura por medio de una trompa de agua y baño maria regulado a 50° C. Es conveniente en la práctica realizar el vacío por medio de la bomba neumática intercalando un vacuómetro de control, pues el vacío debe oscilar entre 80 y 120 mms., para evitar pérdidas de alcohol, y la temperatura óptima de destilación debe oscilar entre 35° y 40° C. Deben procurarse los cierres herméticos, cubriendo las juntas con colodión.

Se separan las primeras y últimas porciones del destilado, obteniéndose alcohol, cuyo dosage de aldehidos, acusa un tenor de 0.0013 grs. o/oo al reactivo de Schiff, reducción que, aunque no ha sido absoluta, la consideramos suficiente para los fines que lo destinamos, pues hemos comprobado, que un alcohol con éste porcentaje de impurezas, no acusa coloración alguna sometido en partes iguales con ácido sulfúrico concentrado, a la acción del baño maria utilizado en el método de Rocques que describimos más adelante.

El abuso reiterado del vino como de la cerveza y licores tra en igual forma las mismas consecuencias; para dar una idea en qué proporciones y como es ingerido en nuestro país, citaré los siguientes datos estadísticos:

En 1938 se han consumido en nuestro país:

<u>Consumo en 1938</u>	<u>Grado alcohólico</u>	<u>Alcohol absoluto</u>
Vino 697.912.411 litros	12.50°	87.239.051
Cerveza 143.209.344 "	5°	<u>7.160.467</u>
		Total...94.399.518

Consumo en bebidas destiladas y Vermouth. 1938.

Vermouth 9.393.929 litros	15°	1.503.028
1ra. categoría 2.292.099 "	22°	504.261
2a. categoría 10.790.407 "	35°	3.776.642
3ra. categoría 2.762.149 "	50°	1.381.074
Aguard.nacional 28.531 "	55°	<u>15.692</u>
		Total... 7.180.697

Es decir que se ha ingerido 13.14 veces más alcohol, entre vino y cerveza que en bebidas alcohólicas.

Vino y cerveza en 1939.

Vino 723.703.900 litros	12.50°	90.462.987
Cerveza 141.029.556 "	5°	<u>7.051.477</u>
		Total.. 97.514.464

resulta un consumo de 3.114.946 litros más de alcohol en 1939 que en 1938.

Consumo por habitante. Censo 1938 12.958.000 habitantes

Alcohol absoluto ingerido

Vino y Cerveza $\frac{94.399.518}{12.958.000} = 7.28$ litros

Bebidas alcohólicas $\frac{7.180.697}{12.958.000} = 0.55$ litros

Aumento del consumo en vinos en nuestro país:

<u>Año</u>	<u>Consumo de vinos; litros</u>	<u>Grado alcohólico</u>	<u>Consumo en alcohol absoluto; litros.-</u>
1900	112.810.000	12,50	14.101.250
1912	421.062.000	" "	52.632.750
1915	478.000.000	" "	59.750.000
1939	723.000.000	" "	90.462.987

Comparación de nuestro consumo de alcohol con el de otras naciones:

Escala de consumo de alcohol absoluto.

<u>Países</u>	<u>Vinos litros 100°</u>	<u>Cervezas litros 100°</u>	<u>Licores lit. 100°</u>
Francia	19.75	1.60	3.50
Italia	16.09	-----	0.68
Bélgica	0.64	9.85	3.46
Suiza	8.60	2.84	2.46
España	11.85	-----	-----
Portugal	10.95	-----	-----
Austria	2.49	3.16	5.28
Alemania	0.92	5.34	4.29
Dinamarca	-----	4.20	6.51
Gran Bretaña	0.20	6.02	2.55
Hungría	2.48	0.50	4.85
<u>República Argentina</u>	5.68	0.60	0.96
EE.UU.	0.28	3.15	3.11
Australia	0.82	2.41	2.26
Holanda	0.24	-----	3.85
Rusia	-----	-----	2.44

Del cuadro que antecede resulta la República Argentina, ocupa los siguientes lugares:

Vinos.....	6 ^o	lugar
Cervezas.....	14 ^o	"
Licores.....	18 ^o	"
En total.....	<u>12^o</u>	<u>lugar</u>

CAPITULO ANALITICO

De acuerdo a las nociones teóricas y afirmaciones de los distintos autores, citados anteriormente, referente a las fuentes de origen del conjunto de los alcoholes superiores, constituyentes primordiales del aceite de fusel, es preciso recalcar en éste capítulo analítico que iniciamos, la necesidad imperiosa de hallar reacciones específicas de los mismos procurando llegar a su identificación y separación por métodos físicos, químicos y fisicoquímicos, como así también diferenciarlos de sus propios esterés; problema cuya necesidad de resolverlo, se intensificará a medida que los progresos de nuestra industria, nos brinde la fabricación de éstos productos, utilizados actualmente en la elaboración de solventes diluyentes o adelgazantes, plastificantes etc. para la fabricación de pinturas a la nitrocelulosa, barnices impermeables, perfumes artificiales, aromas de frutas, que actualmente se importan en cierta escala.

La industrialización de éstos productos pueden favorecer el aprovechamiento del aceite de fusel obtenido como residuo en las destilerías de alcoholes y aguardientes nacionales.

Indicamos como método más efectivo, para su identificación en estos casos, el proceso de acetilación y posterior comprobación de las constantes físicas del ester correspondiente, realizando su correspondiente índice de saponificación. Mencionaremos a continuación algunas reacciones de caracterización, más o menos precisas, basadas en procesos de oxidación y condensación, que pueden contribuir a aclarar éste importante problema.

REACCIONES

Alcohol isopropílico: Deniges

0.5 cm³ de destilado añadido de 2 cm³

de reactivo mercurico de Deniges (sulfato ácido de mercurio) y her-

vido durante 1 minuto en baño maria dá un precipitado blanco.

Alcohol butílico terciario:

Se lleva a ebullición en un tubo una mezcla de este alcohol con 2 á 3 cm³ del reactivo preparado, disolviendo 20 g. de HgO en 40 cm³ de NO₃H y 500 cm³ de agua.

Se produce un ppdo. bien marcado de color anaranjado, combinación del nitrato de mercurio y el butileno, soluble con efervescencia en HCL.

Alcohol amílico ordinaria: Tsalapatani (32)

- 1.-) Calentado con ácido sulfúrico y Cr₂O₇K₂ dá la aldehida y el ácido valeriánico, de olor característico
- 2.-) Con ácido acético y ácido sulfúrico dá acetato de amilo con olor a esencia de peras.
- 3.-) Si se calienta 5 cm³ de solución del alcohol amílico con algunos centigramos de tetracloroquinona, se produce una coloración roja anaranjada y por enfriamiento, deposita cristales del mismo color.

Komarowsky (22)

1.-) A 10 cm³ de aguardiente, llevado a 30° se agrega 1 cm³ de solución de aldehida salicílica al 1 % en alcohol puro, y poco a poco 20 cm³ de ácido sulfúrico concentrado agitando suavemente; si la coloración amarilla del líquido vira rápidamente al rojo, indica la presencia de alcohol amílico; si la coloración despues de 5 minutos es pardo alara, sólo están presentes vestigios de alcoholes superiores.

Esta reacción se ha ensayado con alcoholes isoamílico e isobutilico separadamente, obteniendo dos tonalidades bien diferentes, roja para el primero y violácea para el segundo; resulta aconsejable para realizar un ensayo previo de las muestras a examinar, propor-

cionándonos un indicio sobre la calidad de los alcoholes integrantes de las mismas.

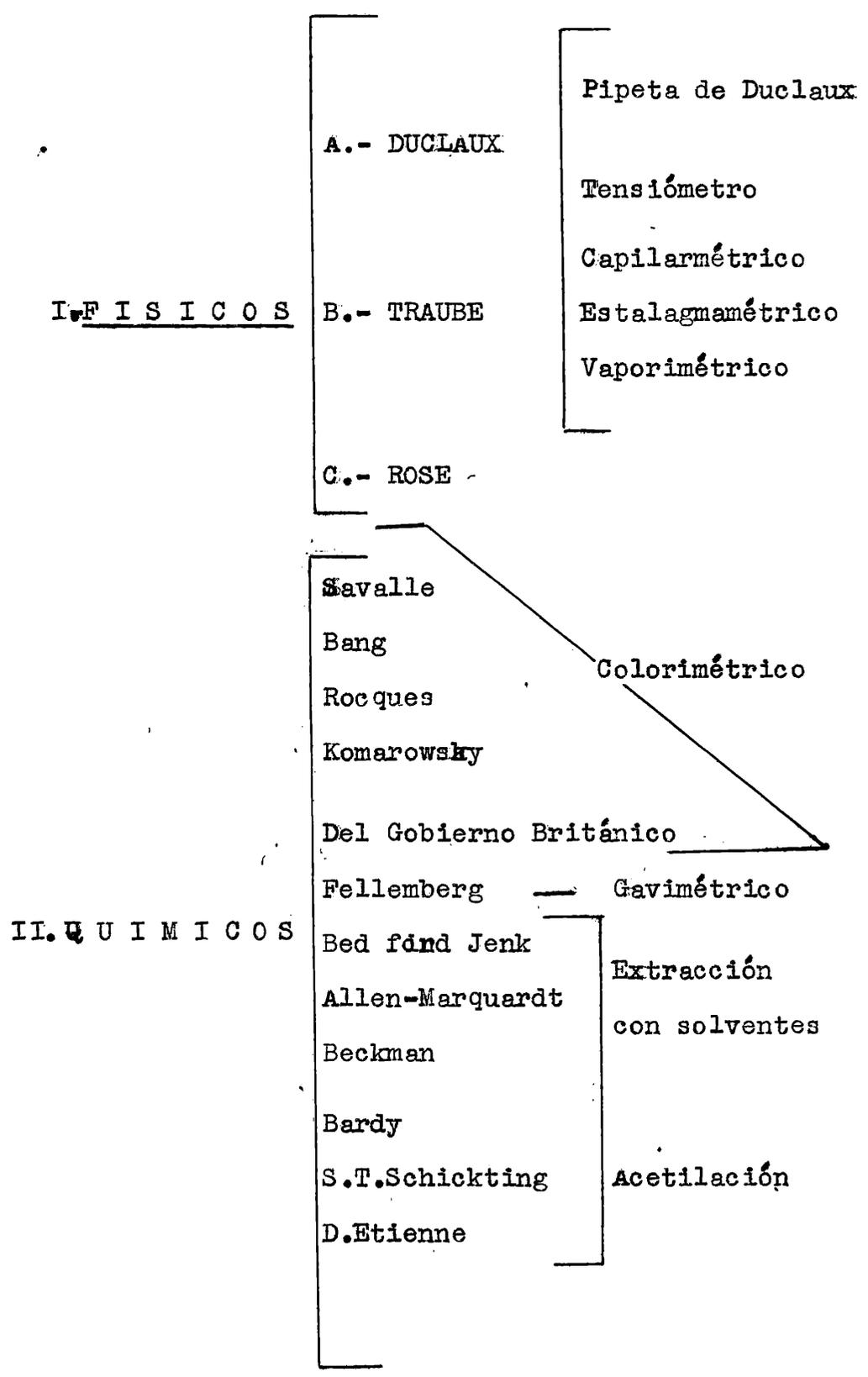
Hans H. weber y W. Koch (33-34) proponen la siguiente marcha analítica para mezclas de alcoholes superiores en solventes:

Se oxida 1 cm³ de alcohol por ebullición con 2 a 8 gotas de reactivo de Beckman, (50 g. de Cr₂O₇K₂, 28 cm³ de SO₄H₂ concentrado y 300 cm³ de agua) a aldehidas correspondientes despues de enfriar y separar la capa sobrenadante por decantación o centrifugación, luego se traspasa a un pequeño tubo de ensayo y se agregan algunas partículas de aldehido ortonitrobenzoica y 2 ó 3 veces su volumen de NaOH 2/n , se agita durante media hora y se observa la coloración producida como indica a continuación para cada alcohol:

Alcohol metílico:	coloración verde que no se modifica.
" etílico:	" verde que pasa lentamente al amarillo, marrón y rojo pardo.
" isopropílico:	" verde, enseguida marrón rojiza; el líquido pasa a amarillo y separa copos azules (indigo) denota acetona.
" n. propílico:	" violeta, pasando a rojo vinoso, luego formación de 2 capas, la de arriba rojo negruzca, aclarándose hacia rojo.
" isobutílico:	incoloro, después de 1/4 de hora la capa superior es verde amarillenta y la inferior amarilla anaranjada.
" n. butílico:	se colorea muy lentamente, la superior roja, y la inferior de violeta a azul acero.
" isoamílico:	incoloro, despues de algunas horas reacciona como el isobutílico.

Estas reacciones deben realizarse en ausencia de sus correspondientes ésteres.-

METODOS DE EVALUACION DE LOS ALCOHOLES SUPERIORES.-



I F I S I C O S

Método de Duclaux: (19)

Este método se funda en el principio de la tensión superficial de las diversas mezclas de agua y alcohol, la cual va disminuyendo con la riqueza alcohólica, donde un volumen constante del mismo, pasando a través de un cuenta gotas, dejará pasar un número tanto mayor, cuanto más elevado sea el grado alcohométrico.

La pipeta de Duclaux es de una capacidad de cinco centímetros, que lleva en su parte inferior un tubo capilar con un pequeño orificio, por el que, operando con agua a 15° C afluyen exactamente 100 gotas de líquido. Operando con mezclas hidroalcohólicas, el número de gotas es tanto mayor cuanto más concentrado es el alcohol. Un alcohol de igual concentración dá un número igual de gotas.

Los alcoholes conteniendo impurezas, aceite de fusel y superiores, a igualdad de riqueza alcohólica, dan un número mayor de gotas cuanto más grande es la cantidad de los compuestos secundarios.

Por eso la pipeta de Duclaux sirve para determinar el grado alcohólico de un líquido espirituoso y la cantidad de su impureza.

Métodos de Traube: (20 y 21)

Capilarimétrico. Este aparato fundado en la capilaridad, se compone en su parte esencial de un tubo capilar muy delgado y de pa-

redes excesivamente finas, montado sobre una placa de porcelana terminada en arco por la parte inferior y dividida en medios milímetros, que indican de por sí la cantidad de impurezas que contiene por 100_{cc} de alcohol que se ha de ensayar. Los dos picos de arco de la placa, sirven para graduar su colocación debiendo éstos coincidir o tocar la superficie del líquido que se ha de observar.

Por el fácil manejo del aparato, le acompaña un pié metálico, en cuyo vástago se coloca la placa, y moviendo un tornillo que lleva al lado opuesto, se consigue que los picos de porcelana enrasen con la superficie de alcohol a ensayar y que el extremo del tubo capilar se sumerja en el mismo.

Para efectuar el ensayo, se reduce la graduación del alcohol a 20° C. por ciento en volúmen, se pone en un vaso y se coloca el aparato según nos indica el grabado. Por el extremo opuesto se hace una succión sin que el líquido hidroalcohólico llegue a la boca, y se deja bajar éste por el tubo capilar. Se hacen otras dos succiones en la misma forma y, hecha la tercera después de unos cuarenta segundos se observa la altura del menisco en el capilar, se anota el número de divisiones de la escala, así como también la temperatura. Con alguna práctica se llega a apreciar esta altura en 1/10 de milímetros. Para cada grado centígrado sobre la temperatura T inscripta sobre la escala, es necesario deducir 0,21 mm de la altura del nivel; para cada grado menos, se debe, por el contrario añadir la misma cantidad.

De esta manera Traube ha examinado varias soluciones conteniendo de 0.1 a 1 por ciento en volúmen, en alcoholes bien impuros de distinta procedencia o de alcohol amílico puro disuelto en alcohol, cuya graduación siempre se reduce a 20 volúmenes.

Fundado este aparato en la capilaridad, su teoría es ingeniosa y razonada, y su práctica muy sencilla, pero para un laboratorio, es de difícil manejo, porque la capilaridad del tubo puede alterarse por cualquier causa con mucha facilidad; ya sea por el polvo, dilataciones, etc. que hacen que la columna líquida aumente o disminuya o se estacione de tal forma que de ninguna manera pueda fijarse la relación entre la altura y las impurezas del alcohol. Además exige limpieza minuciosa y tener muy en cuenta temperatura y presión.

Estalagmómetro:

Se trata sencillamente de un cuenta gotas, cuya graduación se halla establecida de una manera empírica. Se compone de un tubo en cuya parte inferior tiene un ensanchamiento ovoideo, limitado por dos anillos, grabados sobre cristal; después de ésta especie de pipeta, el tubo se encorva dos veces en ángulo recto y la parte horizontal entre las dos curvaturas, presenta un estrangulamiento capilar. El orificio inferior del tubo forma un disco, cuyas dimensiones cuidadosamente calculadas, determinan según demuestran los trabajos de Duclaux, el peso y por consecuencia el número de gotas que dá un líquido de una composición determinada.

