

UNIVERSIDAD LABASTIDA

INCORPORADA A LA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DETERMINACION MICROCUANTITATIVA
DE INSATURACIONES POR EL METODO
DE HIDROGENACION DE BROWN

T E S I S

JULIA MARIN RANGEL

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

MONTERREY, N. L.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD LABASTIDA

INCORPORADA A LA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DETERMINACION MICROCUANTITATIVA
DE INSATURACIONES POR EL METODO
DE HIDROGENACION DE BROWN

T E S I S

JULIA MARIN RANGEL

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

MONTERREY, N. L.

(1966)

12836

*Con Amor y Veneración
a Mis Padres*



*Con todo Cariño a
Mis Hermanos*

*Con Respeto y Gratitude a
Mis Maestros*

12030

Con Mi Gratitud y Cariño para:

Sra. Soledad León de Rangel

Sra. Aurora de la Luz G. de De la Garza

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Orgánica del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, bajo la dirección del Dr. Xorge A. Domínguez y Q. B. M. Sc. Srita. Graciela Leal D.

Mi agradecimiento más sincero para el Dr. Xorge A. Domínguez y Q. B. M. Sc. Srita. Graciela Leal D., por su especial colaboración en este trabajo.

I N D I C E

	Pág.
INTRODUCCION	6
MATERIAL Y METODO	11
DISCUSION	17
RESUMEN Y CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFIA	87

I N T R O D U C C I O N

La hidrogenación es un proceso para incrementar el contenido de hidrógeno en un compuesto orgánico que posee átomos unidos por enlace múltiple. En todos los casos se requieren condiciones especiales, por ejemplo, el etileno y el hidrógeno no muestran tendencia alguna a combinarse entre sí, mientras no se incorpora un catalizador (1).



Entre los catalizadores más comunes se incluyen el platino, el paladio y el níquel finamente divididos, el óxido de zinc y el cromito de zinc o de cobre.

El platino y el paladio se han utilizado tanto como metales puros, como en forma de sus óxidos, que en las condiciones de la hidrogenación se reducen a metal. Estos metales pueden encontrarse en estado de fina división o sobre material de soporte como: el carbón activado, carbonato de calcio, sulfato de bario, gel de sílice, etc. (2).

Los aceites disueltos en el etanol-éter pueden hidrogenarse parcial o totalmente en presencia de catalizadores a base de níquel, cobre, cromo, cobalto, manganeso o paladio a temperaturas de 100 a 200°C y a presiones comprendidas entre 0.025 y 15 atmósferas. (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10).

Voorhees y Adams reportan que el óxido de platino formado por la fusión del ácido cloroplatinico con nitrato de sodio es un excelente catalizador en este tipo de reacciones e indica que la velocidad de hidrogenación, de varios tipos de compuestos orgánicos, aldehidos aromáticos, en presencia de dicho catalizador, es mayor que cuando se usa negro de platino ordinario. (11).

En 1923 Carother y Adams (12), (13), encontraron que el negro de platino preparado a partir del ácido cloroplatinico puro se vuelve inactivo muy rápidamente cuando se agita con un aldehido en atmósfera de hidrógeno y sólo con reactivación frecuente puede llevarse a cabo la reducción hasta el final. Para reactivar el catalizador encontraron muy efectivo el fierro en forma de cloruro ferroso o férrico cuya concentración optima fué de cuatro partes por millón.

Un agente reductor relativamente nuevo es el hidruro de sodio boro descrito en 1943. Fué encontrado inactivo frente a insaturaciones de hidrocarburos (15). El hidruro de sodio boro reacciona lentamente con el agua a temperatura ambiente para liberar cuatro moles de hidrógeno por un mol de compuesto. La reacción puede ser acelerada gradualmente por un aumento de temperatura o por la adición de substancias ácidas como el óxido de boro.

Ciertas sales metálicas tienen un efecto catalítico notable en la descomposición del hidruro de sodio boro. (16).

El tratamiento de sales metálicas de platino con soluciones acuosas o etanólicas de hidruro de sodio boro da como resultado la inmediata formación de precipitados finamente divididos de color negro, los cuales son catalizadores muy activos para la hidrogenación de compuestos no saturados, tales como: derivados olefínicos, acetilénicos y nitro-compuestos aromáticos. (17).

Los nitro-compuestos y nitroso derivados aromáticos no se reducen normalmente con el hidruro de sodio boro en solución acuosa o etanólica; pero este tipo de compuestos han logrado reducir rápidamente a las aminas correspondientes con el hidruro de sodio boro si se tienen carbón paladizado como catalizador. (18), (19), (20).

Por razones de especificidad, exactitud, sensibilidad y rapidez en las reducciones la búsqueda de métodos analíticos y aparatos han sido extensa y continua, particularmente para la determinación de enlaces olefínicos y acetilénicos encontrados frecuentemente en muy diversos productos naturales como terpenos, grasas y aceites y muchos productos y materias primas industriales como, estireno, elastómeros, esterres vinílicos y numerosos plásticos.

En 1956, Polgar y Jungnickel (21), al hacer una revisión biblio-

gráfica sobre la determinación analítica de este tipo de insaturaciones encontraron 698 referencias y en tres años Budesinsky (22) encontró 373 artículos más.

Todos los métodos químicos para la determinación de enlaces olefínicos y acetilénicos se basan en las reacciones de adición a las dobles y triples enlaces. Entre los más conocidos y usados, tanto para compuestos puros como mezclas, se encuentran los tratamientos con cantidades conocidas de halógenos. Aunque estas halogenaciones son sencillas, fáciles de reproducir y no requieren aparatos especiales, tienen la desventaja de no ser aplicables a todos los compuestos insaturados y aunque los resultados sean reproducibles no necesariamente corresponden a todas las insaturaciones presentes como ocurre en los aceites en que está combinado el ácido linoleico.

Dos errores en las determinaciones con halógenos son: a) La adición incompleta y b) La reacción de sustitución. Este último error depende de la insaturación (23), (24) y puede disminuirse evitando la acción de la luz (25).

Muy diversos reactivos han sido utilizados en las halogenaciones analíticas dependiendo su empleo de su estabilidad, reactividad, facilidad de preparación.

Entre los más utilizados en la determinación de insaturaciones en grasas, aceites y materiales similares están: (a) El monoclóruo de yodo, propuesto por Hübl (26) en 1884, posteriormente modificado por Wijs (27) y (b) El monobromuro de yodo propuesto en 1901 por Hanus (28). Este es más estable que el anterior y además de ser uno de los más usados en la determinación de lípidos (29) se ha empleado en la determinación de insaturaciones en fracciones de petróleo (30) y de elastómetros derivados del butadieno (31). El método usual con ambos reactivos es tratar la muestra con un volumen conocido y después de algún tiempo titular el halógeno residual, con una disolución valorada de tiosulfato de sodio. Cuando las muestras son lípidos o mezclas industriales de composición indefinida se acostumbra expresar el resultado en términos de la cantidad de halógeno consumido por unidad de peso de la muestra. Esto ha originado el número ó Índice de Yodo, que se define como el número de gramos de yodo (o miligramos) consumidos por 100 gramos (ó 100 mgs.) de muestra cuando se reporta el "número ó índice

de yodo" es necesario indicar el método ya que dan resultados diferentes.