Para hacer uso del aparato, se toma la temperatura de la habitación, en la cual se opera, teniendo cuidado que el alcohol a ensayar, reducido a 20 volúmenes por 100 se halle a la misma temperatura que el medio ambiente; se introduce por aspiración el líquido en el estalagmómetro, haciendo varias aspiraciones y cuando aquél llega al enrase, que está marcado por el

anillo grabado sobre la esfera y se vé salir una gota entera, se empieza a contar el número de las que caen. El número de éstas aumenta según la cantidad de impurezas que el alcohol contiene según la siguiente tabla:

Alcohol con 0.1 % de impurezas dá	101.8	gotas
" " 0.2 " " " "	103.6	"
" " 0.3 " " " "	105.0	"
" " 0.4 " " " "	106.3	"
" " 0.5 " " " "	107.5	"
" " 0.6 " " " "	108.5	"
" " 0.7 " " " "	109.9	"
" " 0.8 " " " "	111.5	"
" " 0.9 " " " "	113.1	"
" " 1.0 " " " "	114.7	"

Un alcohol puro de 20° por ciento dá 100 gotas. Si la temperatura no es de 21° se debe aumentar o disminuir el número obtenido en 0.1 de gotas por cada 30 gotas y grados.

Como se puede apreciar este aparato posee las mismas dificultades del anterior, aparte de lo molesto que resulta el contar tantas gotas teniendo en cuenta que al menor descuido forzosamente habrá que comenzar la tarea nuevamente.

También se puede prescindir con éste la altura de la columna, y en el estalagnómetro se cuentan las gotas y se repite la operación con el alcohol que se trata de reconocer y tendremos que la diferencia de altura en el primero y el número de gotas en segundo, nos dará la relación de impurezas entre los dos alcoholes.

Vaporímetro de Traube:

Se funda en la tensión de vapor de los alcoholes, que resulta diferente según su grado de pureza o impureza.

El conocimiento de este aparato se debe a Geisler de Bonn, que lo ideó para determinar la riqueza de mezclas poco abundantes en alcohol, aplicándolo, Traube para el reconocimiento de los alcoholes de la industria.

Consta este aparato de un tubo encorvado de ramas desiguales, la mayor abierta y la menor ensanchada, formando un depósito cilíndrico cerrado por una llave de vidrio, la cual en su origen no existía; en éste depósito se coloca el alcohol que se va a ensayar, reduciéndole a 50 volúmenes por ciento previamente; por el tubo más largo y abierto se vierte antes el del mercurio, cerrando entonces con la llave la rama más corta del tubo. Este se introduce en un tubo metálico, ancho, colocado sobre un depósito de agua, que se calienta con objeto de que quede rodeada la rama más corta, donde está el alcohol, de vapor de agua. Por la acción del calor, el alcohol pasa al estado de vapor y ejerce presión sobre el mercurio elevándose éste en la rama más larga.

Los ensayos deben hacerse por comparación con alcohol etílico puro de la misma graduación del que se ensaya, y una vez determinada la altura del mercurio con aquel, se observa la diferencia con el alcohol que se examina.

La menor variación de la temperatura produce correlativamente una franca modificación de los resultados.

Método de Rome: (22)

Fundamento: Este método con las modificaciones de Stutzer (23) y Reitmayr, está basado en el diferente grado de solubilidad del alcohol etílico en el cloroformo respecto de las impurezas y especialmente de los alcoholes superiores, que se encuentran generalmente en los aguardientes impuros; o en otros términos, en el aumento de volumen, proporcionado a la cantidad de impurezas, a que está sugeto un determinado volumen de cloroformo, puesto en contacto con un determinado volumen del alcohol a ensayar.

Reactivos: Cloroformo: Este debe ser bien seco, se lo puede obtener agitándolo con ácido sulfúrico concentrado, separando la capa ácida, y lavando el cloroformo con agua en un embudo de separación despues que se neutraliza la última traza de ácido, agitando con una solución diluida de carbonato de sodio, se lo deshidrata con cloruro de calcio fundido, durante un día se destila y coloca en frasco esmerilado.

Alcohol puro: Se lo priva de las aldehidas y se lo lleva a la graduación de 30 volúmenes % sirviéndose de la fórmula $X = 3.2187 \frac{a-100p}{a}$, en la que X es la cantidad de agua que debe agregarse a 100 cm³ de alcohol puro de graduación a y peso específico p.

Dispositivo: Consta según Herzfeld y Windish, de un recipiente de vidrio periforme cerrado con tapón esmerilado de una capacidad de 200 cc. comunicado por medio de un tubo, de calibre uniforme, con un recipiente cilindrico de 20 cm de capacidad. El tubo está graduado en centésimo de centímetro cúbico y su graduación se extiende de 20 a 22.5 cm³ ocupando un largo aproximado de 18 cm³ de manera que sea factible de apreciar un centésimo de cm³. Cada vez que

se usa el aparato debe ser bien lavado con agua, alcohol y eter y secado pasándolo ligeramente sobre una llama, mientras que por su interior, se hace pasar una cote de aire. De cuando en cuando es necesario lavarlo, con una solución de bicromato de potasio en ácido sulfúrico concentrado.

Preparación del líquido a examinar:

Es necesario preparar, el líquido alcohólico, tratando de eliminar las otra impurezas, como éteres ácidos y aldehidas, que pueden influenciar en el ensayo y llevarlo a un determinado grado de concentración. A tal fin tomo 100 cc. de alcohol a ensayar, trato con algunas gotas de solución concentrada de potasa cáustica y se hace hervir durante una hora, con refrigerante a reflujo, luego se destila la mayor parte del líquido y se lleva el destilado a 100 cm³. El líquido así obtenido debe llevarse a un tenor de 30 % de alcohol en volúmen, esto se hace mediante el agregado de alcohol puro o de agua, según que el destilado posea una graduación menor a mayor de 30 volúmenes.

En el primer caso, es cuando el alcohol tiene graduación a inferior a 30° y un peso específico p ; la cantidad de un alcohol a' y de peso específico p' que es necesario agregar a 100 cm³ de alcohol dado para llevarlo a la graduación de 30 volúmenes de peso específico $P = 0.9656$ se calcula mediante la siguiente fórmula: deducida de la general:

$$X = 100 \frac{aP - Ap}{Ap' - a'P} \quad \text{la fórmula para la dilución anterior que}$$

$$\text{hablamos es:} \quad X = 100 \frac{0.9656a - 30p}{30p' - 0.9656a} \quad \text{el volúmen } V \text{ de}$$

mezcla obtenida está expresado por la fórmula:

$$V = \frac{100a + Xa'}{30}$$

En el caso que el alcohol dado tenga una graduación superior a 30 volúmenes % se debe diluir con agua para lo que se utiliza la siguiente fórmula, en la que X es la cantidad de agua en cm^3 a agregarse a un alcohol de graduación a y de peso específico p y V es el volumen de la mezcla resultante:

$$X = 3.2187 \cdot a - 100p$$

$$V = 3.333 \cdot a$$

antes de adoptarse el líquido así para el ensayo debe verificarse en la balanza de Mohr y w. el Peso específico que debe ser exactamente 0.9656 a 15°C .

Método Operatorio:

Se necesitan dos aparatos de los cuales una sirve para determinar el aumento del volumen del cloroformo, con el alcohol puro, y el otro para determinar el aumento de volumen con el alcohol a ensayar; ambos aparatos, la botella conteniendo el cloroformo y el alcohol llevado a 30 volúmenes % se colocan en un baño de agua provisto de un buen termómetro y mantenido exactamente a 15°C . se tiene un tiempo hasta que adquieran esa temperatura.

Luego se introduce en el aparato, mediante un embudo a llave con tubo afilado y largo, suficiente para llegar al recipiente inferior, 20 cm^3 de CHCl_3 evitando mojar la parte superior del tubo graduado. Se vuelve a colocar el aparato en el baño por 5 minutos cuando se verifica que el cloroformo llega exactamente a la señal inferior de la graduación, en caso contrario se le agrega o saca con precaución, mediante un tubo largo afilado, se escurre la pared

interna del tubo graduado mediante un pedazo de papel de filtro envuelto y ligado a la extremidad de un alambre, vertiéndose en uno de los aparatos 100 cm³ de alcohol puro al 50 % y en el otro 100 cm³ de alcohol a analizar también al 30 % , luego en ambos se agrega un cm³ de ácido sulfúrico puro de P específico 1.286 a 15° C. y se vuelven a sumergir los aparatos en el baño a 15°C. por 15 a 20', luego se toma el que contiene el alcohol puro se agita, estando bien cerrado para hacer pasar todo el líquido a la bola superior, se deja reposar y agita dos o tres veces para sacar todo el CHCl₃ de la bola inferior, luego teniéndolo ligeramente inclinado, y bien cerrado se agita 150 veces, colocándolo nuevamente en el bañomaria y haciéndolo girar sobre su eje se hace descender el CHCl₃ hacia la parte inferior. La misma operación se repite con el aparato conteniendo el líquido a ensayar, después de 15 a 20' de baño maria a 15° se lee el volumen, ocupado por el CHCl₃ en los dos aparatos y la diferencia de 20, señala el aumento de volumen. Operando con alcohol puro y siguiendo exactamente lo prescripto, debe haber un aumento de volumen aproximado a 1.64 cm³, de este modo debe adoptarse como término de confrontación ésta cifra precisa, que es obtenida de la experiencia para alcohol puro. Con los alcoholes conteniendo alcoholes superiores, el volumen del CHCl₃ sufre aumentos mayores, siendo éstos últimos más solubles en el CHCl₃ que en el alcohol etílico. La diferencia d entre los aumentos de volúmenes obtenidos con el alcohol en examen y con el puro, multiplicados por 0.6651 (volumen de alcohol amílico por ciento de alcohol de 30 volúmenes correspondiente a 1 cm³ de aumento) da los alcoholes superiores calculados en cm³ de alcohol amílico por

ciento de alcohol a 30 volúmenes. Del número encontrado se calcula la cantidad de alcohol superiores por cien de alcohol en examen y por cien de alcohol anhidro multiplicando por $\frac{V}{100}$ y por $\frac{V}{a}$. En el caso particular que la dilución sea hecha con agua, basta multiplicar el número encontrado respectivamente por $\frac{a}{30}$ y por 3.333

Observaciones:

En los numerosos experimentos del Dr. Rose las cifras resultantes no se alejan nunca de la media, en más de 0,5 $\text{dm}^3 \text{cm}^3$.

Operando con 100 cm^3 de alcohol etílico a 50 volúmenes Rose ha obtenido 37,10 cm^3

Operando con 100 cm^3 de una mezcla de 50 de agua, 49 de alcohol etílico y 1 de alcohol amílico. 39,11 "

Operando con 100 cm^3 de partes iguales de las 2 anteriores 38,10

como se vé resulta un aumento de la capa de CHCl_3 de 2 cm^3 para una centésima de alcohol amílico; la misma experiencia hecha sobre los alcoholes propílicos, dá un aumento de la capa de CHCl_3 de 1 cm^3 y para el alcohol butílico 1,7 cm^3 siempre en solución al 1%, de lo que se deduce que un alcohol que encierre los tres homólogos superiores, caso más frecuente dará un aumento más débil que el que corresponde al mismo tenor de alcohol amílico puro.

MM. Stuzzer y Reimayr, para favorecer la reunión del CHCl_3 y hacer desaparecer la película, que se produce en el punto de contacto de éste y el alcohol, lo que impide una exacta lectura, añaden a la mezcla 1 cc de ácido sulfúrico de D. 1.286 en cuyas condiciones la separación de las capas se realiza en muy poco tiempo, perfectamente.

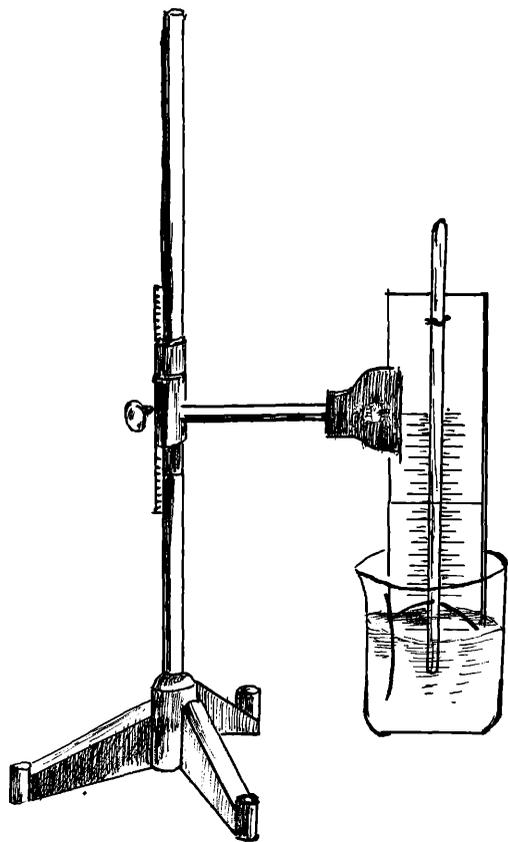
49

AUMENTO DE LA CAPA CLOROFORMICA Y CANTIDAD CORRESPONDIENTE DE
ALCOHOL AMILICO EMPLEANDO ALCOHOL DE 30 % y AÑADIENDO 1 cc. DE
ACIDO SULFURICO DE 1.286.

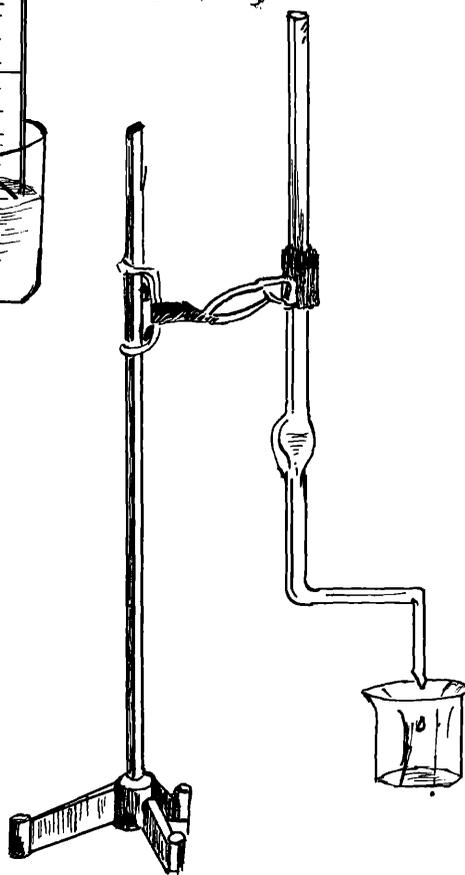
<u>Aumento de la capa clorofórmica en cm³</u>	<u>Cantidad de alcohol amil. expresada en vol. %</u>	<u>0.01 centésima de aumento de vol. del CHCl₃, corresponde a tanto por ciento.</u>
0.2	0.1	0.005
0.35	0.2	0.0057
0.5	0.3	0.0060
0.65	0.4	0.0062
0.8	0.5	0.0063
0.95	0.6	0.0063
1.10	0.7	0.0064
1.25	0.8	0.0064
1.40	0.9	0.0064
1.55	1.0	0.0065

Todas las lecturas deben hacerse a 15° C. de lo contrario se puede hacer una corrección teniendo en cuenta que una elevación de temperatura de 1° corresponde a un aumento de volumen de 0.1 cm³. Habrá entonces que deducir del volumen un décimo de cm³ por grado de temperatura sobre 15°. Según opinión de Bardy éste método no es aplicable para los alcoholes de industria del comercio, pero efectuando diluciones de alcohol amílico ha comprobado los resultados expuestos por el autor; además dice que es necesario una manipulación delicadísima, un gabinete apropiado y los ensayos son largos y poco económicos por las cantidades de CHCl₃ que se inutilizan.

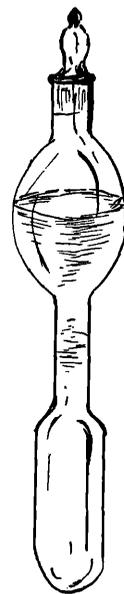
Capilarómetro de Traube



Estalagmómetro de Traube



Tubo de Röse



II. QUÍMICOS

COLORIMÉTRICOS.

Método de Savalle: Diafanómetro.

Fundamento: Se basa en la acción del SO_4H_2 concentrado en caliente que actúa sobre las impurezas dando coloración amarilla más o menos acentuadas de acuerdo con las impurezas existentes en los alcoholes a ensayar.

El diafanómetro de Savalle consta de un estuche con diez cristales, numerados y teñidos en colores semejantes a las coloraciones tipos, que el SO_4H_2 da en caliente con el alcohol más o menos impuro. Son tipos de comparación que constituyen una gama de tintas progresivamente coloreadas y por lo tanto el procedimiento en cuestión es también un método colorimétrico. En el estuche existen además una serie de frascos tapados al esmeril, una lámpara de alcohol, dos pequeños matraces, una pinza de madera dos campanitas graduadas y un frasco de medio litro con ácido sulfúrico puro a 66° Beau.

Para reconocer con el diafanómetro un alcohol, primero se reduce a 90° con agua, si es de inferior graduación se le añade alcohol puro previamente ensayado, luego, en uno de los vasos graduados se miden 10 cm³ del alcohol se vierten en un matraz y se añade cantidad igual de SO_4H_2 calentando la mezcla sin dejar de agitar el matraz. Cuando comienza la ebullición se retira de la lámpara y se vierte el líquido en uno de los frascos que contiene la caja para

comparar con los cristales tipos. Estos son en número de seis, de los que el 0 es incoloro y corresponde al alcohol puro equivaliendo los demás de 1 a 5 milésimas de impurezas.

Método de Bang.

Se toman 100 cm³ del alcohol y se vierte sobre ellos, agitando, eter de petróleo de 0.650 de densidad, que no dé coloración con el SO₄H₂, hasta que sobrenade. Se diluye la mezcla en 5 ó 6 veces su volumen de agua común, que separa el hidrocarburo y le deja formando una capa superior. Con un embudo de llave se priva del agua alcoholizada y se le pone en un frasco de tapa esmerilada, añadiendo previamente 10 cm³ de SO₄H₂ de 66° se agita y deja en reposo durante el cual se forman dos capas; la superior eter de petróleo y la inferior SO₄H₂ que debe ser incolora si el alcohol es puro, en caso contrario, coloreado desde el amarillo hasta el pardo oscuro, según la cantidad de impurezas. Según el autor si el ácido sulfúrico se colorea en amarillo contiene alcohol isobutílico, y si la coloración es parda el alcohol amílico es el que domina.

Este procedimiento es una variación del anterior dando reacciones más características, por que en la capa etérea se hallan todas las impurezas del alcohol, reducidas a un pequeño volumen.

MÉTODOS DE ROCQUES Y KOMAROWSKY

Descripción y ensayos comparativos.

Los ensayos de estos métodos se han realizado sobre muestras de destilados de orujos y aguardientes de vino elaborados en Abril de 1940, por el Laboratorio de Industrias Agrícolas de la Facultad de Agronomía de Buenos Aires, cedidas gentilmente por el Profesor de la cátedra, Ingeniero José Testa.

Hemos utilizado también una serie de muestras de alcoholes vínicos, elaborados en distintas Bodegas de la provincia de San Juan, como así también algunos de elaboración en Colonia Caroya de Córdoba.

En el deseo de ser más explícito en las indicaciones para realizar el método, se exponen con todos los detalles de técnica requeridos por ésta clase de ensayos colorimétricos, a fin de no hallarse con los inconvenientes de interpretación, que nos hemos encontrado, en el transcurso de nuestras experiencias, en los textos que tratan la materia, habiendo tenido que recurrir a las fichas originales, para poder llevar a feliz término, éstos análisis, salvando también la pérdida de tiempo que originan al operador, las traducciones adecuadas de los idiomas extranjeros, pues siendo ellos métodos de aplicación en Laboratorios Oficiales, se hace necesaria la rapidez de obtención de los resultados.

48

Método de Rocques: (24-26-27)

Fundamento:

Se halla basado en la coloración pardo amarillento que dan los alcoholes superiores, particularmente, los de cadena ramificada, por calentamiento con SO_4H_2 concentrado. Esta operación se debe practicar sobre los alcoholes llevado a una determinada graduación y labrados posteriormente de aldehidos, furfurool, etc. La determinación se efectúa por colorimetría en comparación con una solución testigo preparada especialmente.

Solución testigo:

Se prepara con alcohol isobutílico, por ser el alcohol que dá mayor intensidad colorante en contacto con el SO_4H_2 ; pero debemos advertir que el alcohol superior predominante en los aguardientes y bebida, es el amílico. Esta aclaración nos está indicando que los resultados de éstos ensayos referidos al testigo que usamos, son convencionales, pero siempre serán comparables entre sí.

Alcohol Isobutílico:

El alcohol que se halla en el comercio, es sometido a tres destilaciones sucesivas; en la primera se obtiene la porción que destila entre $106^{\circ}5\text{c}$ y $107^{\circ}5$, ésta fracción es destilada, nuevamente obteniéndose la que pasa entre 106° y $107^{\circ}1$ y luego se fracciona éste destilado nuevamente recogiendo la que pasa entre $106^{\circ}8$ y 107°C , y con éste último líquido es el que se opera en la preparación del testigo. Se pesa 0.667 grs. de alcohol isobutílico y lleva a 1.000 cm^3 en alcohol etílico a 66.7 volúmenes por ciento.

Alcohol etílico puro:

No debe dar reacción alguna con partes iguales de SO_4H_2 en baño maria durante una hora, para ello es necesario privarlo de aldehidas, por medio de los reactivos indicados anteriormente. En estas condiciones se lo diluye a 66°7, para lo cual, se añade a un litro de alcohol a 90 volúmenes, 377,9 cm^3 de agua destilada; en el caso que se obtenga un alcohol con graduación superior a 90° se lo lleva a dicha graduación valiéndose de tablas especiales que podemos hallar en Química Aplicada de Villavechia, de lo contrario aplicando la siguiente fórmula con la que obtenemos la cantidad de agua a agregar:

$$X = \frac{a P - A p}{A}$$

que nos dá la cantidad X de agua que se debe agregar a 100 cm^3 de un alcohol de graduación a y de peso específico p para llevarlo a la graduación inferior A correspondiente al peso específico p.

Preparación preliminar del líquido alcohólico:

En el caso de licores y otras bebidas, es necesario antes de proceder al análisis, eliminar los aceites esenciales contenidos en ellos y advierte Villavechia, que los resultados en éste caso no conducen a un final muy seguro. Es necesario tambien eliminar los aldehidos, y en este caso podemos utilizar indistintamente, la metafenileno-diamina, fosfato de anilina ó nitrato de plata alcalino, llevar el líquido alcohólico a 50 volúmenes % o haciendo en caso contrario las correcciones nece-

sarias, por medio de alcohol etílico puro a 90 volúmenes %, anotando las variaciones de volúmenes, para el cálculo final.

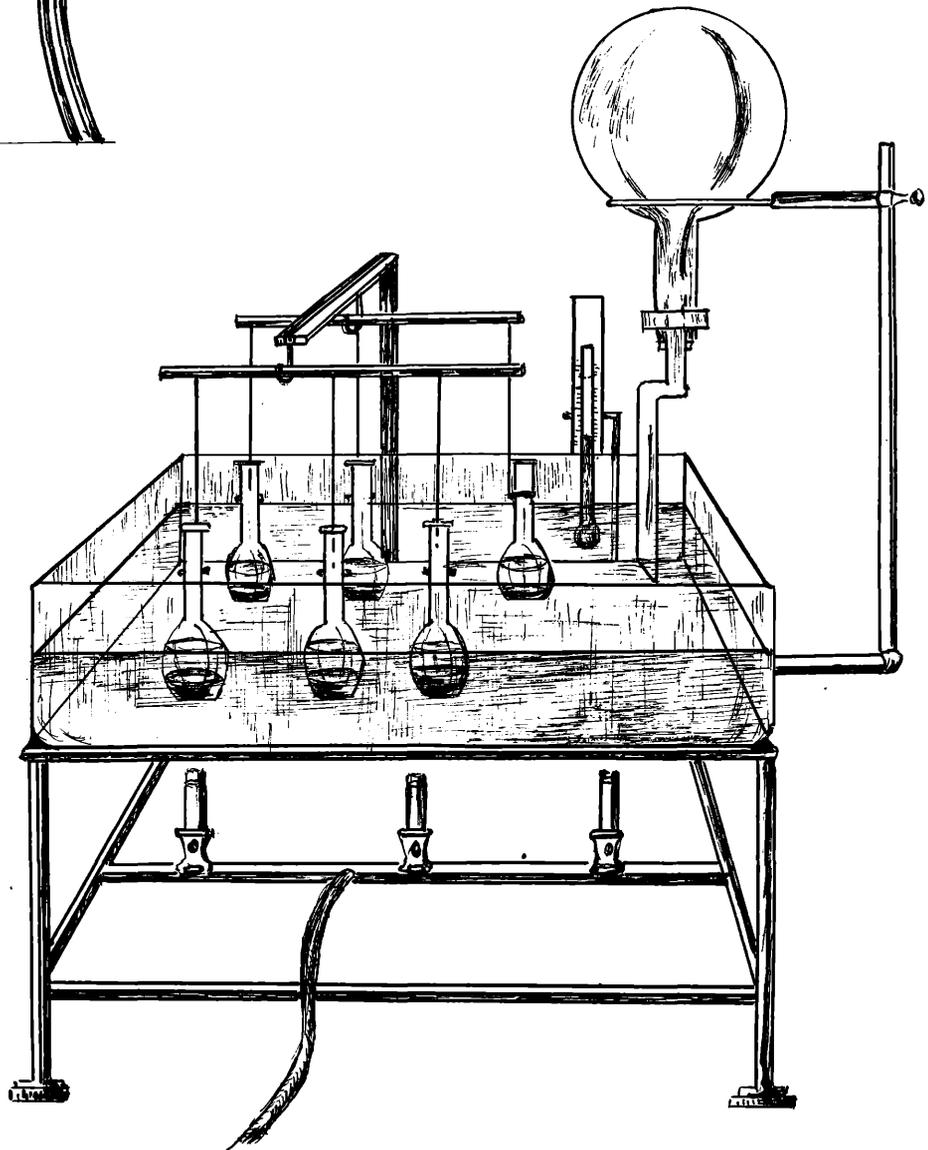
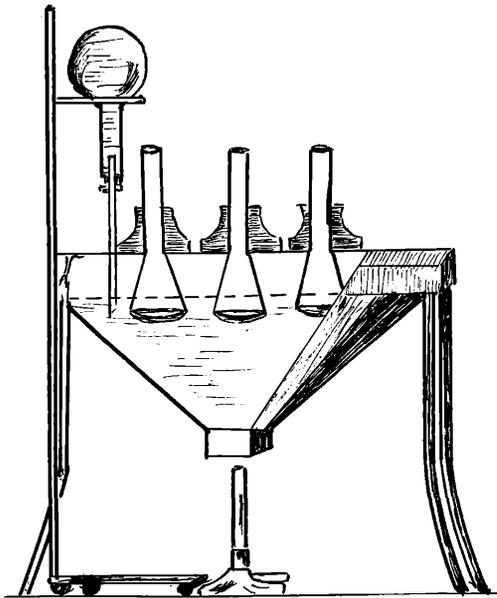
Determinación:

Se colocan en un balón de 250 cm³ de capacidad, 100 cm³ del líquido a examinar, llevado a 50 volúmenes % y privado de aldehidos, se destila con refrigerante descendente recogiendo exactamente 75 cm³ en balón aforado. El líquido así destilado contiene todo el alcohol existente en 100 cm³ de muestra a 50 volúmenes %, acusando un porcentaje alcohólico de 66.7 %, en estas condiciones se realiza la operación colorimétrica, observando los detalles de técnica indicados anteriormente.

En balones aforados de 100 cm³, perfectamente limpios y secos se vierten 10 cm³ de alcohol a ensayar y 10 cm³ de la solución testigo, luego a cada balón se añaden 10 cm³ de SO₄H₂ concentrado y puro, haciéndole correr a lo largo de la pared inclinada, de modo que no se mezcle con el líquido alcohólico, se agita vivamente y se introducen en un baño de Cl₂Ca al 70 %, cuyo punto de ebullición es 120°C, durante una hora, manteniéndose el baño a nivel constante para hallarse siempre en las mismas condiciones de temperatura. Como así también los balones deben permanecer igualmente sumergidos en dicho baño, a fin de evitar variaciones en la intensidad colorante, al final de dos o tres operaciones.

No es la coloración proporcional a la cantidad de alcoholes existentes, sino cuando la diferencia de intensidad entre las dos coloraciones confrontadas es muy pequeña, se puede repetir el ensayo, diluyendo, ya sea el alcohol en examen

Batio de Matia de Rocques



o el líquido testigo con alcohol puro a 66.7 volúmenes % o trabajando de antemano con escala del líquido tipo correspondiente. La coloración final se mantiene invariable durante algunos días, conservándola en tubos bien tapados y al abrigo de la luz; entonces se puede preparar una escala de tipos facilitando así la comparación.

Cálculos de resultados:

La solución tipo corresponde a una solución conteniendo 0.500 g. de alcohol isobútilico en un litro de alcohol a 50 volúmenes %.

Fórmulas finales:

$$X = \frac{0.500 \text{ vol.}}{100} = \text{mgrs. de alcohol superiores \% de alcohol original.}$$

$$X = \frac{0.500 \text{ vol.}}{\text{grado de la bebida}} = \text{mgrs. de alcohol superiores \% de alcohol anhidro.}$$

La expresión final de los resultados puede efectuarse en la graduación original de la bebida, teniendo en cuenta que la operación se realizó con la muestra llevada a 50 volúmenes %, de lo contrario una forma de expresión más común es en alcohol anhidro por 1.000 cm³, industrialmente se expresan en gramos por hectólitros.

Observaciones experimentales:

Hemos indicado que el método es convencional, pero quiere recalcar que siguiendo las indicaciones del método con precisión se puede llegar a una constancia apreciable en los resultados.

Observaciones ex perimentales:

Hemos indicado que el método es convencional, pero quiero recalcar que siguiendo las indicaciones del método con precisión se puede llegar a una constancia apreciable en los resultados.

Es natural, que siendo la coloración obtenida por este método, motivada por una parcial carbonización realizada por el SO_4H_2 sobre la molécula de alcohol superior, la equiparación de resultados, solo se obtendrá cuando dos operaciones han sido llevadas en igualdad estricta de condiciones, es decir, tiempo, temperatura, destilación, limpieza de material etc.

Durante la operación colorimétrica suele aparecer, el inconveniente de la diferencia de tono, con respecto al líquido tipo; debemos añadir a esto que habiendo realizado una escala de coloraciones, utilizando soluciones definidas con cada uno de los alcoholes superiores, comprobamos como ya lo indica Cuniasse, (25) una diferencia de tono e intensidad colorante para cada alcohol en particular; según éste mismo autor el SO_4H_2 no tiene acción sobre los alcoholes normales y los diferentes isoalcoholes, presentan una sensibilidad muy variada sobre la acción del reactivo, concepto que también apueba Moheler quien indica para la relación de las coloraciones dadas por los principales alcoholes superiores, en solución al 1 por mil de alcohol a 50 volúmenes% las siguientes cifras:

Alcohol caprílico.....	11
" Isobutílico.....	10
" Enantílico.....	7
" Amílico.....	3

Según los trabajos de Claudon y Morin la formación de los alcoholes superiores y su proporción en las bebidas difiere según la marcha de la fermentación y naturaleza del medio. En una fermentación normal el alcohol amílico es el que domina, sin embargo el isobutílico presenta más sensibilidad al reactivo, por esto es elegido como tipo de comparación.

Es debido a lo expuesto, que habiendo utilizado como solución tipo la mezcla indicada por Komarowsky, observamos que la intensidad colorante es casi la mitad más débil que la obtenida con el tipo de Rocques, siendo las lecturas colorimétricas:

<u>Tipo Komarowsky</u>	<u>Tipo Rocques</u>
21.9	10
11.6	5

En la práctica de la realización de este método, aconsejo la preparación de una escala de tipos, partiendo de una doble cantidad que la indicada por el método, o sea pesando 1.334 grs. de alcohol isobutílico, puesto que existen aguardientes que poseen doble cantidad que la solución del método original como hemos comprobado en aguardientes de colonia Caroya, con respecto a los datos obtenidos en los aguardientes elaborados por bodegas de San Juan.

Observando los datos de los cuadros adjuntos, se puede apreciar cierta uniformidad de resultados, dentro de un mismo método, pero no se halla lo mismo comparando los resultados de un método con respecto del otro.

Esto se explica por los distintos alcoholes usados como integrantes de las mezclas tipo, los cuales reaccionan dando valores distintos, para ambos métodos.