Hasta 1962 se conocían dos métodos para determinar el número de dobles ligaduras por micro hidrogenación catalítica. El primero consistió en la determinación volumétrica de hidrógeno consumido a presión constante con una micro bureta de gas.

El segundo método se mide, manométricamente, la disminución de presión debida al consumo de hidrógeno a volumen constante. (32).

La hidrogenación de enlaces olefinicos y acetilénicos requiere, como ya se mencionó, un aparato especial.

Como método analítico de hidrogenación se ha empleado generalmente en la determinación de compuestos insaturados, que contienen además otra función, pero rara vez, en la de hidrocarburos insaturados ya que en estos casos se requieren presiones y temperaturas elevadas.

La hidrogenación ha sido ya usada en la determinación de insaturaciones en lípidos (33) y en terpenos (34), mas por lo complicado de los aparatos usuales y la relativa baja actividad de los catalizadores usados en las hidrogenaciones a temperatura ambiente, el método no se ha utilizado en las determinaciones de rutina. Se han propuesto métodos y aparatos para la micro hidrogenación analítica en que las mediciones se pueden hacer manométricas o volumétricas, también coulométricas en las que la hidrogenación se realiza con el hidrógeno liberado por electrólisis. (35), (36).

Seman (37) en 1958 propuso un método titulimétrico en el que se introduce una disolución de hidruro de litio aluminio en éter dibutilico en un frasco cerrado que contiene la muestra en atmósfera de nitrógeno, el catalizador de platino y metanol anhidro. El exceso de hidrógeno se convierte en agua la cual es titulada con reactivo de Karl Fischer. Este procedimiento no se puede usar en escala micro. En la activación y la adición del hidrógeno en cualquiera hidrogenación catalítica la superficie del catalizador es muy importante, por lo que siempre se usa en forma finamente dividida para proporcionar la máxima superficie por unidad de tiempo.

La elección del catalizador es crítica con mayor razón cuando se trata de hacer una determinación cuantitativa en escala micro.

Por comodidad se prefiere que ésta se efectuara a una presión ligeramente mayor que la atmosférica y la reacción debe completarse en un tiempo corto. Por lo que no se usarían catalizadores lentos como los de cobalto, cromo o fierro y se evitan los potentes que hidrogenen indiscriminadamente todos los tipos de función reducibles que estén presentes, a estos pertenecen: (a) El negro de platino (38) obtenido a partir del ácido cloroplatínico; el óxido de platino (39) el platino suspendido sobre carbón de madera (40) o el gel de sílice (41); (b) El paladio sobre el carbón de madera (41), el níquel Raney (42).

En 1962 Brown y Brown publicaron una serie de trabajos (43), (44), (45) sobre la obtención de catalizadores metálicos finamente divididos por la acción del hidrógeno generado al hidrolizarse el hidruro de sodio boro el ácido coloroplatínico. Las anteriores observaciones fueron ampliadas en otras publicaciones proponiendo un método de hidrogenación semimicro cuantitativo (46), (47), (48). En resumen lo más sobresaliente del procedimiento de Brown es la generación "insitu" del hidrógeno y la inversión de una válvula sencilla que sólo permite la generación del hidrógeno requerido por la muestra, por lo que hace posible una determinación volumétrica.

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos al buscar la ampliación del método de hidrogenación de Brown a compuestos conteniendo diversos grupos reducibles tales como carbonilo, nitro, azo, etc. La posibilidad de emplear un indicador interno; comparar los resultados de hidrogenación de lípidos con el método del índice de yodo; estudiar la posibilidad de distinguir entre sí, por el tiempo de reacción, los diferentes grupos con enlace múltiple, presentes en una molécula. Los resultados fueron criticados por el método de variancia.

M A T E R I A L Y M E T O D O

A.—Substancias empleadas:

- 1) Hidruro de Sodio Boro. "Metal Hydrides Inc."
- 2) Acido Cloroplatinico. "Matheson"
- 3) Acido Clorhídrico, Q. P. "Química Monterrey"
- 4) Dioxano. "Baker"
- 5) Propanol-2. "Baker"
- 6) Butanol-1. "Baker"
- 7) Cloroformo. "Baker"
- 8) Eter de Petróleo. (P. eb. 30-60°) "Baker"
- 9) Acido Acético Glacial. "Baker"
- 10) Carbón de Madera Activado. "Matheson".

B.—Descripción del Aparato:

El aparato de hidrogenación (Fig. No. 1) consistió en:

- 1) Un matraz de fondo redondo de 30 Ml. de capacidad, a) con una unión esmerilada hembra 24/40, b) provisto de un tubo lateral de 6 mm con boca ajustable esmerilada para jeringa hipodérmica, c).
- 2) Una válvula automática, d) con conexión 24/40 macho para el matraz a), con una salida lateral esmerilada macho 10/30, f).

La altura de la válvula completa fué de 10.7 cm. con un tubo interior e) de 8 mm de diámetro por 65 de largo. Dicho tubo estaba provisto de dos orificios en su parte superior de 1 mm de diámetro cada uno g). Dentro del tubo e) se encuentra un tubo b) de 6.4 cm., en el cual se recibe la solución de hidruro de sodio boro, la cual sale a través de los orificios del tubo interior.

- 3) Un bulbo para equilibrar la presión del matraz de 20 por 9.5 cm. j) con unión esmerilada 10/30 h) que sirve para conexión con la válvula automática d). La separación que hay entre el bulbo y la válvula automática d) es de 7 cms. La altura del bulbo es de 12.5 cms. y está provisto de un tubo en su interior k) de 6 mm de diámetro.
- 4) Una microbureta de llenado automático y de unión esmerilada macho 12/30 i) que sirve para la conexión de la válvula automática del matraz a).
- 5) Una barra magnética recubierta de Teflon en tamaño pequeño de "Lanco" Lozeng" m).
- 6) Una jeringa hipodérmica de 1 Ml. con divisiones de 0.1 Ml. n).

C.- Preparación de los reactivos:

- 1) Solución valorada de hidruro de sodio boro.

Solución A. Se pesaron 2 gramos de NaOH y se disolvieron en 50 Ml. de agua destilada, esta solución se transfirió a un matraz de aforación de 500 Ml. y se aforó con etanol absoluto.

Solución B. Se tomaron 10 Ml. de la Solución A, se le añadieron 50 Ml. de agua, 50 Ml. de etanol y 3.05 gramos de hidruro de sodio boro y se aforaron a 500 Ml. con agua destilada.

Método de valoración de la solución de hidruro de sodio boro.

En un matraz Erlenmeyer de 25 Ml se colocaron 2 cc de ácido acético. Se obtura con tapón de hule. Se añadieron 2 Ml. de la solución de hidruro de sodio boro por medio de una jeringa hipodérmica. El gas se recogió por desalojamiento del agua en una probeta graduada.