Con el objeto de comprobar la efectividad del método, cuando se trata de investigar alcohol isobutílico puro, realizamos la preparación de un aguardiente sintético, es decir a una solución de alcohol etílico a 50 volúmenes % añadimos 0.06 cm³ de alcohol isobutílico puro de Merck, aplicamos el método en todos sus detalles y obtenemos un resultado final de 0.077 cm³ % lo cual nos acusa una pequeña variación en aumento.

A nuestro juicio sólo es posible la uniformidad de resultados, utilizando un tipo de construcción única y uniforme y salvando el inconveniente de la habilidad manual del operador.

Es lamentable que la rapidez del método no pueda subsanarse, toda vez que se trata de bebidas destiladas provenientes de fermentaciones biológicas, donde existen una cantidad apreciable de impurezas, que siempre es indispensable eliminar, para la ejecución de todos los métodos de dosages existentes para los alcoholes superiores.

METODO DE KOMAROWSKY (28)

Fundamento:

El SO₄H₂ condensado (1.84) actúa sobre los alcoholes superiores, especialmente, amílicos y butílicos de fermentación, como deshidratante, produciendo cuerpos no saturados de la serie alquilénica, los cuales puestos en contacto con la aldehida salicílica y por efecto del desarrollo calórico de la reacción, se producen condensaciones y polimerizaciones, obteniéndose coloraciones cuyas tonalidades varían con los distintos alcoholes,

pero que giran del rojo al rojo púrpura, en las mezclas de éstos; dichas coloraciones se hallan en relación más o menos directas con el porcentaje de alcoholes superiores existentes en la muestra, que se pueden apreciar comparándolas con las producidas por líquidos testigos, preparados al efecto.

Preparación de la Solución Testigo:

Efectúese una mezcla con 80 % de alcohol amílico y 20 % de alcohol isobutílico, ambos obtenidos de las porciones medias correspondientes a su curva destilación y en perfectas condiciones de pureza. Se miden 12 cm³ de la mezcla anterior y llevan a 1000 cm³ en balón aferado con alcohol a 50 volúmenes; ésta solución constituye la solución madre, bastante estable; se miden 50 cm³ y llevan a 1000 cm³ también con alcohol etílico a 50 volúmenes. Dicho alcohol debe ser privado de aldehidos previamente.

Dicha solución constituye la solución testigo conteniendo 0.20 % de alcohol expresado en alcohol anhidro.

En la práctica aconsejamos la preparación de una escala de tipos.

Determinación:

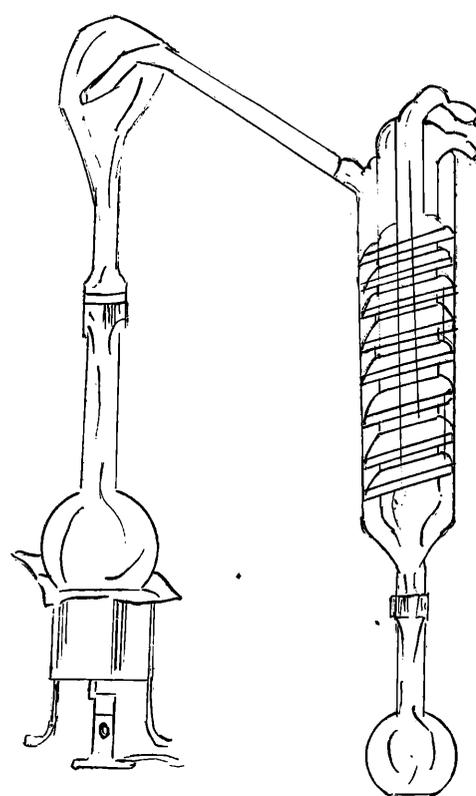
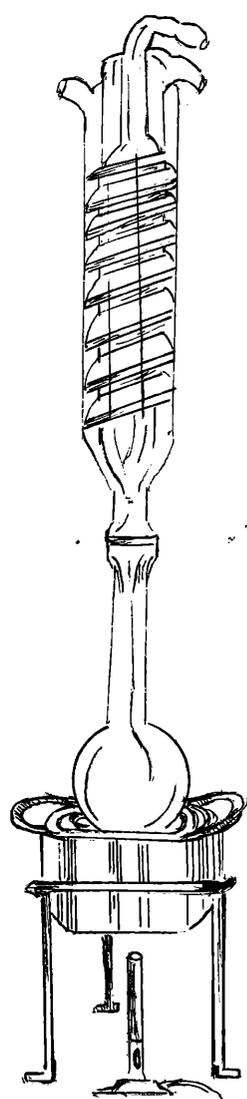
Se destila una cantidad de bebida o aguardiente, de manera que el destilado a 15° C. llevado a 100 cm³ posea 50 volúmenes de alcohol etílico; esa cantidad de bebida está dada por la relación $\frac{5000}{a}$ donde a es el grado alcohólico de la bebida. Tratándose de una bebida con 52.2 % de alcohol la cantidad de bebida a tomar sería $\frac{5000}{52.2} = 57.4 \text{ cm}^3$; dicho volumen se lo somete

a La privación de acetales, ésteres y aldehidos, para ello se añade 0.2 cm^3 de SO_4H_2 (1:1) deja 5 minutos en reposo para destruir el acetal, luego neutraliza con potasa cáustica al 30 %, agregan 2 cm^3 de NO_3Ag N/1 observándose la formación de un ppdo. que no molesta, añádese 1 cm^3 de K.OH cáustica al 30 % precipitando abundante Ag_2O y plata metálica, que sobrenada en el líquido, adquiriendo toda la masa un color pardo negruzco. En estas condiciones, lo sometemos media hora a baño maria a reflujo, luego enfría y destila a llama directa y regulada para evitar la ebullición brusca, recibiendo el destilado en balón aforado de 100 cm^3 . La destilación debe efectuarse lentamente, tratando de obtener el máximo de líquido destilado, cuidando la espuma que se forma o evitándose por adición de solución saturada de ClNa ; se toma la densidad al destilado en la balanza de Mohr, constantándose 30 volúmenes de alcohol etílico, de lo contrario se lo lleva a ésta graduación, haciendo uso de las tablas correspondientes que encontramos en la Química Analítica Aplicada de Villavecchia.

Operación colorimétrica:

Se utilizan balones de 100 cm^3 , debiendo ser todos de idéntica capacidad pues ello es un factor importante, como así también la absoluta limpieza del material. En cada balón se vierten, paralelamente 5 cm^3 de solución testigo y 5 cm^3 de muestra, se añaden 2.5 cm^3 de solución de aldehida salicílica al 1 % en alcohol absoluto y 2.5 cm^3 de agua destilada, luego con una pipeta o probeta, se vierten lentamente y con cuidado sobre el cuello inclinado del balón 20 cm^3 de SO_4H_2 (D. (1.84) ;

Dispositivo para destilacion



al principio se advierte la aparición de una coloración amarilla, debida a la aldehida salicílica, que desaparece, haciendo girar lentamente el balón apareciendo una rojiza, a medida que aumenta la temperatura, intensificándose hasta el final de la operación, es estas condiciones ambas muestras se las deja reposar por espacio de 45 minutos, para que adquieran la temperatura ambiente, luego se añade 50 cm³ de SO₄H₂ (1:1) y lo más pronto posible se inicia la operación colorimétrica en el colorímetro Leitz de Dubosq

Observación colorimétrica:

El colorímetro debe hallarse provisto de su correspondiente linterna de iluminación fija, con lámpara de 6 volts 5 amp. intercalando siempre una resistencia de reducción evitando así la destrucción de la lámpara citada.

Hallándose las **probetas** lavadas con agua, alcohol, eter y bien secas, debiéndose observar el pasaje nítido del haz luminoso en ambos campos, antes de la operación, luego se coloca en ambas cubetas la solución testigo, se colocan los pilones a igual altura, observándose la identidad del campo nuevamente, se deja el testigo en la probeta a la izquierda del operador y coloca el líquido en examen a la derecha, previo enjuague, y observa la altura en milímetros, se efectúan varias lecturas anotándose el promedio de las mismas.

La fórmula colorimétrica utilizada para el cálculo es: $C \frac{H}{H'}$, es decir el producto de la concentración conocida, por el cociente entre la altura H de la solución testigo y la altura H' de la solución desconocida, obteniendo directamente el porcentaje de alco-

holes superiores expresado en alcohol anhidro.

De acuerdo a las indicaciones extrictas del método, lo hemos realizado varias veces sobre la misma muestra, obteniendo los resultados expresados en los cuadros adjuntos, observando una constancia apreciable prácticamente.

Deseando comprobar la eficacia de la reacción coloreada practica-
mos con una bebida sintética, es decir sobre alcohol fino privado
de aldehidos y llevados a 30 volúmenes, añadimos 0.06 cm³ de la
mezcla alcohol amílico e isobutílico (8:2), es decir cantidad equi-
valente a la del líquido testigo, obteniéndose las siguientes lec-

ras:	$\frac{T}{10}$	$\frac{M}{9.6}$	en donde observamos una diferencia, que
	5	4.9	en nuestro caso la atribuimos al colorí-
			metro, pues dicha diferencia la acusa al

hallar el Q del mismo, es decir que el resultado de la reacción
se corresponde muy próximo al tenor del tipo.

Continuando la serie de operaciones tendientes a aclarar los in-
convenientes de este método, realizamos con el aguardiente sinté-
tico, todas las operaciones inherentes al método, privación de
aldehidos y destilación correspondiente, luego observación corres-
pondiente al colorímetro obteniendo las siguientes lecturas:

$\frac{T}{5}$	$\frac{M}{4.5}$	Cálculo: $0.20 \frac{5}{4.5} = 0.22 \%$ de alcoholes
5	4.5	superiores expresados en alcohol anhidro.
5	4.6	Este dato obtenido nos está indicando que
10	9.6	las pérdidas, durante todo el proceso, son

poco apreciables del punto de vista prácticos, lo mismo se puede
afirmar, respecto a las variaciones del grado alcohólico en los
procesos de destilación a que debe ser sometida la muestra antes
de la reacción colorimétrica.

En el método de Rocques, se puede incurrir en un arrastre mecánico o provocado por la temperatura adquirida por el balón, de las sustancias utilizadas para la privación previa de impurezas, durante la destilación, siendo lógico entonces, que se obtengan datos superiores a los normales, puesto que todos los compuestos indicados dan intensa coloración en contacto con el SO_4H_2 concentrado. Realizando la operación colorimétrica, después de 24 horas de producida la coloración, con la misma muestra de aguardiente sintético, obtenemos las siguientes lecturas:

$$\begin{array}{r} \frac{11}{5} \\ 10 \end{array} \quad \begin{array}{r} \frac{M}{4.6} \\ 9.3 \end{array} \quad 0.20 \frac{5}{4.6} = 0.217 \% \text{ en alcohol anhidro}$$

Podemos apreciar que la diferencia de datos obtenidos con los anteriores, es mínima, observación de interés, pues permite que la operación pueda ser interrumpida durante el día, realizándola al día siguiente sin variación objetable; ésta comprobación se ha realizado con todas las muestras de aguardientes vínicos; además pasado el período de 24 horas, la influencia de la coloración del reactivo (aldehído salicílico 1 %) con el SO_4H_2 , es menor, pues hemos realizado un ensayo en blanco, habiendo comprobado que el color rojo bordeado que acusan ambos, desaparece paralelamente en todas las soluciones, después del agregado del SO_4H_2 (1:1), estando de acuerdo con las opiniones del autor Mueller.

Observaciones e Indicaciones experimentales:

a) Cuando la bebida a examinar no contiene extracto, puede operarse directamente sobre la muestra o el destilado que ha sido utilizado para la determinación de la densidad alcohólica, diluyéndolo convenientemente a 30 volúmenes en etílico %.

b) Es necesario, toda vez que se trasvase los destilados, hacer enjuagues con poca agua, a fin de arrastrar al máximo los alcoholes que puedan quedar en las paredes de los recipientes de medida, evitando así diferencias en las operaciones consecutivas en una misma muestra.

c) Para bebidas con un contenido superior al 4 por mil de alcoholes superiores, debe repetirse el ensayo, diluyendo el destilado con alcohol a 30 volúmenes privado de aldehidos.

Entre la bibliografía consultada respecto a este método hemos hallado las siguientes objeciones:

1ª) El color de la reacción no es particular de los alcoholes superiores, pues es exhibida por los hidrocarburos no saturados y sus derivados.

2ª) Substancias que con un tratamiento con SO_4H_2 concentrado son convertidas en hidrocarburos no saturados, estos grupos incluyen aldehidos y acetonas, pero no ácidos además los acetales y terpenos. A nuestro juicio la primera observación no se halla en nuestro caso, toda vez que no podemos suponer la presencia de hidrocarburos en una bebida destilada; la segunda causa está salvada en el método por los procesos de purificación previa a que nos hemos referido.

En cuanto a la diferencia de tono del color entre tipo y muestra, puede ser eludido, introduciendo modificaciones, en el porcentaje y calidad de alcoholes superiores, utilizados en la preparación de las soluciones testigos, de acuerdo a los hallados en las bebidas en examen.

La influencia de una mayor o menor cantidad de reactivo, se evita procediendo en igualdad de condiciones con el tipo, pues la intensidad de la reacción coloreada es influenciada si usamos aldehida salicílica al 0.50 ó al 1 %.

El diluyente SO_4H_2 (1:1) tiene escaso efecto en la variación de la coloración pues el aumento de temperatura, hemos comprobado que solo es de 6° a 7° C.

El cuadro adjunto nos indica la diferencia de datos obtenidos por el método de Allen M., oficial N. Americano y el de Komarowsky, realizado en destilados de aguardientes sintéticos (4:1) expresado en gramos por cien mil cm^3 de alcohol anhidro.

<u>Allen M.</u> <u>A.C.A.C.</u>	<u>Komarowsky</u>	Los errores en los datos son debidos a las pérdidas ocasionadas durante los tratamientos preparatorios de la muestra, saponificación destilación, etc.
133	201	
123	206	
168	276	

Se halla considerado, que los errores máximos debido a la inexactitud, en las medidas del volumen y comparación del color, no totalizarán a más de 2.50 % del resultado final.

Los métodos colorimétricos ofrecen las siguientes ventajas:

1º) El tiempo requerido para la reacción es menor que para cualquier otro método (oxidación, extracción por solventes, etc.)

La sensibilidad es mayor, por virtud de la cual, el método es aplicable a bebidas de bajo grado alcohólico, como el vino y la cerveza.

DATOS COMPARATIVOS OBTENIDOS POR LOS METODOS ROCQUES Y KOMAROWSKY

<u>Aguardiente de Orujos</u>			<u>Aguardiente de Vino</u>		
cm ³ por mil de alc. anhidro			cm ³ por mil de alc. anhidro.		
<u>Grado</u>	<u>Método de Rocques.-</u>	<u>Método de Komarowsky</u>	<u>Grado</u>	<u>Método de Rocques.-</u>	<u>Método de Komarowsky</u>
52.2	2.62	2.98	81.8	1.44	3.22
	2.--	2.68		1.94	3.06
	2.20	3.06		1.52	3.22
<u>Promedio</u>	2.27	2.90		1.63	3.16

GRAPPA DE ELABORACION NACIONAL

<u>Método Rocques</u>			<u>Método Komarowsky</u>		
<u>Grado</u>	<u>cm³ alcohol anhidro</u>	<u>cm³ alcohol original</u>	<u>Grado</u>	<u>cm³ alcohol anhidro</u>	<u>cm³ alcohol original</u>
37.4	1.00	0.370	37.4	2.70	1.00
	0.900	0.330		2.70	1.00
	1.00	0.370		2.70	1.00
<u>Promedio</u> <u>cm³ o/oo.</u>	0.966	0.356		2.70	1.00

ALCOHOL VINICO DE ELABORACION NACIONAL

<u>Método Rocques</u>			<u>Método Komarowsky</u>		
<u>Grado</u>	<u>cm³ alcohol anhidro</u>	<u>cm³ alcohol original</u>	<u>cm³ alcohol anhidro</u>	<u>cm³ alcohol original</u>	
53.4	1.09	0.580	2.600	1.380	
	1.28	0.680	2.900	1.540	
	1.24	0.665	2.900	1.540	
<u>Promedio</u> <u>cm³ o/oo.</u>	1.20	0.641	2.800	1.480	

EVALUACION DE LOS ALCOHOLES SUPERIORES EN LOS ALCOHOLES VINICOSDE SAN JUAN

<u>Procedencia</u>	<u>Método de Rocques</u>		<u>Método de Komarowsky</u>	
	<u>Alcohol original</u>	<u>Alcohol absoluto</u>	<u>Alcohol original</u>	<u>Alcohol absoluto</u>
"El Parque" Desamparados	0.300	0.310	1.23	1.30
Grado 94.4	0.370	0.380	1.13	1.20
	0.355	0.376	1.03	1.14
Promedio	0.341	0.355	1.13	1.21
"El Globo" Desamparados	0.755	0.799	1.80	2.00
Grado 94.4	0.830	0.880	1.80	2.00
Promedio	0.792	0.839	1.80	2.00
"Blas Polloni Concepción	0.095	0.100	0.150	0.156
Grado 95.8	0.090	0.095	0.195	0.204
Promedio	0.092	0.097	0.172	0.180
A. Goransky Caucete"	vestigios	---	vestigios	---
Grado 95.8				
Muro Buste- llo & Cia. Angaco Norte	0.086	0.090	0.100	0.104
Grado 95.9				

ANALISIS SUMARIO DE AGUARDIENTES ELABORADOS POR LA "CAROYENSE"
DE COLONIA CAROYA DE CORDOBA.

Datos expresados por mil cm³ de bebida.

	Densid. a 15°C	Grado alcoh.	Extrac. to.	Cenizas	Aldehi- das.	Furfurol	Alcohol. superior.	Mater. color.
Muestr.(1)	0.8810	75.8	0.60	vest.	0.800	no tiene	1.10	no tiene
Muestr.(2)	0.8832	75.	1.00	vest.	0.800	vest.	0.800	no tiene

ELABORADOS EN EL LABORATORIO DE INDUSTRIAS AGRICOLAS (2º Curso)

FACULTAD DE AGRONOMIA DE BUENOS AIRES.

Aguard. de Orujos.--	0.9301	52.2	0.20	vest.	0.75	0.025	1.56	no tiene
Aguard. de vino.	0.8592	81.8	vest.	--	0.10	0.01	1.69	no tiene
Grappa de elab. Nac.	0.9559	37.3	vest.	--	0.70	0.01	0.966	no tiene

ALCOHOLES VINICOS DE DISTINTAS BODEGAS DE SAN JUAN

"El Parque" Des amparad.	0.8186	94.4	vest.	--	0.25	0.0015	0.341	no tiene
El Globo" Des amparad.	0.8187	94.4	vest.	--	vest.	no tiene	0.792	no tiene
Bias Rolloni Concepción	0.8131	95.8	vest.	--	0.15	0.007	0.092	no tiene
A. Goransky Caucete	0.8131	95.8	vest.	--	vest.	no tiene	vest.	no tiene
Muro Bustelo & Cia. Angaco Norte	0.8127	95.9	vest.	--	0.10	no tiene	0.086	no tiene

VARIANTES ACONSEJADAS POR AUTORES MODERNOS, DEL METODO KOMAROWSKY

P. Smith y Lawsche (35) proponen la técnica siguiente:

Colocar 25 cm³ de muestra en un balón de 500 cm³ de capacidad, agregar 0.5 g. de sulfato de plata y un cm³ de ácido sulfúrico (1:1), llevar el total al volumen de 110 cm³, destilar a reflujo suavemente durante 15 minutos, alcalinizar con 5 cm³ de Na OH (1:1) y destilar nuevamente a reflujo durante 30 minutos, evitando saltos en la ebullición con zinc granulado, la espuma puede reducirse por adición de 15 g. de ClNa, lo que produce una parcial conversión del óxido de plata en ClAg, pero no afecta la eficiencia de la plata como agente desaldehyzante.

Después de saponificar la muestra es destilada hasta recoger 75 cm³, el cual contiene todo los alcoholes superiores originalmente presentes en la muestra. Se reduce así la concentración a un tercio, lo que se hace necesario por la extensa sensibilidad del color a los reactivos.

Bleyer, w. Diemair y E. Frank (47)

Estos autores creen que el procedimiento con la p. diaminobenzaldehído da resultados más exactos que la aldehído salicílica.

Realizan una discusión del mecanismo de la reacción de Komarowsky, demostrando que debe ser corregida.

Procedimiento con la Paradi-amino benzaldehído:

Colocar 2 cm³ del destilado obtenido en un balón de 125 cm³, agregar 20 cm³ de SO₄H₂ concentrado sumergiéndolo en un baño

de agua fría, durante la adición, se añaden 2 cm³ de solución del reactivo al 10 % en alcohol etílico a 95°, sumergiendo nuevamente el balón en baño frío.

Aparte se coloca el balón con la solución testigo de aceite de fusel, sometiéndole a las mismas operaciones. Posteriormente se sumerge el balón en un baño de agua hirviente durante 20 minutos, después de lo lleva al baño frío, se añade 25 cm³ de SO₄H₂ 1:1 y la solución está lista para la comparación colorimétrica.

F. Trost (36) (Annales R. Universidad de Trieste)

En un estudio detallado sobre la reacción de Komarowsky y basado en las conclusiones de Ordoneau (37) y Claudon - Morin (38) (39) quienes afirman que los más importantes componentes de los aceites de flegma de los cognac, son el alcohol amílico de fermentación, el isobutílico, el n. propílico, el n. butílico, el isoexílico y el n. eptílico y tratando de salvar los inconvenientes de los métodos colorimétricos, recomienda un método de determinación espectrofotométrico, de los alcoholes superiores según el cual con suficiente aproximación se determinan los homólogos más importantes de los aceites de flegmas, distribuyéndose en dos grupos:

- 1^o) Del tipo amílico y eptílico.
- 2^o) Del tipo isobutílico y exílico.

Como resultado de la aplicación del método a 8 Cognacs genuinos de la Champaigna deduce que los alcoholes del tipo amílico, se hallan presentes en cantidad dominante frente a aquellos del tipo isobutílico y que la relación de éstos, respecto a la concentración total es casi constante en productos de la misma proveniencia.

El autor demuestra además que la presencia de los cuatro homólogos considerados se halla vinculada al origen del producto, a la calidad del mosto y al fermento actuante.

El Departamento de Higiene de la Confederación Suiza propone una reducción de las cantidades de bebida a utilizar en la realización del método de Komarowsky cuya descripción se halla con detalle en el "Schweizerisches Lebensmittelbuch" cuarta Edición, 1957, pág. 319-20.-".

METODO DEL LABORATORIO DEL GOBIERNO BRITANICO

Preparación de la muestra:

La muestra debe ser primero librada de las materias coloreadas, y extractivas, para lo cual 120 á 150 cm³, son diluidos con agua destilada hasta un volumen de 200 cm³ más o menos, y destilados suavemente, tanto como sea posible, sin arrastrar el residuo.

El destilado se realiza sobre 200 cm³ con fuerza alcoholica determinada (alrededor de 50 % en volúmenes y la cantidad de muestra destilada sería tanto como pueda dar ésta graduación alcohólica, 10 cm³ del destilado son usados entonces para la determinación de alcoholes, como se describe a continuación:

Fundamento:

El análogo al indicado para el método de Komarowsky, pues se trata de reacciones de condensación de los alcoholes superiores con el furfurool en solución al 1 %.

Preparación de la solución testigo:

Alcohol propílico.....	1 g.
" isobutílico.....	2 g.
" amílico.....	3 g.
" caprílico.....	1 g.
" a 50 volúmenes %	100 cm ³

1 gr. de ésta mezcla es diluida en alcohol a 50 volúmenes %, hasta contener 0.10 grs. de la mezcla de alcoholes indicada, por 100 cm³

Método operatorio:

10 cm³ del destilado de la muestra son colo-

cados en un balón de 75 cm³ de capacidad, con 0.5 cm³ de una solución de furfural al 1 %, luego se agregan 10 cm³ de SO₄H₂ concentrado, siendo llevado con cuidado al fondo del balón formando una capa; porciones de 10 cm³ de alcohol a 50° , conteniendo 0.50 cm³ de la solución estándar al 0.1 % de alcohol superior, son tratados de la misma manera. Cada balón es colocado en un baño de hielo, y agitado suavemente por 30 segundos, permitiéndose detener así alrededor de 1 hora a temperatura ordinaria. La formación de un color violeta rojizo, indica que la muestra contiene una apreciable cantidad de alcoholes superiores, la que puede apreciarse por comparación con la solución testigo.

Los colores obtenidos con espíritus comerciales, son usualmente muy similares en tinte a aquellos obtenidos con el testigo aunque puede ocasionalmente ser necesario privar los éteres y aldehidos antes de hacer el ensayo. Los resultados son calculados en miligramos de alcohol absoluto en la muestra.

Ha sido establecido que los resultados del método expuesto, concuerdan muy bien con aquellos obtenidos con el método de Allen Marquardt, y que son mucho más expeditivos. El cuadro siguiente, indica la concordancia obtenida por los dos métodos.

DATOS COMPARATIVOS

Alcoholes superiores, partes por 100.000 de alcohol absoluto

<u>Método de Allen M.</u>	<u>Método del G. Británico</u>
250.9	228.0
221.3	245.6
310.1	350.8
313.1	266.6
260.0	317.5
291.4	317.5

Observaciones:

Estos métodos presentan inconvenientes en la operación de calor, a que son sometidos, pues se puede suponer grandes transformaciones de las sustancias que hacen ineficaz al método.

Además el tipo usado es difícil prepararlo por la dificultad de encontrar alcohol caprífico y exílico puros en el comercio.

Método Gravimétrico. Felleberg y O. Schuppli (52)Fundamento:

Los alcoholes superiores con solución alcohólica al 0.8 % de vainillina en presencia de SO_4H_2 de 90 % (1.82) dan ppdo. apreciable, insoluble en 1/2 acético.

Tomar un volumen de vino correspondiente a 100 cm^3 de alcohol a 40% ($\frac{1000}{a}$) cm^3 donde $a = \%$ en volumen de alcohol en vino) Destilar los 100 cm^3 tomar 5 cm^3 de destilado y 5 cm^3 de solución alcohólica de vainillina al 0,8 % en un balón de 100 cm^3 . Agregar suavemente 20 cm^3 de SO_4H_2 (1.82) al 90 %, agitar y calentar 1 hora en baño maría a 100°C . Enfriar, diluir con 170 cm^3 de agua destilada y dejar reposar un día.

Filtrar a través de 2 papeles de filtro de igual peso, que ha sido colocado en un embudo de 8 cm de diámetro. Una vez filtrada la solución es lavada 4 veces con agua destilada y 2 veces con agua acidulada con pocas gotas de ácido acético. Secar los papeles de filtro durante dos horas a 100°C . Enfriar en un desecador 10 minutos. Colocar los papeles de filtro en los platillos opuestos de la balanza y obtener el peso del ppdo. obtenido.

Des de este peso leer el % de alcoholes superiores en la siguiente ta-

bla de correspondencias:

<u>mg. ppdo.</u>	<u>% de alcoholes superiores</u>
0.5	0.25
1.0	0.45
1.5	0.65
2.0	0.90
2.5	1.15
3.0	1.40
3.5	1.70
4.0	1.95
4.5	2.25
5.0	2.50

DETERMINACION DE LOS ALCOHOLES SUPERIORES POR LOS METODOS DE EXTRACCION CON SOLVENTES.

En una comunicación a la Cámara de Comercio Británica de la India, en la que se realiza un minucioso análisis de la efectividad de los métodos de extracción para los alcoholes superiores contenidos en un gran número de aguardientes potables, ya sea envasados o de reciente fraccionamiento, se llega a una serie de conclusiones que encuentro de suma importancia describirlas en el presente trabajo, toda vez que ellas tienden a aclarar las deficiencias y causas de error encontradas actualmente, durante la ejecución de éstos métodos que se hallan en uso en países como EE.UU. cuyo método oficial de análisis es el de Allen M. el que, con las modificaciones de Bedford Yenk y su similitud con el método de Beckman, llegase a ase-

gurar, que la única posibilidad de realizar un desage efectivo de la totalidad de los alcoholes superiores existentes, es haciendo una fusión de las operaciones intermedias que el conjunto de éstos métodos nos proporcionan.

Conjuntamente con las aclaraciones teóricas haremos una descripción objetiva de los resultados de dichas experiencias, adjuntando un amplio cuadro demostrativo de los errores acusados en el transcurso de las mismas.

Al principio, todos los métodos conocidos fueron ensayados comparativamente, resultando, que el método de Rose y el de Savalle y sus modificaciones fueron definitivamente rechazados en la práctica.

Aplicando el método de Allen comprueban que despues de varios ensayos, con pesos conocidos de alcoholes puros, alcohol amílico puro, puede ser determinado con un alto grado de exactitud; los alcoholes intermedios (n.butílico, isobutílico y n. propílico) fueron tambien ensayados, pero con resultados notoriamente bajos, mientras, que el agregado de alcohol isopropílico es teóricamente indeterminable por este método, pues su oxidación lo conduce a acetona en vez de ácido.

Este nos está indicando que por este método en realidad no determinamos ni alcohol amílico solo, ni el total de los alcoholes superiores al etílico.

Las secciones de la tabla, registran algunos de los resultados ilustrando lo indicado anteriormente. En ellas las cantidades son establecidas en miligramos y los resultados hallados se calculan como un porcentaje de la tomada inicialmente. Las pérdidas demostradas pueden ser debidas a dos causas: 1º) A que la extracción con CCl_4 no extrae totalmente de la sal muera (D.l.10) los alco-

7

holes intermedios ó 2^o) A pérdidas ocasionadas por el lavado del extracto en CCl_4 , antes del proceso de oxidación, también lo demuestra la tabla adjunta, pues el CCl_4 es lavado con sal muera saturada, para privarlo de la pequeña cantidad de alcohol etílico y con solución de SO_4Na_2 saturado, para privar de cloruros y no queden vestigios del alcohol etílico. De este modo es claro que los resultados obtenidos por el método de Allen M. prácticamente, representan alcohol amílico conjuntamente con pequeños porcentajes de alcoholes inferiores; dicho método fué adoptado como oficial del Gobierno Británico en épocas anteriores. Todos los resultados indican que el alcohol superior predominante es el amílico, siendo calificado como el más importante del punto de vista de la actividad fisiológica.

Quando los aguardientes analizados por éste método, demuestran una moderada cantidad de aceite de fusel, es natural que un porcentaje de alcoholes intermedios escapen a su determinación.

En vista del uso extendido de patentes para aguardientes de consumo y el mal efecto popularmente atribuido a ellos, cuando se expenden en forma de alcohol o bebidas baratas, se impone realizar un método de determinación exacto de alcoholes intermedios, es decir entre el etil y amil alcohol.

Por éstas causas las pérdidas ocasionadas por los pasajes de lavados, fueron examinadas con pesos conocidos de alcoholes superiores disueltos en CCl_4 , siendo lavados con diversos agentes, luego el CCl_4 es separado y oxidado. Se comprobó que el lavado con SO_4Na_2 saturado, prácticamente no causa ninguna pérdida en el caso del alcohol butílico, pero que se priva de un gran porcentaje de los

alcoholes propílico (n e iso). Utilizando solución saturada de Cl_2Ca dió excelentes resultados, con los dos butílicos y n. propílico aunque fué perdida una apreciable cantidad de isopróílico. Estos resultados indican el sistema de llevar las etapas del lavado en el método de Allen Marquardt, pero a la inversa la defectuosa extracción de la sal muera y el alargamiento del tiempo (3 días) requeridos, para un análisis completo. Bajo estas circunstancias se ensayó el método de Beckmann proponiéndose también varias modificaciones, que detallamos más adelante.

TABLA INDICANDO EL ERROR EN OXIDACION DEL PASAJE DE ALCOHOLES A ACIDOS POR EL METODO DE ALLEN M.

Concentración de alcoholes superiores: en grs. por cien ml cm^3 .

	<u>Cantidades tomadas</u>	<u>Cantidades halladas</u>
1-)	163	144
2-)	163	139
3-)	325	260
4-)	325	245

Los datos de esta table fueron obtenidos por adición de pequeñas cantidades de alcoholes superiores al CCl_4 y oxidando con la mezcla de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y SO_4H_2 de acuerdo al método A.O.A.C

Método de Beckmann: (50)

Fundamento:

Consiste en la separación del aceite de fusel, por medio de extracción con CCl_4 , posterior eterificación del

alcohol amílico con ácido nitroso y titulación del ester amil nitroso resultante, por medio de una solución titulada N/10 de MnO_4K ; 1 cc. de solución N/10 de MnO_4K corresponde a 0.0044 de alcohol amílico.