CALCULOS:

El cálculo del número de moles de H_2 desalojados de 1 Ml. de solución de hidruro de sodio boro se determinó de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$n = \frac{P V}{RT}$$

En donde:

n = Número de moles de hidrógeno desalojados/Ml. de solución de hidruro de sodio boro.

P = Presión atmosférica dada en atmósferas.

R = Constante de los gases = 0.082 a atm/mol.

T = Temperatura dada en grados Kelvin.

V = Volumen de hidrógeno desalojada de 1 Ml. (en).

2) Solución acuosa de ácido cloroplatínico (0.02 M). Se pesaron 6.42 gramos de ácido cloroplatínico y se aforaron a un litro con agua destilada.

D.—Calibración de la columna de mercurio del bulbo j). Se fueron añadiendo pequeñas cantidades de mercurio hasta obtener la presión apropiada.

E.—Método General de Hidrogenación:

En el matraz de hidrogenación a) provisto de una barra magnética m) que sirve como agitador, se colocaron 0.1 gramos de carbón activado y 4 Ml. de etanol anhidro o del disolvente orgánico que permita la formación de una mezcla homogénea apropiada para cada compuesto. Después se añadieron de 0.02 a 1 Ml. de solución de ácido cloroplatínico (0.02 M) según el caso. Además se añadían 2 Ml. de ácido clorhídrico concentrado o en algunos casos 2 Ml. de ácido acético.

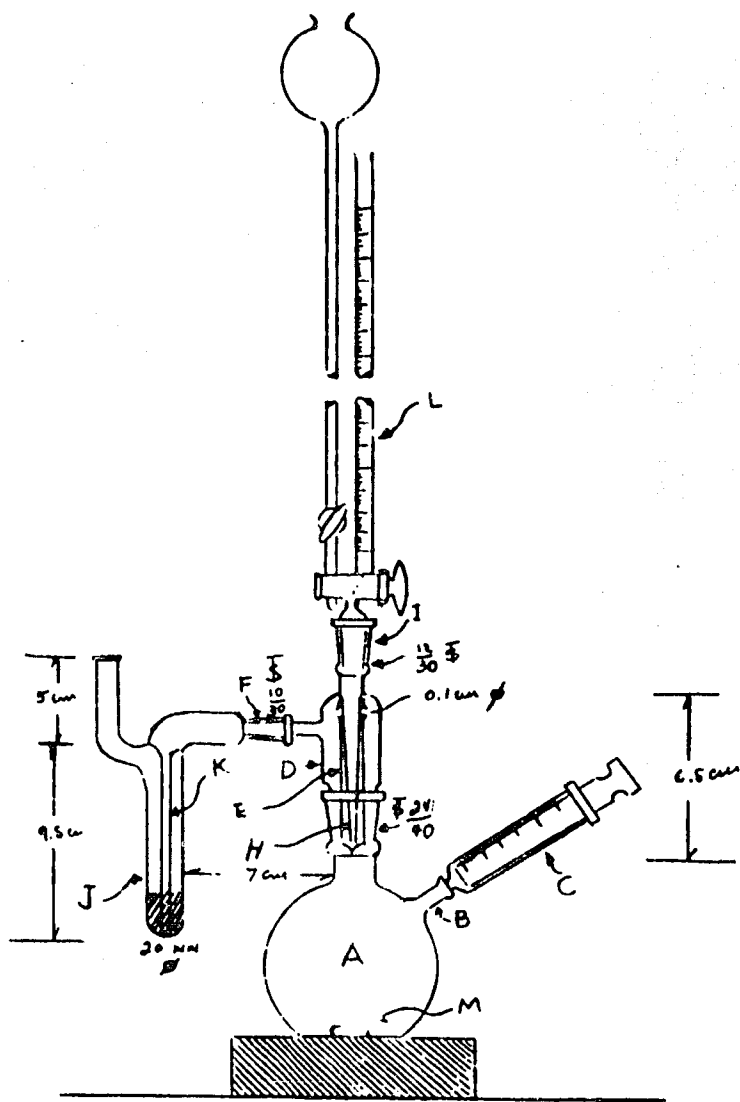
En seguida se armó el aparato según la Fig. No. 1. Se colocó el matraz reactor a) en el sitio indicado. El contenido del matraz se agitó vigorosamente por medio del agitador magnético y se permitió que pasara la solución valorada de hidruro de sodio boro aproximadamente (0.01) M) en etanol-agua para reducir el ácido cloroplatínico presente.

La adición se suspendió automáticamente cuando la presión interna igualó a la atmosférica más la debida a la columna líquida contenida en la bureta y a la columna de mercurio j). En seguida se cerró la llave de la bureta y se le agregó entonces el compuesto insaturado disuelto en el disolvente apropiado (dioxano, cloroformo, etanol-anhidro, y propanol-2, etc.). Por medio de una jeringa hipodérmica y en cantidades variables de 0.1 a 0.4 ml. de solución que contenía desde 5 a 50 mg/Ml.

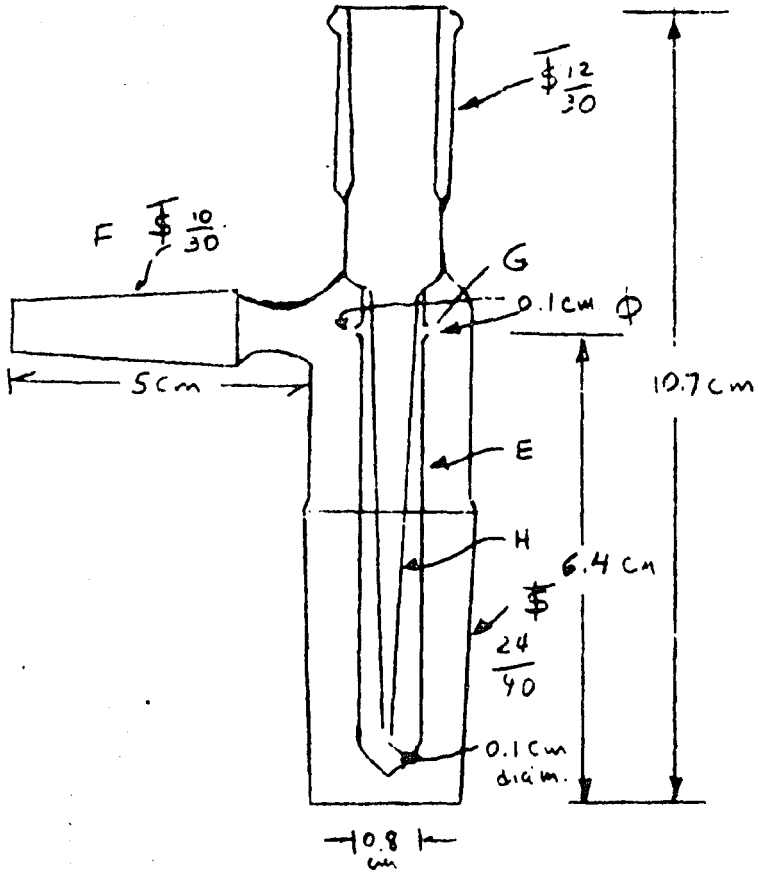
Se abrió la llave de la bureta y se observó la adición gradual de la solución valorada, controlada por los cambios de presión en el sistema.