Determinación:

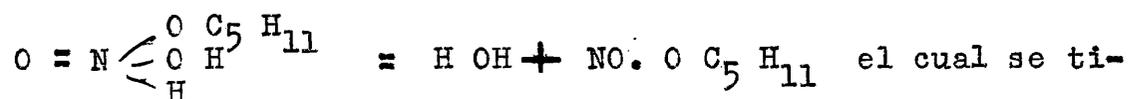
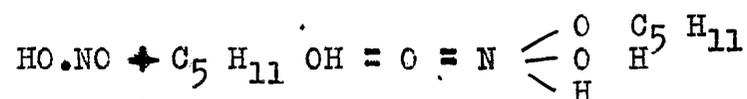
Para este método de dosage se distinguen especialmente las siguientes operaciones:

- 1-) Separación de los alcoholes superiores o aceite de fusel.
- 2-) Esterificación del alcohol amílico con ácido nitroso.
- 3-) Titulación del ácido nitroso.

A 50 cm^3 de alcohol a analizar se adicionan de 30 grs. de Cl_2Ca puro y seco y se agitan, extraen 3 veces, respectivamente con 30, 20 y 10 cm^3 de CCl_4 .

El CCl_4 de la extracción, se agita con 50 cm^3 de agua, fuertemente. La solución acuosa separada se satura con Cl_2Ca y se extrae nuevamente varias veces con CCl_4 . De tal modo, todo el aceite de fusel de la bebida alcohólica pasa en solución al CCl_4 que se deseca con SO_4Na_2 anhidro. Al CCl_4 desecado se agrega 2 grs. de SO_4HK y un gramo de NO_2Na y se calienta a baño maria por una hora y media. Dentro del matraz se hace pasar una corriente de gas carbónico, hasta que en el líquido no halla más presente ácido nitroso.

El alcohol amílico sufre el siguiente proceso de esterificación:



tula con una solución N/10 de MnO_4K .

Observaciones:

Este método no es aplicable, puesto que la esterificación del alcohol amílico no resulta cuantitativa y en el proceso de extracción, notable cantidad de alcohol etílico es también esterificada conjuntamente con los homólogos superiores.

Dados los diversos inconvenientes encontrados en la ejecución de este método, de análisis, que en su primera etapa tiene similitud con el de Allen Marquardt, estos dos métodos han sido cuidadosamente estudiados, haciendo marcar los distintos autores, las ventajas e inconvenientes que ellos poseen, ya sea del proceso de extracción, como de su dosificación final. Es por esta causa que observando la tabla que se halla a continuación, nos daremos una idea objetiva de estos inconvenientes que presenta el método, en sus distintas etapas. Dicha tabla nos muestra la calidad de los resultados obtenidos por este método, los que han hecho, como indican, imposible su adopción.

La determinación del ácido nitroso, con solución de MnO_4^- K en presencia de varios alcoholes y materias orgánicas del hielo, es teóricamente inaceptable, y este paso nos conduce a afirmar que es poco manuable, existiendo otros detalles igualmente susceptibles de crítica; pues por éste método son extraídos gran cantidad de alcoholes intermedios y el factor del alcohol amílico, no puede ser usado para el total de los alcoholes existentes. Otra sección de la tabla nos demuestra como, realmente el agua común también extrae los alcoholes de su solución en CCl_4 , encontrándose la cantidad perdida en el agua de lavado, por simple oxidación y titulación de un destilado de la misma; como se vé ha sido necesario revisar las condiciones de extrac-

cción y adoptar un verdadero método de trabajo para salvar la falsa titulación del MnO_4K .

Dunstand y Dymond (51) han demostrado, como la determinación de los nitritos orgánicos, puede ser realizada mediante la acción de una solución ácida al 1 % de $I K$, colocada en un balón privado de oxígeno y titulando el iodo libre con hiposulfito de sodio; aplicándolo con ciertas modificaciones al método en cuestión.

El dispositivo se halla en Suttons Volumetric. Análisis-1904- 270-.

Cuando una solución de nitrito de amilo en CCl_4 es agregada a una solución ácida de $I K$, en el balón vacío, solamente se descompone una pequeña cantidad, para ellos se requiere agitación persistente y un reposo de 24 horas, a efectos de que la liberación del iodo sea equivalente a todo el nitrato presente.

En otra sección de la tabla observamos el resultado de los experimentos hechos, mediante la cual, se sostiene la teoría del método de Dunstand y Dymond.

Estos métodos demuestran que si los alcoholes superiores son extraídos totalmente por el CCl_4 , éste sería un método más rápido y práctico, que el de oxidación de Allen M. y evitaría la titulación con MnO_4K con sus inconvenientes ya mencionados.

Nos queda por investigar las condiciones bajo las cuales la totalidad de los alcoholes superiores son o no extraídos por el CCl_4 , de los aguardientes. Como sabemos que el método de Allen M. extrae especialmente el alcohol amílico, se pensó que mediante una combinación de ambos puede por diferencia, llegarse a la dosificación de los alcoholes intermedios.

Condiciones para la extracción total de los Alcoholes Superiores:
ensayos

Muchos/fueron hechos con aguardientes de diferente graduación utilizando diversas substancias para saturarlos y agentes de lavado. La muestra neutralizada con alcali tipo, hervida a reflujo y tratada con KOH alcohólica (determinación de ester), luego hervida una hora a reflujo, con reactivo de Hewitt (para-amino sulfonato de calcio) para fijar aldehidos, destilada antes del dosage y llevada previamente a 20 % en volumen de alcohol etílico, agregando:

1º) a 30 cm³ de muestra, 25 grs. de Cl₂Ca granulado y seco, enfriada y tapada. 2º) Agitar este dos veces con 50 cm³ de C Cl₄.
3º) Lavando los 100 cm³ de C Cl₄ dos veces con 50 cm³ de solución saturada de Cl₂Ca. 4º) Esterificando la solución de alcohol superior en C Cl₄ lavada, como hemos mencionado anteriormente y finalizando por el método iodométrico mencionado, obteniendo datos reales de alcoholes superiores.

El método puede facilmente ser completado en un día.

Otra sección de la tabla nos está indicando que, realizada este método sobre pesos conocidos de alcoholes superiores individuales, disueltos en alcohol rectificado y diluido al 20 % en volúmenes, que el alcohol isopropílico dá un 30 % de resultados bajos, llegándose a la conclusión que un error de esta magnitud es inevitable.

Las causas de error son debidas a la extremada higroscopicidad de éste alcohol y a la dificultad de separar alcohol isopropílico de su solución en alcohol etílico. Tratándose de la operación total la tabla nos indica errores alrededor del 5 %.

Determinación de los alcoholes intermedios:

Un número de muestras de aguardientes fueron examinados por el método de Allen Marquardt siendo calculado el volumen total de solución de $Ba(OH)_2$ requerida, para neutralizar los ácidos derivados de 100.000 partes de alcohol.

Cada aguardiente fué analizado por el método de Bedford Jenk (ester iódico) que tambien describimos y el volumen de iodo normal equivalente al ester de los alcoholes superiores totales fué tambien calculado por 100.000 partes de alcohol. Si el 1^o cuadro determina, prácticamente alcohol amílico la diferencia entre los dos es una medida de alcoholes intermedios. Los resultados indicados en la tabla a continuación, han sido obtenidos multiplicando los datos de la barita por 0.0088, factor amílico y la diferencia del iodo menos la barita resultante por 0.0074, factor butílico, y sin duda el propílico, factor 0.0060, tambien se ha tenido en cuenta. Así casi siempre el rendimiento del método falla un 30 % del alcohol isopropílico. En la última columna es calculada la relación de alcohol amílico con los alcoholes intermedios. Como puede observarse los alcoholes rectificados muestran una alta proporción de alcoholes intermedios, pareciendo posible que esta proporción pueda dar un resultado analítico que evidencia la dilución de los aguardientes destilados envasados, con los destilados patentes.

T A B L ADEMUESTRA LA PROPORCION EN LOS AGUARDIENTES, DE ALCOHOLES INTERME-
DIOS BUTILICO Y PROPILICO CON ALCOHOL AMILICO.

	<u>Alcohol Amílico</u> a	<u>Alc. Intermedios</u> b	<u>Relación alcoh.</u> <u>amíl. e interm.</u>
Aguard. rectific. por 100.000 alcohol etílico			
Inglés	142	744	5 - 2
Indios	209	850	4 - 0
Aguard. dest. env.			
Irlandés	664	780	1 - 2
Indios	291	380	1 --2
Aguard. dest. pat.			
Cheap whiskey	461	923	2 - 0
Cheap Whiskey	416	667	1 - 6
Cheap Brandy	384	556	1 - 4

a : Calculado según método Allen Marquardt.

b : Propílico y butílico calculados del total de alcoholes (método del ester iódico) menos el resultado dado por el método de Allen M.

Chapmann observó, que la posible dificultad del problema, está en la extracción de los alcoholes superiores, más que en su dosage una vez extraídos, y quedó sorprendido al saber que algunos autores habían establecido una separación entre el alcohol N. propílico y el etílico; los autores habían demostrado que el alcohol amílico, era el único prácticamente extraído por el método de Allen M. confirmándolo experimentalmente, puesto que habían determinado el peso molecular de los ácidos grasos obtenidos, señalando el resultado al ácido valerianico, pequeñas proporciones de ácido butírico y prácticamente ninguna de ácidos más bajos.

Schidrowitz y Kaye encontraron que el método de Beckmann no era

muy seguro, aunque como sabemos el mismo Beckmann introdujo modificaciones en el proceso haciendo más efectivo su rendimiento.

Al principio Chapman no pensó que los alcoholes podrían apreciarse por diferencia entre los distintos métodos de determinación de que ya hemos hablado.

El método de Allen M. posee al fin, una gran ventaja sobre los otros procesos, en que se obtuvieron los principales productos de oxidación de los extractos alcohólicos pudiendo ser necesarios para el caso de su análisis e identificación.

Método de Allen Marquardt: (40-46) A.O.A.C.

Fundamento:

Consiste en la extracción de los alcoholes superiores, por medio de solventes orgánicos, los que han variado a través de las sucesivas modificaciones, sufridas por el método de acuerdo a los autores diferentes, que lo han aplicado; oxidación posterior de dichos alcoholes, a ácidos correspondientes, y su consiguiente evaluación por volumetría con álcalis valorado.

Determinación:

Agregar a 100 cm³ de aguardiente 20 cm³ de una solución N/10 de Na.OH, saponificar la mezcla haciéndola hervir con refrigerante a reflujo, durante una hora, destilar hasta recoger 90 cm³, agregar 25 cm³ de agua, continuar la destilación y recoger 25 cm³; saturar el destilado con ClNa finamente pulverizado y agregar una solución sobre saturada de ClNa, de manera que el peso específico sea 1.100; efectuar sobre esta solución (sobre solución) cuatro tratamiento con C Cl₄ empleando respectivamente por cada extracción 40, 30, 20 y 10 cm³ de solvente; Lavar con una solución saturada de ClNa y una vez con una solución saturada de

sulfato de sodio. Trasvasar el CCl_4 a un balón conteniendo 5 cm^3 de SO_4H_2 concentrado 45 cm^3 de H_2O y 5 gramos de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, hacer hervir esta mezcla con refrigerante a reflujo durante 8 horas, agregando 30 cm^3 de agua y destilar hasta que no reste más que 20 cm^3 en el balón; añadir nuevamente 80 cm^3 de agua y destilar por segunda vez de manera que no quede más que 5 cm^3 , luego se neutraliza el destilado adicionando naranja de metilo como indicador y titula con solución de soda n/10 en presencia de fenolftaleína. Un cm^3 de Na.OH n/10 corresponde a 0.0088 de alcohol amílico.

Los tapones de caucho pueden ser empleados para obturar los balones, durante la saponificación y la primera destilación, pero para la oxidación y la segunda destilación, deben ser recubiertos con papel de estaño, el que será renovado en cada operación.

Observaciones:

El método de Marquardt, consistía originariamente en la extracción del alcohol amílico por medio del C H Cl_3 , de mezclas alcohólicas de 12 a 15 por mil en volúmenes; oxidación de dicho alcohol con mezcla crómica y determinación del ácido valeriano, por vía gravimétrica.

Posteriormente el control de Windish demuestra que el método en esta forma puede dar resultado inferior. Allen modificó el método: usando para la extracción destilados de graduación original (40 a 50 volúmenes %) lo somete a saponificación y destilación, lleva el destilado mediante el agregado de una solución saturada de ClNa a la densidad de L.LO, extrae alcoholes superiores con CCl_4 , lava con solución saturada de SO_4Na_2 y ClNa

y prolonga el tiempo de oxidación de 6 a 8 horas determinando el ácido valerianico por vía volumétrica.

Schidrowitz (41) y Kaye (41) adoptan la modificación de Allen, concordando para el destilado alcoholico conteniendo más de 0.15 % de alcohol amílico en volumen, una dilución con alcohol etílico de 50 volúmenes %.

La titulación del ácido clorhidrico y ácido valerianico se realiza en la misma solución, usando como indicador naranja de metilo y fenolftaleína.

Bedford y Jenk (48) observan que el método puede determinar cuantitativamente el alcohol amílico, pero solo un bajo porcentaje de los homólogos inferiores; atribuyen la pérdida de éste a los lavajes del tetracloruro de carbono con las soluciones salinas.

Para la oxidación en presencia del CCl_4 se emplea 5 g. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, 2g. de SO_4H_2 y 10 g. de H.OH.

En la oxidación del alcohol hay formación de ácido acético que es determinado junto al ácido valerianico. La valoración se efectúa titulando el ácido valerianico y ClH conjuntamente con fenolftaleína y en la misma solución se determina el ClH según Volhard.

Purificación previa de CCl_4

Es indispensable que el CCl_4 usado, sea de la más alta pureza y muchas veces es necesario purificarlo previamente, para ello se mezcla el CCl_4 impuro con 10 veces su volumen de SO_4H_2 concentrado y agitar la mezcla después de frecuentes intervalos, haciendo correr agua a través de la misma por medio de un tubo de vidrio insertado al fondo de la botella y conectarla con la canilla, hasta que por lavado quede libre de acidez e impurezas.

Separar la capa superior de agua por medio de un sifón, las últimas porciones son extraídas con una pipeta, se agrega un exceso de solución de soda y se destila el CCl_4 .

Cuadro comparativo de los resultados obtenidos con tres "whiskies" entre el método de Allen Marquardt y los métodos colorimétricos, expresados en gramos por cien mil cm^3 de las bebidas a 50 volúmenes.

Métodos colorimétricos

<u>Método A.O.A.C.</u>	<u>Vainillina</u>	<u>Benzaldehida</u>	<u>Aldehyd.salicilica</u>
133	192	198	201
123	197	194	206
168	267	255	276

Según los autores N. Americanos Penniman Smith y Lawsche el rendimiento del método A.O.A.C. oficial en EE.UU. representa un 62 a 67 % de los métodos colorimétricos. Estos autores han trabajado con mezclas de aceite de fusel de tenor conocido en alcoholes superiores, realizando modificaciones en la parte de la evaluación de los alcoholes superiores una vez extraídas con el CCl_4 , proponiendo su determinación por medio de la acetilación, valiéndose de soluciones molares de cloruro de acetilo en piridina y tolueno cuya descripción la realizaremos con detalle más adelante.

DETERMINACION DE LOS ALCOHOLES SUPERIORES POR DIFERENTES METODOS
BAJO CIERTAS CONDICIONES.-

Método Allen Marquardt

<u>Alcohol</u>	<u>Miligramos tomados.-</u>	<u>Miligramos hallados.-</u>	<u>Rendimiento (porcentaje)</u>
Amilico 1	200	188	94.5
2	156	156	100
3	100	93	93
4	51	56	110
N.Butílico 1	200	79 y 64	39 y 32
2	146	52 y 54	30
3	100	62 y 36	62 y 36
4	50	35	70
Isobutílico 1	200	80 y 55	40 y 27
2	147	50 y 40	34 y 27
3	100	52 y 26	52 y 26
N.Propílico 1	200	45 y 61	22 y 30
2	160	30 y 21	19 y 13
3	100	29 y 31	29 y 31
Isopropílico 1	200	14 y 13	----
2	100	13 y 11	----

DETERMINACION DE PESOS CONOCIDOS DE ALCOHOLES SUPERIORES EN CCl_4
POR ESTERIFICACION Y LIBERACION DE IODO.- Bedford Jenk.-

<u>Alcohol</u>	<u>Miligramos tomados.--</u>	<u>Miligramos hallados.-</u>	<u>Rendimiento ---</u>
Amílico	169	167	99
N.Butílico	130	132	101
Isobutílico	132	123	93
N.Propílico	120	122	101
Isopropílico	124	123	99

Determinación de pesos conocidos de alcoholes superiores en soluciones alcoholicas.-

Amílico	114	118	104
N.Butílico	162	173	107
Isobutílico	153	161	105
N.Propílico	120	114	95
Isopropílico	123	86	70

Se trabaja con la siguiente mezcla: Alcohol Amílico 9 %; N.Butílico 20 %; Isobutílico 20 %; N.Propílico 40 %; e Isopropílico 11 %; (Con 30 % de pérdida).-

Mezcla	152	160	105
--------	-----	-----	-----

Setrabaja con la siguiente mezcla: Alcohol. Amílico 40 %; N.Butílico 17 %; Isobutílico 16 % ; N.Propílico 18 % ; Isopropílico 9 % ; (Con pérdida 30 %).-

Mezcla	184	189	103
--------	-----	-----	-----

Pérdidas causadas por los pasajes de lavado en el proceso de Allen M. Pesos conocidos de cada alcohol fueron disueltos en 100 cm³ de CCl₄ seco, y la solución lavada. 1º) 50 cm³ de sal muera saturada a. 2º) 50 cm³ de SO₄Na₂ saturada y finalmente oxidada.

<u>Alcohol</u>	<u>Miligramos tomados.--</u>	<u>Miligramos hallados.--</u>	<u>Rendimiento (porcentaje)</u>
Amílico	160	170	100
N. Butílico	130	133	100
Isobutílico	132	104	78
N. Propílico	120	73	61
Isopropílico	123	63	51

METODO DE BECKMAN

Amílico	167 y 84	280 y 233	167 y 278
N. Butílico	88	117	133
N. Propílico	175	378	216
Amílico	84	73	87
Isobutílico	175	182	104
N. Butílico	88	71	81

Efectos producidos por el lavado del CCl₄ conteniendo pesos conocidos de alcoholes superiores realizado con agua pura.

Amílico	168	132	78
N. Butílico	97	74	76
N. Propílico	120	38	32

Determinación de nitrito de Amilo disuelto en CCl₄ por el método iodométrico.

Nitrito de Amilo	157
" " "	161
" " "	161

MODIFICACION DEL METODO DE ALLEN MARQUARDT, POR LOS AUTORES NOR-
TEAMERICANOS, S.T. SCHICKTANG y A.D.ETIENNE, QUIMICOS DEL LABORA-
TORIO DEL DEPARTAMENTO DEL TESORO DE WASHINGTON.-

Anteriormente los autores Penniman Smith describen el método de análisis por el cual se obtiene un buen rendimiento en el contenido de aceite de fusel en los aguardientes destilados; afirman que casi siempre su alto valor es debido a que durante el tratamiento de las bebidas con ácido sulfúrico y nitrato de plata alcalino, se produce ácido acético, el que reacciona también con las aldehidas cíclicas produciendo un color adicional.

Fundamento:

En el presente método el aceite de fusel separado por destilación de un aguardiente y subsiguiente extracción con CCl_4 , es determinado por esterificación con cloruro de acetilo, el exceso es descompuesto y titulado; la diferencia en título entre la muestra y un testigo da los moles de ácido acético fijados por esterificación con los alcoholes superiores existentes.

Reactivos:

Solución de cloruro de acetilo, 0,23 moles por litro, en tolueno anhidro. Solución de piridina, 0.50 moles por litro, también en tolueno anhidro. Ambas soluciones deben ser guardadas en frasco bien cerrado.

Determinación:

Para separar la fracción de aceite de fusel y otros constituyentes volátiles de los fijos de las bebidas destiladas es utilizado el aparato de destilación oficial del método de Allen M.

El balón utilizado para la reacción, como muestra la figura, es de una capacidad de 125 cm^3 , se trata de un balón Erlenmeyer con tapa esmerilada en forma de cono, siendo su cuello alargado para impedir las pérdidas de reactivo durante el pipeteo.

La otra figura demuestra el alambique de destilación y de desalcoholización, usados para privar del alcohol etílico y agua al tetracloruro de carbono utilizado en la extracción; todo el alambique se halla envuelto por una camisa de vidrio de 0.64 cm . de largo por 0.12 de ancho.

La muestra de bebida a analizar, 50 cm^3 , se coloca en un balón Erlenmeyer, se añade 30 cm^3 de solución $N/1$ de Na.OH y trozos de carburo de silicio, dicho Erlenmeyer se une al aparato de destilación de Allen M.; cuando han sido recogidos 45 cm^3 de destilado, en un embudo de separación de 125 cm^3 se detiene la destilación y se añaden al residuo 25 cm^3 de agua, se continúa la destilación hasta que el volumen total sea aproximadamente de 65 cm^3 , luego se añade 10 cm^3 de agua destilada y 10 grs. de ClNa , agitando bien hasta disolver la mayor cantidad de sal antes de comenzar la extracción con CCl_4 . Dicha extracción consiste en 4 consecutivos tratamientos con $40, 30, 20$ y 10 cm^3 de CCl_4 , agitando durante 15 minutos al finalizar cada adición. El CCl_4 es recibido en el balón de reacción al que han sido agregados unos pedazos de carburo de silicio, para regularizar la ebullición. Dicho balón es conectado al alambique, se destila a reflujo obteniéndose solamente 50 cm^3 ; se enfría el balón durante un minuto, sin tapar y se enfría nuevamente por 3 a 5 minutos en baño de hielo. En estas condiciones se agrega 5 cm^3 de solución de piridina y 10 cm^3 de solución de cloruro de acetilo con pipeta controlada, teniendo cuidado de llevar los reactivos al fondo del balón y se tapa. El balón

es agitado y colocado en un baño de agua a 60° C. durante 30 minutos con agitación cada 5 minutos, luego se coloca en un baño de hielo durante 5 minutos despues se añaden 25 cm^3 de agua lavando el cuello del balón, por último se agrega un exceso de solución N/100 de Na.OH con una bureta, se agita fuertemente se añade fenolf-taleína y se titula con solución N/100 de $\text{SO}_4 \text{H}_2$;

Paralelamente a estas operaciones se realizan un ensayo en blanco y los grupos hidroxilos serán dados por la diferencia en álcalis usado entre ambas muestras. Un cm^3 de Na.OH N/10 es equivalente a 0.0001 moles de aceite de fusel o sea 0.00088 grs. o sea 17.6 grs. de aceite de fusel calculado en alcohol amílico por cien mil de alcohol.

La exactitud del método fué ensayado por los autores, usando solución de CCl_4 conteniendo una cantidad, de butil carbinol secundario, teniendo como punto de ebullición $129^{\circ}35$ y $129^{\circ}5$ y un índice de refracción a 25° de 1.4084.

En todos los ensayos denotaron un rendimiento de 96 %, el cual puede ser, como se muestra adoptado, como método de análisis cuantitativo.

Como para pequeñas concentraciones, fué necesario calentar la mezcla reactiva hasta 30 minutos durante la esterificación. En la siguiente tabla indica los resultados obtenidos calentando durante 20 y 30 minutos respectivamente:

<u>Tiempo de calentamiento</u>	<u>Alcohol presente</u>	<u>Alcohol encontrado</u>
20 minutos	0.000474	0.000396
30 minutos	0.000474	0.000456

En una experiencia sobre el tiempo de duración de la esterificación se comprobó que no es necesario calentar más de 30 minutos.

La experiencia se realizó con butil carbinol sec. extraído con CCl_4 , de una solución de alcohol etílico y privado de las trazas de éste por destilación previa a la esterificación.

Posteriormente indicando la escasa influencia que en éste método poseen los ésteres se realizó una determinación en un whisky por destilación inmediata a la adición de álcalis, y otra por destilación a reflujo media hora después del agregado de alcali. El resultado se halla demostrado en los datos de la tabla siguiente indicando cada uno, que ha ocurrido la saponificación completa durante el proceso de la destilación, o que los ésteres no interfieren con el ensayo.

Aunque los resultados obtenidos sobre soluciones de butil carbinol secundario en CCl_4 fueron prácticamente cuantitativos, 96 %, y sobre soluciones en alcohol a 50 % se obtuvo un rendimiento aproximadamente de 83 %. Los autores realizaron una experiencia utilizando, la misma concentración de butil carbinol sec. pero llevando a distinto volumen con solución saturada de Cl Na comprobándose, después de la extracción correspondiente, que solo había una pérdida del 10 % en la solución de volumen mayor.

Efectos de la destilación a reflujo:

Tramamiento previo a la destilación	Esteres encontrados
Destilación inmediata.	0.00102 moles
Reflujo 1/2 hora antes de destilar	0.00102 moles

De acuerdo a éstas aclaraciones el método fué modificado para que en un pequeño volumen de destilado se obtenga toda la fracción del aceite de fusel.

COMPARACION DEL METODO A.O.A.C. CON EL METODO DE CLORURO DE ACETI-LO.-

Este método del cloruro de acetilo-piridina, ofrece ventajas sobre el método oficial A.O.A.C.

El tiempo requerido para un completo análisis por éste método es aproximadamente de tres horas, en virtud de la eliminación del largo proceso de oxidación. No es afectado por las aldehidas, que deben ser privadas según hemos indicado en el método oficial. Puesto que los ésteres no afectan los resultados, la saponificación anterior a la destilación inicial no es necesaria, pues obteniendo solamente 65 cm³ de destilado en vez de 110 cm³, el tiempo requerido para la destilación inicial se reduce casi a la mitad, más adelante tampoco es necesario saturar el destilado con una concentración definida de sal puesto que un exceso de ésta no afecta los resultados del nuevo método. Errores en el proceso regular de extracción son reducidos, puesto que después de la extracción inicial de los alcoholes con CCl₄, el procedimiento presente priva trazas de agua y etil alcohol por simple destilación más bien, que por subsiguiente extracción con solución de cloruro de sodio saturada y luego sulfato de sodio saturado.

Durante el proceso de destilación usado para la deshidratación y desalcoholización del extracto de CCl₄ la mezcla ternaria azeotrópica alcohol, etílico, agua y CCl₄, son privados primeramente, del agua, la mezcla binaria resultante con CCl₄ hierve a 11°5C. por debajo del CCl₄ mismo; afortunadamente el CCl₄ no forma nin-

guna mezcla azeotrópica con el alcohol n. butílico, debido a la gran diferencia del punto de ebullición entre el CCl_4 y los alcoholes superiores. El poder azeotrópico tan exhibido por el CCl_4 con alcoholes es llevado a un simple proceso de destilación para privar de cantidades extrañas de alcohol etílico y agua.

Este método permite privar el alcohol etílico sin que se registre pérdidas de alcoholes superiores. Después de privar de agua y alcohol el extracto de CCl_4 , el aceite de fusel presente requiere solamente 30 minutos para su completa esterificación mientras, que un proceso de oxidación, requiere por lo menos 8 horas, y la consiguiente destilación de los ácidos correspondientes.

La subsiguiente titulación del exceso de cloruro de acetilo es análoga a la del método oficial, usando solución N/10 de Na OH para titular y fenolftaleína como indicador, casi siempre el resultado depende de la determinación por diferencia entre la cantidad de cloruro de acetilo agregado y la remanente después de la esterificación; por ello es necesario conocer la cantidad de cloruro de acetilo agregado.

COMPARACION DE AMBOS METODOS

	<u>Allen Marquardt</u>	<u>Cloruro de acetilo</u>
Residuo	0.000355	0.00035
Destilado	0.000048	----
No destilado	0.000395	----

Esta tabla dá una comparación de los resultados obtenidos usando una muestra tipo de solución de butil carbinol sec. en alcohol etílico a 50 %, la que fué sometida al procedimiento de Allen M. en el cual siempre resta pequeñas cantidades de alcohol etílico el que contribuye a aumentar, la evaluación final del aceite de fusel.

ENSAYO CON UNA MUESTRA TIPO WHISKY

	<u>Allen Marquardt</u>	<u>Cloruro de acetilo</u>
Resíduo fijo	0.000997	0.00096
Destilado	0.000200	0.00045
No destilado	0.001180	0.00145

En otra experiencia usando una muestra tipo de whisky, fueron nuevamente puestos en evidencia los resultados altos, obtenidos mediante el método de Allen M. debido a la existencia de trazas de alcohol etílico en extracto de CCl_4 . Las muestras fueron sometidas al mismo tratamiento, antes de destilar como la solución del metil carbinol sec, excepto con los esterés del whisky, que fueron destruidos por el método usual subsiguiente a la destilación, para privar las materias extrañas o no destilables de la fracción de aceite fusel.

Esto pone en evidencia que cantidades de alcohol etílico se hallan presente en extractos de CCl_4 , el que contribuye a aumentar el aceite de fusel; casi siempre el método del cloruro de acetilo indica la presencia de una conside-

rable mayor cantidad de grupos alcohidroxílicos que por el método de Allen M.

La mayor diferencia se deben al proceso de destilación e indica que el proceso de oxidación no es capaz de oxidar el alcohol etílico a sus ácidos correspondientes; Estos hechos fueron corroborados por los autores por otra serie de experiencias e n que el CCl_4 conteniendo una pequeña cantidad de alcohol etílico, fué sometido a ambos procesos; Por el método de Allen M. fueron encontrados 0.00074 moles de alcohol, por el método del cloruro de acetilo 0.000977.

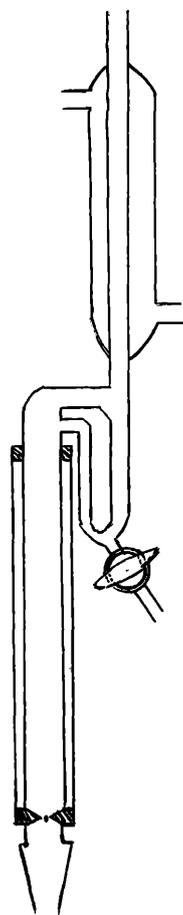
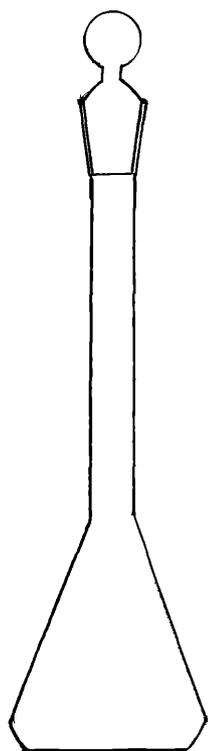
Esto está de acuerdo con las conclusiones de Schidrowitz y Kaye (41) quienes indicaron que el alcohol etílico no es oxidado cuantitativamente durante el proceso de oxidación en el método de Allen M. Debe realizarse un ensayo en blanco de la acidez producida por el CCl_4 durante el proceso de oxidación.

Generación de ácidos.

<u>CCl_4 usado</u>	<u>Acido encontrado</u>
25 cm^3	0.000020 moles
50 "	0.000025 "
100 "	0.000020 "

Varios ex perimentos se realizaron para determinar la causa verdadera de la generación de ácido, durante este proceso, los resultados dados en la tabla anterior, nos indican que los ácidos no son generados por impurezas del CCl_4 , sinó por la parcial descomposición de éste.

Dispositivo para destilacion



De todo lo dicho se deduce que la evaluación del aceite fusel en aguardientes, depende sobre todo del método usado para la determinación.

Cada método produce valores exactos que son relativos, pero no están de acuerdo, cuando son comparados con valores obtenidos por distintos procedimientos. Cada proceso usado anteriormente no es específico de grupos alcoholhidroxílicos pues es afectado por la presencia de otros grupos reactivos, tales como aldehidas, no saturados, y esterés.

El proceso de esterificación del cloruro de acetilo no es normalmente afectado por la presencia de estos grupos, tendiendo a valorar especialmente a los grupos hidroxílicos.

Casi siempre de acuerdo al método basado en el cloruro de acetilo algún alcohol inferior al normal butílico sería excluido de la evaluación como fusel.

En vista de éstas consideraciones los resultados del método del Cloruro de acetilo, son designados como alcohol amílico y no como aceite de fusel.

Método de Bardy: (49) Investigación en el alcohol vínico.

Fundamento:

Está basado en la separación de los alcoholes superiores por medio de un líquido que los disuelve con mayor facilidad que el alcohol vínico, su extracción del vehículo que los ha disuelto, y su transformación posterior en los correspondientes éteres acéticos cuyos volúmenes finales se miden.

En un tubo de ensayo se mide previamente el tenor aproximado de alcoholes superiores existentes en la muestra del modo siguiente:

Se miden 100 cm³ de solución saturada de ClNa y 10 cm³ de muestra agitando y dejando en reposo. Según la cantidad existente, tendremos la formación de una capa oleosa o de lo contrario los alcoholes se mantienen en disolución en el agua saturada.