Cuando cesó de pasar la solución de hidruro de sodio boro, es decir cuando se volvía a igualar la presión interna a la original, se tomaba la lectura.

Generalmente el tiempo que duró la reacción fué de uno a cinco minutos. Se llevó un registro de tiempo para cada caso.



APARATO DE HIDROGENACION



DISCUSION Y CONCLUSIONES

Por no reportarse en la bibliografía las dimensiones del aparato, particularmente en la válvula automática descrita en la página 15 se tuvieron dificultades para encontrar las dimensiones más convenientes, así el diámetro de los orificios de ésta debe ser muy cercano a 1 mm. ya que de ser mayor o menor no es posible regular la presión para que la disolución del reductor salga, para regular las presiones del bulbo y la del matraz reactor fué necesario agregar o eliminar pequeñas cantidades de mercurio hasta obtener la presión adecuada.

El catalizador fué generado "in situ" a partir de 0.02 a 1 Ml. de la disolución del ácido cloroplatínico para tratar de incrementar la velocidad de reacción lo que no se logró.

Para los nitro-compuestos, curcumina y azobenceno fué necesario usar ácido cloroplatínico, pues de lo contrario no se lleva a cabo con ácido cloroplatínico 0.02 M sin obtener resultados positivos.

La disolución de hidruro de sodio boro en las condiciones que recomienda Brown (49) resultó ser sumamente inestable a la temperatura ambiente, obstruyendo las burbujas de hidrógeno desprendido al paso de la disolución al material de reacción de manera que se hicieron diluciones de esta solución original encontrando que la más adecuada fué de 0.01 Ml preparada como se describe en la página 16.

Como se puede observar se usó una mezcla etanol-agua tratando de resolver el problema de la rápida descomposición cambiando el disolvent 'e.

Al efectuar el análisis por este método se toman de una muestra previamente pesada dos lecturas: a) Volumen de la disolución de hidruro de sodio boro consumido y, b) tiempo requerido para que la reacción se efectúe.

De la información a) se calcula las moles de hidrógeno consumidas por mol de compuesto y el % de error encontrado entre el consumo de hidrógeno teórico y el consumo experimental.

Para cada sustancia estudiada se repitió un número variable de veces el método analítico de modo que en las tablas: 1-8 que se refiere a esteroides; 9-12 que se refiere a compuestos carbonílicos insaturados; 13-23 que se refieren a los alquenos; 24-25 a nitro-compuestos; y 26 se refiere al azobenceno; se reportan los datos:

- 1.— Volumen de disolución de la muestra usada por determinación.
- 2.— Concentración de la disolución de la muestra.
- 3.— Volumen requerido de la disolución de hidruro de sodio boro en mililitros en cada determinación.
- 4.— Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro.
- 5.— Moles de hidrógeno consumidos por muestra.
- 6.— Por ciento de error encontrado entre el consumo de hidrógeno y el consumo experimental en cada determinación.
- 7.— El tiempo en que estuvo fluyendo la disolución de hidruro de sodio boro es decir el tiempo de reacción en cada determinación.
- 8.— En caso de que la muestra presentara más de una doble ligadura múltiple se tomó también la lectura de tiempo transcurrido entre cada reacción, lo cual se reportó en estas tablas bajo el nombre de intervalo.

CONDICIONES DE REDUCCION DEL ESTIGMASTADIENO 4-22

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.110	5.4	+ 0.4	.16	181
0.100	4.9	— 0.3	.09	225
0.100	4.9	— 0.3	.09	225
0.100	4.9	— 0.3	.09	213
0.100	4.9	— 0.3	.09	259
0.100	4.9	— 0.3	.09	339
0.120	5.9	+ 0.7	.49	249
0.100	4.9	— 0.3	.09	426
0.110	5.4	+ 0.2	.04	335
0.120	5.9	+ 0.7	.49	407
— × = 5.2				T = 4'8"

Disolución usada 0.050000 gramos/10 Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.
 Grs. de muestra/determinación 0.0020000 => 4.8 x 10⁻⁶ moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro. 49.6 x 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS PRIMERA REACCION

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 5.2 \times 10^{-6} \\ &= .136 \times 10^{-12} = .36 \times 10^{-6} \\ \text{C.V.} &= \frac{.36 \times 10^{-6} \times 100}{5.2 \times 10^{-6}} = .692\% \end{aligned}$$

(SEGUNDA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
242	0.100	4.9	— 0.3	.09	543
159	0.100	4.9	— 0.3	.09	489
155	0.120	5.9	+ 0.7	.49	599
123	0.110	5.4	+ 0.4	.16	481
159	0.120	5.9	+ 0.7	.49	549
243	0.100	4.9	— 0.3	.09	549
181	0.100	4.9	— 0.3	.09	485
271	0.120	5.9	+ 0.7	.49	487
196	0.100	4.9	— 0.3	.09	547
180	0.100	4.9	— 0.3	.09	573
3'12"	— × = 5.25				T = 9'42"

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 5.25 \times 10^{-6} \\ &= .29 \times 10^{-12} = .53 \times 10^{-6} \\ \text{C.V.} &= \frac{.53 \times 10^{-6} \times 100}{5.25 \times 10^{-6}} = .100\% \end{aligned}$$

T A B L A N U M . 2

CONDICIONES DE REDUCCION PARA EL LANOSTEROL

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E ² x 10 ⁻¹²	T. R.
0.260	11.4	— .6	.36	330
0.270	11.8	— 2.2	4.8	640
0.280	12.3	+ 0.7	.49	630
0.280	12.3	+ 0.7	.49	630
0.270	11.8	— 2.2	4.8	330
0.270	11.8	— 2.2	4.8	400
0.270	11.8	— 2.2	4.8	290
0.280	12.8	+ .8	.64	489
0.270	11.8	— 2.2	4.8	215
0.270	11.8	— 2.2	4.8	315
0.280	12.8	+ 0.8	.64	495
0.280	12.8	+ 0.8	.64	520
0.270	11.8	— 2.2	4.8	225
0.270	11.8	— 2.2	4.8	627
0.270	11.8	— 2.2	4.8	600
0.270	11.8	— 2.2	4.8	935
x̄ = 12.02				T̄ = 7'54"

Disolución usada 0.29955 gramos 25/Ml.
 Ml. utilizados determinación 0.4 Ml.
 Grs. de la muestra/determinación 0.004796 gr. => 11.2 x 10⁻⁶ moles
 Valcración de la disolución de hidruro de sodio boro 44.0 x 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS PRIMERA REACCION

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 12.02 \times 10^{-6} \\ &= 3.41 \times 10^{-12} = 1.84 \times 10^{-6} \\ \text{C.V.} &= \frac{1.84 \times 10^{-6} \times 100}{12.02 \times 10^{-6}} = 1.53\% \end{aligned}$$

CONDICIONES DE REDUCCION PARA EL LANOSTEROL

(SEGUNDA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E ² x 10 ⁻¹²	T. R.
150	0.260	11.4	— 1.1	1.21	909
120	0.280	12.3	+ .25	.0625	1530
63	0.270	11.8	— .25	.0625	427
120	0.270	11.8	— .25	.0625	275
30	0.270	11.8	— .25	.0625	426
75	0.270	11.8	— .25	.0625	195
60	0.270	11.8	— .25	.0625	390
150	0.270	11.8	— .25	.0625	280
126	0.280	12.8	+ .75	.5625	765
120	0.280	12.8	+ .75	.5625	615
160	0.270	11.8	— .25	.0625	930
120	0.270	11.8	— .25	.0625	433
78	0.270	11.8	— .25	.0625	529
95	0.280	12.8	+ .75	.5625	255
100	0.270	11.8	— .25	.0625	306
160	0.280	12.8	+ .75	.5625	488
1'50"	X̄ = 12.05				T̄ = 9'10"

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 12.05 \times 10^{-6} \\ &= 0.2791 \times 10^{-12} = .525 \times 10^{-6} \\ \text{C.V.} &= \frac{.525 \times 10^{-6} \times 100}{12.05 \times 10^{-6}} = 4.3\% \end{aligned}$$

TABLA NUM. 3

CONDICIONES DE REDUCCION DEL B-SITOSTEROL

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.300	13.3	+ 0.6	.36	1169
0.300	13.3	+ 0.6	.36	570
0.200	8.8	— 3.9	.16	510
0.250	11.0	+ 1.7	2.8	740
0.300	13.3	+ 0.6	.36	264
0.300	13.3	+ 0.6	.36	555
0.300	13.3	+ 0.6	.36	920
0.280	12.4	— 0.3	.09	935
0.310	13.7	+ 1.0	.01	940
0.300	13.3	+ 0.6	.36	945
0.300	13.3	+ 0.6	.36	1235
0.290	12.5	— .2	.04	1212
0.290	12.5	— .2	.04	920
0.300	13.3	+ 0.6	.36	1800
0.300	13.3	+ 0.6	.36	1235
0.300	13.3	+ 0.6	.36	950
—	—	—	—	—
×	×			=
	12.7			15' 30"

Disolución usada 0.36830 gramos/25 Ml.

Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.

Grs. Muestra/Determinación 0.005889 grs. ⇒ 13.4 × 10⁻⁶ moles

Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 44.3 × 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS

$$\begin{aligned} \times &= 12.7 \times 10^{-6} \\ &= .55 \times 10^{-12} = .74 \times 10^{-6} \\ \text{C.V.} &= .74 \times 10^{-6} \times 100 = 7.4\% \end{aligned}$$

$$12.7 \times 10^{-6}$$

TABLA NUM. 5

CONDICIONES DE REDUCCION DEL ERGOSTEROL

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.280	12.7	+ .1	.01	285
0.240	11.0	- 1.6	1.9	191
0.260	11.9	- .7	.49	195
0.280	12.7	+ .1	.01	183
0.280	12.7	+ .1	.01	121
0.290	13.3	+ .7	.49	195
0.280	12.7	+ .1	.01	122
0.290	13.3	+ .7	.49	189
0.270	12.3	- .3	.09	184
0.280	12.7	+ .1	.01	489
0.280	12.7	+ .1	.01	195
0.280	12.7	+ .1	.01	215
	$\bar{x} = 12.6$			$\bar{T} =$

Disolución usada 0.31051 gramos/25 Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.
 Grs. de muestra/determinación 0.0049680 grs. = $> 12.7 \times 10^{-6}$ moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 45.9×10^{-6} moles de H₂/Ml.

RESULTADOS PRIMERA REACCION

$$\bar{x} = 12.6 \times 10^{-6}$$

$$= .32 \times 10^{-12} = .56 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = \frac{.56 \times 10^{-6} \times 100}{12.6 \times 10^{-6}} = .44\%$$

CONDICIONES DE REDUCCION DEL ERGOSTEROL

(SEGUNDA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
90	0.280	12.7	- .2	.04	331
180	0.301	13.8	- .9	.081	245
60	0.250	11.4	- 1.5	2.25	180
60	0.280	12.7	- .2	.04	303
150	0.280	12.7	- .2	.04	246
120	0.301	13.8	- .9	.81	611
120	0.280	12.7	- .2	.04	556
90	0.290	13.3	- .4	.16	165
135	0.250	11.4	- 1.5	2.25	252
180	0.290	13.3	- .4	.16	499
165	0.300	13.7	- .8	.64	480
225	0.280	12.7	- .2	.4	367
	$\bar{x} = 12.9$				$\bar{T} =$

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

$$\bar{x} = 12.9 \times 10^{-6}$$

$$= .058 \times 10^{-12} = .24 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = \frac{.24 \times 10^{-6} \times 100}{12.9 \times 10^{-6}} = .186\%$$

T A B L A N U M . 6

CONDICIONES DE REDUCCION DEL COLESTEROL

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.130	6.9	+ .31	.096	258
0.130	6.9	+ .31	.096	189
0.130	6.9	+ .31	.096	250
0.150	7.9	+ 1.31	1.71	192
0.130	6.9	+ .31	.096	314
0.130	6.9	+ .31	.096	180
0.100	5.3	— 1.29	1.76	311
0.100	5.3	— 1.29	1.76	330
0.110	5.8	— 1.39	2.6	275
0.100	5.3	— 1.29	1.76	194
0.100	5.3	— 1.29	1.76	543
0.100	5.3	— 1.29	1.76	195
0.100	5.3	— 1.29	1.76	147
0.110	5.8	— 1.39	2.6	195
0.130	6.9	+ .31	.096	125
0.110	5.8	— 1.39	2.6	180
0.130	6.9	+ .31	.096	275
0.140	7.4	+ .81	.65	137
0.140	7.4	+ .81	.65	257
0.130	6.9	+ .31	.096	318
0.140	7.4	+ .81	.65	209
0.140	7.4	+ .81	.65	192
0.140	7.4	+ .81	.65	195
0.140	7.4	+ .81	.65	200
0.150	7.9	+ 1.31	1.7	209
0.180	9.5	+ 2.91	5.5	252
0.120	6.3	+ .29	.084	195
0.130	6.9	+ .31	.096	210

TABLA NUM. 7

CONDICIONES DE REDUCCION DEL BERBERINA

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹¹	T. R.
0.400	18.7	- 3.3	10.8	611
0.400	18.7	- 3.3	10.8	570
0.300	14.07	- 3.3	10.8	750
0.310	14.5	- 0.9	.81	735
0.310	14.5	- 0.9	.81	930
0.320	14.9	- 0.5	.25	611
0.310	14.5	- 0.9	.81	550
0.310	14.5	- 0.9	.81	991
0.310	14.5	- 0.9	.81	505
				T = 11'30"
	15.4			

Disolución usada 0.23060 gramos 25 ML.
 Ml. utilizados determinación 0.4 ML.
 Grs. de muestra determinación 0.003688 grs. = 14.3 x 10⁻⁶ moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio baro 46.9 x 10⁻⁶ moles de H₂ ML.