Determinación:

100 cm³ de alcohol se colocan en una ampolla de llave, se mezclan con 450 cm³ del agua salada y después, se adiciona ~~la~~ destilada en cantidad suficiente, 50 cm³, para redissolver el ClNa ppdo., se miden 60 a 70 cm³ de S₂C y se agita fuertemente, deja reposar y se decanta el S₂C en otra ampolla pequeña, repitiendo la operación tres veces, hallándose todos los alcoholes amílico y butílico en el S₂C, se procede a su separación agregando 2 cm³ SO₄H₂ concentrado de modo que la capa amarilla que se forma, siendo más densa, vá al fondo de la ampolla después de varias sacudidas; terminada la separación, se decanta el ácido en un matraz de 125 cm³ se repite la operación dos o tres veces con 1 cm³ de ácido, calienta el matraz entre 50 y 60°, eliminando todo rastro de S₂C con corriente de aire, entonces se adiciona un volumen de ácido acético cristalino y se adapta un tubo recto como refrigerante, calentando al baño maría a 100° durante un cuarto de hora; se separa el matraz y se vierte 100 cm³ de agua salada, si el aguardiente contiene alcoholes superiores, se observa la capa oleosa de los correspondientes éteres acéticos, cuyo volumen puede apreciarse colocándolo en una ampolla de 150 cm³ de capacidad, terminada por un tubo graduado en décimas, provisto de llave. Se decanta el líquido acuoso por la llave y mide el volumen de los éteres sumergiendo el aparato en agua a 15°.

El número resultante multiplicado por 0.8 dá la riqueza en centésimas de los alcoholes, butílico y amílico que contenía el aguardiente en examen.

LEGISLACION Y LIMITES

Nuestra legislación (53) adopta como límite máximo 0.5 g. por ciento para impurezas en los alcoholes directos de consumo, vestigios o simples rastros, en los alcoholes indirectos, y en lo referente a bebidas destiladas especifica para cognac, ron y ginebra la cantidad de 0.5 g. por ciento, ampliando los límites al 1 por ciento para otras bebidas de destilación directa cuya graduación no exceda de 55 grados.

El Dr. Grau (54)

Serán consideradas inaptas para el consumo y como tales decomisadas en el acto, las bebidas alcoholicas naturales y artificiales que contengan alcoholes superiores en mayor proporción de 5 g. por litro.

Referente a los alcoholes de consumo indica como máximo 0.5 g. por ciento de impurezas totales para alcoholes directos y 0.05 g. por ciento para los alcoholes indirectos.

El reglamento Bromatológico de Brasil de 1923 en el art. 750 dice: "Los aguardiántes y los productos semejantes deberán ser cuidadosamente rectificadas, de modo de no contener como componentes secundarios más de 5.g. por litro referido a alcohol absoluto".

"La cantidad de alcoholes superiores no podrá exceder a 1.5 g. referido al isobutílico por litro de alcohol anhidro.

"Las bebidas fuertemente alcoholicas no podrán contener más de 3 g. de alcoholes superiores por litro referidos al grado alcohólico real del producto.

De acuerdo a estas normas el director del Laboratorio bromatológico del Brasil opina que son límites bajos, dada la importancia que

tienen además éstas impurezas en las bebidas destiladas, puesto que comunmente existen destilados que exceden estos límites durante el período de maduración, obligando al industrial a diluir los productos genuinos facilitando la importación de bebidas de elaboración rápida, para ponerse a tono con éstos límites, por lo que aconseja su eliminación.

Manifiesta además que en EE.UU. se ha estudiado atentamente éste asunto abandonando los límites fijados.

ALCOHOLES SUPERIORES-CONSTANTES FISICAS

<u>Nomenclatura</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Peso molecular</u>	<u>Estado</u>	<u>Índice de refracción</u>	<u>Densidad</u> $\frac{20}{4}$	<u>Punto de ebullición</u>	<u>Solubilidad</u>	<u>Punto de solidif.</u>
n. propílico propanol 1. etil-carbinol	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	60.06	líquido	1.3854	0.8044	97°19	muy soluble agua alcohol y éter.-	- 127°
isopropílico propanol 2- di- metilcarbinol	$\text{CH}_3 \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$	60.06	líquido	1.3775	0.7854	82°3	muy soluble agua alcohol y éter.-	88°5
n. butílico butanol 1- pro- pilcarbinol.-	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	74.08	líquido	1.3993	0.8097	117°71	7.9 ^{20°} en agua muy soluble alcohol y éter	- 89°5
butílico secundario.- butanol 2- etilmetilcarbinol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	74.08	líquido	1.3970	0.8080	99.5°	12.5 ^{20°} en agua muy soluble alcohol y éter	- 89°
butílico terciario.- metil 2-prop. trimetilcarbinol	$(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{COH}$	74.08	líquido	1.3877	0.7887	82°8	muy soluble agua alcohol y éter.-	25°5
isobutílico metil 2- prop. 1- isopropilcarbinol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	74.08	líquido	1.3968	0.8169	107°5	9.5 ^{18°} en agua muy soluble alcohol y éter	- 108°
n. amílico pentanol 1- butilcarb.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	88.09	líquido	1.4096 ^{14°}	0.817	137°9	2.7 ^{22°} en agua muy soluble alcohol y éter	- 78°5
amílico act. butilcarbin. secundario.-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	88.09	líquido	---	0.816	128°	agua muy solu- ble alcohol y éter.-	--
amílico act. sec. metilpro- pilcarbinol.- pentanol 2-	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$	88.09	líquido	1.4053	0.809	119°2	5.3 en agua muy soluble alcohol y éter	--
pentanol 3- diethylcarbini- ol.-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$	88.09	líquido	1.4077	0.815	115°6	soluble en agua alcohol y éter	--
amílico terc. dimetiletil- carbinol.-	$\text{CH}_3\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	88.09	líquido	1.4052	0.809	101°8	12.5 a 14 ^{30°} on agua solub. alc. éter, benc. élic. aceite.-	- 11°9
isoamílico isobutilcarb. metil 3-butan 1-	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	88.09	líquido	1.4084	0.812	130°5	2.67 ^{22°} en agua muy soluble alcohol y éter	-117°2
isoamílico sec. butanol 2- metil 3-.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOH} \cdot \text{CH}_3$	88.09	líquido	--	0.819	114°	en agua muy soluble alcohol y éter	--
exílico n. amílcarbini- ol.-	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	102.11	líquido	1.4161 ^{25°}	0.8189	156°4	0.59 ^{20°} en agua soluble alc. muy solub. éter.	51°6
heptílico n. eptanol 1-	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	116.12	líquido	1.4223 ^{22°}	0.8185	176°3	0.09 ^{18°} -0.28 ^{10°} en agua muy solub. alcohol y éter.-	- 34°6

COMENTARIO SOBRE LOS DISTINTOS TEMAS TRATADOS EN EL PRESENTE TRABAJO

El estudio teórico y revisión bibliográfica realizada nos permite establecer las siguientes opiniones:

1^o) Los alcoholes superiores existentes en las bebidas alcohólicas destiladas, son de origen fermentativo, predominando los de cadena ramificada, en primer término, el alcohol amílico de fermentación e isobutílico acompañados de pequeñas cantidades de alcohol caprílico y eptílico, n.butílico y n.propílico.

2^o) Los alcoholes superiores ejercen sobre el organismo acción anestésica y tóxica aumentando ésta última a medida que aumenta el peso molecular, hasta considerar prácticamente al alcohol amílico el de mayor actividad.

La nocividad de las bebidas alcohólicas destiladas, referente al tenor de éstas impurezas, es mínima, debida a las pequeñas cantidades, generalmente contenidas, en relación a las del alcohol etílico en las mismas.

3^o) Los métodos Físicos indicados, debido a su técnica y dispositivos se prestan a inexactitudes, además de ser poco prácticos para su aplicación en las oficinas de análisis.

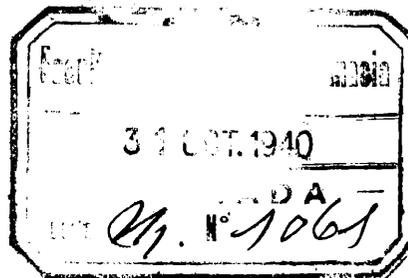
Los métodos de extracción, debido a la multiplicidad de operaciones y consiguientes pérdidas, exigen un prolongado tiempo de ejecución, por lo cual manifestamos su inconveniencia en la aplicación práctica.

4^o) Los límites establecidos por nuestra legislación con criterio amplio, no deben ser motivo de modificación alguna, hasta tanto se realice experimentalmente, el estudio de las manifestaciones fisiológicas y toxicológicas del aceite de fusel.

CONCLUSIONES

Del estudio teórico y comprobaciones experimentales efectuadas con los métodos de evaluación de los alcoholes superiores en las bebidas alcohólicas destiladas, propósito fundamental de esta contribución analítica, deducimos:

- 1º) Que los procedimientos colorimétricos por su practicabilidad rapidez y sensibilidad merecen preferencia.
- 2º) Que entre los procedimientos colorimétricos, los de Rocques y Komarowsky, son los que por su técnica sencilla y resultados aceptables, se justifica hayan sido adoptados preferentemente por los laboratorios oficiales; aún cuando debe señalarse, que los resultados obtenidos con ambos métodos, no son comparables ni concordantes, dependiendo la constancia de los mismos de la especialización de los analistas en su ejecución y de la elección y composición de las soluciones testigos.
- 3º) Entre estos dos últimos procedimientos, nuestros ensayos repetidos sobre diversos destilados permite inclinarnos hacia el método de Komarowsky, cuya solución testigo está constituida por mezclas que se aproximan más exactamente a la composición de los destilados, lo que facilita las interpretaciones de los resultados y cálculos correspondientes.





EXPEDIENTE, letra.....núm.....año.....

//Plata, noviembre 2 de 1940.

De acuerdo con lo dispuesto en el inc. c) del art. 90 del Reglamento vigente, designase a los señores profesores doctores Antonio Veriotti, Enrique Herrero Ducloux, Alfredo Sanguinetti, Trifón Ugarte, Jorge Gascón y Vicente Colobraro, para que constituyan la Comisión que deberá aprobar o no el presente trabajo de tesis, tal como lo dispone el citado inciso.

Háganse las comunicaciones de práctica.

[Firma]
SECRETARIO

[Firma]
DECANO
Plata, noviembre 5 de 1940

Señor Decano:

Me complace en dejar constancia de mi voto de aprobación del trabajo de tesis presentado por el estudiante don Carlos A. Mirano sobre el tema los alcoholes superiores en las bebidas alcohólicas de bebidas

[Firma]

[Firma]

La Plata, 13 de Noviembre de 1940

Señor Decano:

Los que suscriben opinan que la presente Tesis
pueda ser aprobada

Juan Carlos P. Salazar
Juan P. Ramírez

La Plata 18 de noviembre de 1940

Señor Decano

Opino que el trabajo
presentado por el Señor Carlos A.
Moirano, satisface ampliamente
las condiciones exigibles a una
tesis por lo que debe ser aceptada

Jacquin



EXPEDIENTE, letra.....núm.....año.....

Doctor TRIFÓN UGARTE

Químico

OTAMENDI 503

U. T. 60 - 1550

La Plata, 19 de Nov. de 1940.

 Sr. Decano de la Facultad de Química y
Farmacia

Dr. Carlos A. Sagastume

Tengo el agrado de dirigirme al Sr.
Decano, para manifestarle que el trabajo de Tesis:
"Los alcoholes superiores en las bebidas alcohólicas
destiladas", del ex-alumno Sr. Carlos A. Moira -
no, puede ser aceptado.

Saludo al Sr. Decano, muy atentamente.

Trifón Ugarte

- 1.- M.Choen.-Compt. Rend. V Congr. inter.tech chim.ind.agr.-
Scheveningue. 1937-vol. 1-833.
- 2.- S.Sogomonoff.- Bull.Soc.Chim. 1912-vol.12 pág.203.
- 3.- Rabuteau Bull.Soc. Chim. 1880 33- pág. 178.-
- 4.- H.Guinot.- Agriculture y Industrie 45- 1938-Nº 6 pág.354.
- 5.- H.Guinot.- Zeitschrifta fur Untersuchung der Lebensmittel-
1931- pág. 330.
- 6.- M.Metra,L.Lesagey y Descatoire. Annales des Falsifications et
d es Fraudes N- 353-1938 pág. 218.
- 7.- Ordonneau.- Compt. Rend. de l'Ac de Sc.1886 (102.217).
- 8.- Claude y Morin.-Bull.Soc.Chim.Paris (2) 1888-44-178.
- 9.- Taveiro.- Tercer Congr. S.Americano de Chimica R.de Janeiro.
7a. sec. vol. VI.-
- 10.- Dujardin Beauvmetz et Audige-Recherche sur la puissance toxique
des alcohols.Paris 1897- Doin Edit.
- 11.- J.Ogier,E.Kohn Abrest-Traite' de Chimie Toxicologique -1924-T.1.
- 12.- Louis Calvet -Manuals Práctico Dánalyses Quimiques, .Alcohols 1911
- 13.- Jacobs.- Chemicals Analysis of Food and Food Products 1938.-
- 14.- Beavens, Goresline y Nelson XX Ind.Eng. Chem. 29-623-(1937).
- 15.-Crampton and Tolman.- J.Am.Chem.Soc. 30. 97. (1908).
- 16.- Valaer and Frazier- Ind. Eng. Chem. 28-92 (1936).
- 17.- Taveiro-Rev. Soc. Brasileira de Química vol.111 N- 4- 12 de 1932
- 18.- M.Yonescu, J.Georgescu. Bull.Soc. Chem. de France vol. 53.
- 19.- Duclaux. Microbiologie. tomo 1 pág. 315.-
- 20.- Traube.- Ber. d D. Chem. ges. 1886-19-892.
- 21.- Traube.- d, D. Chem. Ges. 1887-20-2644-2824-2829.-
- 22.- Villavecchia.- Trattato di Chimica Analitica Applicata.T.11-1936
- 23.- Stutzer Zeitschr f. Anal. Chem. 1896.35-159.-
- 24.- Rocques.- Eau de Vie 1913.-
- 25.- Girard Cuniasse. Analyse des Alcools -1899-
- 26.- L. Calvet. Alcools- 1911.
- 27.- Pacotet y Guittonneau.- Agua'dientes y Vinagres- 1922.
- 28.- Komarowsky.- Chem. Zeit. 1903-27. 807.
- 29.- Manual Suizo. des Cereales Alimentaires Berne 1919
- 30.- Felleberg.- Zeitschrif. f. Unt. d. Nahrung u.Genussem.

- 31.- Kreis.- Chem. Zeit. 1907-31-999.
- 32.- Deniges.- Chimie Analytique.
- 33.- Hans H.weber et werner Koch.- Chem Zeit- 1932.pág. 73.
- 34.- Hans H.weber et werner Koch.- La Revue de Chimie Indust.e le
Moniteur Scient. Quenesville.
- 35.- P.Smith & Lawsche.- Indst. Eng. Chem. 1937. Ed. anal.
- 36.- F.Trost.-Annales de la R.Universidad de Trieste,vol.IV. 1932.
Fasc. 111-IV.-
- 37.- Ordonneau.- Comp. Rend.de l'Ac.de Sciencies- 1886-44-178.-
- 38.- Claudon y Morin.- Bull.Soc. Chim. Paris (1888)44-178.
- 39.- Claudon y Morin.- Comp. Rend. d. l'Ac. de Sc.(1887) 104.1109.
- 40.- Stutzer-Maul.- Zeitschr. f.Anal. Chem. 1896.35, 159.
- 41.- Schidrowitz and Kaye.- Analyst. (1905) 190- (1906) 181.-
- 42.- Leach-Food Inspection and Analysis.
- 43.- Schidrowitz, Journ. Soc. Chem. Ind. (1902) 21.814.-
- 44.- Dud ley.- Journ. Americ. Chem. Soc. (1908), 127.-
- 45.- Allen's.- "Comercial Organic Chemistry" (1898) vol.I-pág.154.-
- 46.- woodman.- Food Analysis (1915).-
- 47.- B.Bleyer, W.Diemair, E.Frank: Z.Untersuch,Lebensmitt.(1933) 66-
389-95.-
- 48.- Bedford Jenk.- Journ. Soc. Chem. Ind. 1907- 26- 123.-
- 49.- Chicote.- Alimentos y Bebidas
- 50.- Beckman.- Zeitschr. f.Unt. d.Nahrung u. Genussm. (1905) 10-143.-
- 51.- Dunstand y Dymond.- Pharm. Journ. (3) 1903. pág. 741.-
- 52.- T.H.Felleberg y O. Schuppli.-
- 53.- Leyes Decretos y Resoluciones.- D.G. de Oficinas Químicas Ncio-
nales serie 5ra. Fasc. 1.-
- 54.- C.Grau: Reglamento Bromatológico de la Pcia. de Bs.As. 2da.Ed.
Art. 135 inc. A.-1937.-