RESULTADOS PRIMERA REACCION

15.4 x 10⁻⁶
 1.58 x 10⁻⁶ = 2.11 x 10⁻⁶
 C.V. = 2.11 x 10⁻⁶ x 100 = 1.37%
 15.4 x 10⁻⁶

CONDICIONES DE REDUCCION DEL BERBERINA

(SEGUNDA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹¹	T. R.
35	0.590	27.6	- 10.2	204.04	812
45	0.595	27.9	- 10.2	204.04	1315
45	0.300	14.0	- 2.6	6.76	1512
61	0.310	14.5	- 2.9	8.41	930
90	0.310	14.5	- 2.9	8.41	735
45	0.310	14.5	- 2.9	8.41	795
71	0.320	14.9	- 2.5	6.25	492
80	0.320	14.9	- 2.5	6.25	612
35	0.310	14.5	- 2.9	8.41	580
					T = 14'36"
	9'50"	17.5			

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

17.5 x 10⁻⁶
 64.9 x 10⁻⁶ = 8.54 x 10⁻⁶
 C.V. = 8.5 x 10⁻⁶ x 100 = 4.85%
 17.5 x 10⁻⁶

CONDICIONES DE REDUCCION DEL BERBERINA

(TERCERA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹¹	T. R.
60	0.300	14.0	0.6	.36	480
120	0.340	15.9	1.3	1.69	612
45	0.300	14.0	0.6	.36	739
45	0.310	14.5	0.1	.01	735
50	0.320	14.9	0.3	.09	730
72	0.320	14.9	0.3	.09	550
45	0.310	14.5	0.1	.01	735
80	0.320	14.9	0.3	.09	612
95	0.310	14.5	0.1	.01	945
					T = 11'50"
	1'20"	14.6			

RESULTADOS TERCERA REACCION

14.6 x 10⁻⁶
 .33 x 10⁻⁶ = .56 x 10⁻⁶
 C.V. = .56 x 10⁻⁶ x 100 = 3.83%
 14.6 x 10⁻⁶

T A B L A N U M . 8

CONDICIONES DE REDUCCION PARA LA DIOSGENINA

MI. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.200	9.1	— 5.6	31.4	567
0.200	9.1	— 5.6	31.4	550
0.400	18.2	+ 3.6	13.	336
0.400	18.2	+ 3.6	13.	375
0.400	18.2	+ 3.6	13.	315
0.300	13.7	— 1.0	1.	315
0.300	13.7	— 1.0	1.	195
0.400	18.2	+ 3.6	13.	315
0.300	13.7	— 1.0	1.	203
0.300	13.7	— 1.0	1.	255
0.300	13.7	— 1.0	1.	267
0.400	18.2	+ 3.6	13.	195
0.400	18.2	+ 3.6	13.	259
0.400	18.2	+ 3.6	13.	267
0.300	13.7	— 1.0	1.	311
0.300	13.7	— 1.0	1.	210
0.400	18.2	+ 3.6	13.	315
0.300	13.7	— 1.0	1.	187
0.400	18.2	+ 3.6	13.	307
0.300	13.7	— 1.0	1.	270
0.300	13.7	— 1.0	1.	207
0.400	18.2	+ 3.6	13.	195
0.300	13.7	— 1.0	1.	256
0.300	13.7	— 1.0	1.	230
0.300	13.7	— 1.0	1.	255
0.300	13.7	— 1.0	1.	307
0.300	13.7	— 1.0	1.	135
0.290	13.3	— 1.4	2.	138

T A B L A N U M . 9

CONDICIONES DE REDUCCION DE LA CURCUMINA

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor.	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.110	5.5	— .5	.25	565
0.120	5.9	+ .1	.01	741
0.108	5.3	— .5	.25	155
0.108	5.3	— .5	.25	155
0.180	8.8	+ 3.0	.09	105
0.110	5.4	— .4	.16	745
0.110	5.4	— .4	.16	929
0.120	5.9	— 1	.01	735
0.110	5.4	— .4	.16	1200
0.110	5.4	— .4	.16	588
0.110	5.4	— .4	.16	203
0.120	5.9	+ .1	.01	192
0.120	5.9	+ .1	.01	219
—	× = 5.8			— = 8'30"

Disolución usada: 0.05000/10 Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.4
 Grs. de la muestra/determinación 0.0020000 grs. = 5.4×10^{-6}
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.2×10^{-6} moles de H₂/ml.

RESULTADOS

$$\begin{aligned} \times &= 5.8 \times 10^{-6} \\ &= 0.14 \times 10^{-12} = .11 \times 10^{-6} \\ \text{C.V.} &= .11 \times 10^{-6} \times 100 = 1.89\% \end{aligned}$$

$$5.8 \times 10^{-6}$$

T A B L A N U M . 1 1

CONDICIONES DE REDUCCION DE LA SANTONINA

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.280	13.8	+ 3.56	12.70	427
0.200	9.9	— .34	0.12	2115
0.200	9.9	— .34	0.12	489
0.210	9.4	— .84	.71	489
0.210	9.4	— .84	.71	630
0.220	10.9	+ .66	.44	733
0.200	9.9	— .34	.12	625
0.200	9.9	— .34	.12	1051
0.200	9.9	— .34	.12	735
0.210	9.4	— .84	.71	489
—				—
x =				T =
10.24				12'54"

Disolución usada 0.06065 gramos/10 Ml.

Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.

Grs. de la
muestra/determinación 0.0024260 gr. = > 9.8 × 10⁻⁶ moles

Valoración de la disolución de
hidruro de sodio boro 49.6 × 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS

—
x = 10.2 × 10⁻⁶

= 1.79 × 10⁻⁶ = 1.36 × 10⁻⁶

C.V. = 1.36 × 10⁻⁶ × 100 = 1.32%

10.24 × 10⁻⁶

T A B L A N U M . 1 2

CONDICIONES DE REDUCCION DE LA B-IONONA

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.100	4.72	- 2.2	4.8	450
0.200	9.44	+ 2.5	6.25	529
0.200	9.44	+ 2.5	6.25	600
0.200	9.98	+ 3.0	.9	945
0.150	7.98	- .55	.30	755
0.100	4.99	- 1.9	3.51	765
0.100	4.99	- 1.9	3.51	585
0.100	4.99	- 1.9	3.51	575
0.200	9.98	+ 3.0	9	750
0.200	9.98	+ 3.0	9	360
0.200	9.98	+ 3.0	9	735
0.100	4.99	- 1.9	3.51	555
0.100	4.99	- 1.9	3.51	210
0.100	4.99	- 1.9	3.51	565
0.100	4.99	- 1.9	3.51	575
0.100	4.99	- 1.9	3.51	565
	— × = 6.9			— T = 55"

Disolución usada 0.062025 gramos 25/Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.
 Grs. de la muestra/determinación 0.00992 grs. = 5.1×10^{-6} moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.9×10^{-6} moles de H₂/Ml.

RESULTADOS PRIMERA REACCION

—
 × = 6.9×10^{-6}
 = $5.4 \times 10^{-12} = 2.3 \times 10^{-6}$
 C.V. = 33.3%

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
150	0.200	9.44	+ 2.5	6.25	735
105	0.200	9.44	+ 2.5	6.25	529
105	0.100	4.99	- 1.9	3.51	367
160	0.150	7.48	- .54	.29	920
185	0.100	4.99	- 1.9	3.51	489
135	0.100	4.99	- 1.9	3.51	930
90	0.100	4.99	- 1.9	3.51	927
90	0.200	9.98	+ 3.0	9	949
90	0.200	9.98	+ 3.0	9	549
90	0.200	9.98	+ 3.0	9	723
210	0.200	9.98	+ 3.0	9	489
130	0.100	4.99	- 1.9	3.51	552
203	0.100	4.99	- 1.9	3.51	555
105	0.100	4.99	- 1.9	3.51	510
105	0.100	4.99	- 1.9	3.51	575
165	0.100	4.99	- 1.9	3.51	735
		— × = 6.9			— T = 10'6"

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

—
 × = 6.9×10^{-6}
 = $5.3 \times 10^{-12} = 2.3 \times 10^{-6}$
 C.V. = $\frac{2.3 \times 10^{-6} \times 100}{6.9 \times 10^{-6}} = 33.3\%$

T A B L A N U M . 1 4

CONDICIONES DE REDUCCION DEL CICLODODECENO

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E' x 10 ⁻¹²	T. R.
0.250	10.1	-- 1.9	3.6	759
0.245	12.5	+ .5	.25	779
0.245	12.5	+ .5	.25	836
0.245	12.5	+ .5	.25	781
0.240	11.9	-- .1	.01	903
0.245	12.5	+ .5	.25	922
0.245	12.5	+ .5	.25	933
--	--	--	--	--
Σ =	12.0			T = 14'

Disolución usada

0.05020 gramos 10 Ml.

Ml. utilizados determinación

0.4 Ml.

Grs. de la
muestra determinación

0.002008 gr. = $\times 12.1 \times 10^{-6}$ moles

Valoración de la disolución de
hidruro de sodio boro

49.6×10^{-6} moles de H₂/Ml.

RESULTADOS:

$$\times = 12.0 \times 10^{-6}$$

$$= .027 \times 10^{-12} = .16 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = .16 \times 10^{-6} \times 100 = 1.33\%$$

$$12.0 \times 10^{-6}$$

T A B L A N U M . 1 5

CONDICIONES DE REDUCCION DEL CICLOOCTADIENO 1, 3 —

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.370	18.2	0	0	600
0.385	18.9	+ 7	49	548
0.285	14.0	- 4.2	17.6	622
0.385	18.9	+ 7	49	759
0.380	18.6	+ 4	16	615
0.385	18.9	+ 7	49	672
0.385	18.9	+ 7	49	735
0.380	18.6	+ 4	16	611
0.385	18.9	+ 7	49	901
	— × = 18.2			— T = 11'12"

Disolución usada 0.05000 gramos/10 Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.4
 Grs. de la muestra/determinación 0.002000 Grs. = > 18.2 × 10⁻⁶ moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.2 × 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS PRIMERA REACCION

$$\begin{aligned} \text{—} &= 18.2 \times 10^{-6} \\ &= 4.09 \times 10^{-12} = 2.02 \times 10^{-6} \\ \text{C.V.} &= \frac{2.02 \times 10^{-6} \times 100}{18.2 \times 10^{-6}} = 11.09\% \end{aligned}$$

CONDICIONES DE REDUCCION DEL CICLOOCTADIENO 1, 3 —

(SEGUNDA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
159	0.380	18.6	+ 0.4	.16	1230
222	0.385	18.9	- 0.7	.49	1339
240	0.285	14.0	+ 4.2	17.6	1239
225	0.380	18.6	+ 0.4	.16	1815
210	0.380	18.6	+ 0.4	.16	1233
240	0.385	18.9	+ 0.7	.49	1239
239	0.390	19.3	+ 1.1	1.2	1802
245	0.385	18.9	+ 0.7	.49	1815
306	0.380	18.6	+ 0.4	.16	2150
3'48"		— × = 18.2			— T = 25'30"

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

$$\begin{aligned} \text{—} &= 18.2 \times 10^{-6} \\ \text{X} &= 2.61 \times 10^{-12} = 1.61 \times 10^{-6} \\ \text{C.V.} &= \frac{1.61 \times 10^{-6} \times 100}{18.2 \times 10^{-6}} = 8.84\% \end{aligned}$$

CONDICIONES DE REDUCCION DEL CICLOOCTADIENO 1, 3 —

MI. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.370	18.2	0	0	600
0.385	18.9	+ 7	49	548
0.285	14.0	- 4.2	17.6	622
0.385	18.9	+ 7	49	759
0.380	18.6	+ 4	16	615
0.385	18.9	+ 7	49	672
0.385	18.9	+ 7	49	735
0.380	18.6	+ 4	16	611
0.385	18.9	+ 7	49	901
—	—	—	—	—
X =	18.2			T =
				11'12"

Disolución usada 0.05000 gramos 10 ML.
 ML. utilizados determinación 0.4
 Grs. de la muestra determinación 0.002000 Grs. = 18.2 x 10⁻⁶ moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.2 x 10⁻⁶ moles de H₂/ML.

RESULTADOS PRIMERA REACCION

$$\begin{aligned}
 X &= 18.2 \times 10^{-6} \\
 &= 4.09 \times 10^{-12} = 2.02 \times 10^{-6} \\
 C.V. &= \frac{2.02 \times 10^{-6} \times 100}{18.2 \times 10^{-6}} = 11.09\%
 \end{aligned}$$

(SEGUNDA REACCION)

IN	MI. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
159	0.380	18.6	+ 0.4	.16	1230
222	0.385	18.9	- 0.7	.49	1339
240	0.285	14.0	+ 4.2	17.6	1239
225	0.380	18.6	+ 0.4	.16	1815
210	0.380	18.6	+ 0.4	.16	1233
240	0.385	18.9	+ 0.7	.49	1239
239	0.390	19.3	+ 1.1	1.2	1802
245	0.385	18.9	+ 0.7	.49	1815
306	0.380	18.6	+ 0.4	.16	2150
3'48"	—	—	—	—	—
	X =	18.2			T =
					25'30"

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

$$\begin{aligned}
 X &= 18.2 \times 10^{-6} \\
 &= 2.61 \times 10^{-12} = 1.61 \times 10^{-6} \\
 C.V. &= \frac{1.61 \times 10^{-6} \times 100}{18.2 \times 10^{-6}} = 8.84\%
 \end{aligned}$$

TABLA NUM. 16

CONDICIONES DE REDUCCION DEL CICLOOCTADIENO 1,5—

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E ² x 10 ⁻¹²	T. R.
0.200	9.8	— 8.0	64.	553
0.220	10.8	— 6.2	38.4	615
0.400	19.6	+ 2.6	6.7	489
0.385	18.9	+ 1.9	3.6	567
0.385	18.9	+ 1.9	3.6	525
0.380	18.6	+ 1.6	2.5	537
0.385	18.9	+ 1.9	3.6	519
0.390	19.1	+ 2.1	4.4	552
0.390	19.1	+ 2.1	4.4	495
	— x = 17.0			— T = 8'54"

Disolución usada 0.005004 gramos/Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.4
 Grs. de la muestra/determinación 0.002016 Gr. => 18.3 x 10⁻⁶ moles
 Valoración de la disolución de hidruro de boro sodio 49.2 x 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS PRIMERA REACCION

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 17.0 \times 10^{-6} \\ &= 16.4 \times 10^{-12} = 4.47 \times 10^{-6} \\ \text{C.V.} &= \frac{4.47 \times 10^{-6} \times 100}{17.0 \times 10^{-6}} = 2.62\% \end{aligned}$$

CONDICIONES DE REDUCCION DEL CICLOOCTADIENO 1, 5—

(SEGUNDA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E ² x 10 ⁻¹²	T. R.
150	0.250	12.3	— 5.2	27.0	579
150	0.220	10.8	— 6.7	44.8	735
182	0.420	20.6	+ 3.1	9.6	555
137	0.390	19.1	+ 1.6	2.5	589
665	0.390	19.1	+ 1.6	2.5	543
225	0.385	18.9	+ 1.4	1.8	611
191	0.385	18.9	+ 1.4	1.8	550
243	0.385	18.9	+ 1.4	1.8	569
129	0.385	18.9	+ 1.4	1.8	550
1'42"		— x = 17.5			— T = 9'42"

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 17.5 \times 10^{-6} \\ &= 1.17 \times 10^{-12} = .16 \times 10^{-6} \\ \text{C.V.} &= \frac{.16 \times 10^{-6} \times 100}{17.5 \times 10^{-6}} = .915\% \end{aligned}$$

T A B L A N U M . 1 7

CONDICIONES DE REDUCCION DEL OCTADIENO 1, 7

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.380	18.6	— .2	.04	1800
0.385	18.9	+ .1	.01	723
0.385	18.9	— .1	.01	555
0.380	18.6	+ .2	.04	570
0.385	18.9	+ .1	.01	600
0.389	19.2	+ .4	.16	483
0.385	18.9	+ .1	.01	555
—	×			T =
	18.8			12'30"

Disolución usada 0.05000 gramos/10 Ml.

Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.

Grs. de la muestra/determinación 0.0020000 Grs. => 18.2 x 10⁻⁶ moles

Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.2 x 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS PRIMERA REACCION

$$\times = 18.8 \times 10^{-6}$$

$$= .0460 \times 10^{-12} = .21 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = .21 \times 10^{-6} \times 100 = 1.11\%$$

$$\frac{18.8 \times 10^{-6}}{18.8 \times 10^{-6}}$$

CONDICIONES DE REDUCCION DEL OCTADIENO 1, 7

(SEGUNDA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
270	0.380	18.6	— 0.2	.04	1815
135	0.385	18.9	+ 0.1	.01	555
123	0.380	18.6	— 0.2	.04	580
225	0.385	18.9	+ 0.1	.01	585
195	0.385	18.9	+ 0.1	.01	617
255	0.390	19.3	+ 0.5	.25	487
195	0.380	18.6	+ 0.2	.04	579
—		×			=
		18.8			12'24"

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

$$\times = 18.8 \times 10^{-6}$$

$$= .0660 \times 10^{-12} = .25 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = .25 \times 10^{-6} \times 100 = 1.32\%$$

$$\frac{18.8 \times 10^{-6}}{18.8 \times 10^{-6}}$$

CONDICIONES DE REDUCCION DEL LIMONENO

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E ² x 10 ⁻¹²	T. R.
0.150	7.3	- 2.9	8.4	265
0.140	6.8	- 3.4	11.5	547
0.225	11.0	+ 0.8	.64	550
0.225	11.0	+ 0.8	.64	565
0.225	11.0	+ 0.8	.64	735
0.235	11.5	+ 1.3	1.6	495
0.225	11.0	+ 0.8	.64	858
0.225	11.0	+ 0.8	.64	585
0.230	11.2	+ 1.0	.01	585
	— x = 10.2			— T =

Disolución usada 0.24002 gramos/25 Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.
 Grs. de la muestra/determinación 0.003840 Gr. => 11.1 x 10⁻⁶ moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.1 x 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS PRIMERA REACCION

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 10.2 \times 10^{-6} \\ &= \frac{.0288 \times 10^{-12}}{.0028} = .17 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$C.V. = \frac{.17 \times 10^{-6} \times 100}{10.2 \times 10^{-6}} = 1.66\%$$

(SEGUNDA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E ² x 10 ⁻¹²	T. R.
30	0.140	6.8	- 3.4	11.5	885
30	0.150	7.3	- 2.9	8.4	765
30	0.225	11.0	- 0.8	.64	765
30	0.225	11.0	- 0.8	.64	750
95	0.230	11.2	- 1.0	.01	795
60	0.235	11.3	- 1.1	1.21	795
105	0.220	10.8	- 0.6	.36	495
90	0.225	11.3	- 1.1	1.21	916
180	0.225	11.3	- 1.1	1.21	379
	— x = 10.2				— T =

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 10.2 \times 10^{-6} \\ &= \frac{2.63 \times 10^{-12}}{.025} = .16 \times 10^{-6} \\ C.V. &= \frac{.16 \times 10^{-6} \times 100}{10.2 \times 10^{-6}} = 1.56\% \end{aligned}$$

T A B L A N U M . 1 9

CONDICIONES DE REDUCCION DE LA CINCONINA

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E ² x 10 ⁻¹²	T. R.
0.205	10.1	--- .1	.01	1201
0.205	10.1	--- .1	.01	1515
0.200	9.9	--- 0.1	.01	495
0.200	9.9	--- 0.1	.01	1083
0.200	9.9	--- 0.1	.01	373
0.200	9.9	--- 0.1	.01	912
0.210	10.4	--- .4	.16	314
	10.0			13'54"

Disolución usada 0.06970 gramos/10 Ml.

Ml. utilizados determinación 0.4 Ml.

Grs. de la muestra determinación 0.002788 gr. = > 9.5 x 10⁻⁶ moles

Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.6 x 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS

$$\bar{x} = 10.0 \times 10^{-6}$$

$$s = .036 \times 10^{-6} = .18 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = .18 \times 10^{-6} \times 100 = 1.80\%$$

$$10.0 \times 10^{-6}$$

T A B L A N U M. 2 0

CONDICIONES DE REDUCCION DEL PINENO

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻²)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.430	18.9	+ .58	.33	120
0.500	22.0	+ 3.59	12.88	140
0.350	15.4	- 3.01	9.06	545
0.400	17.6	- .81	.65	505
0.440	19.3	+ .89	.79	569
0.300	13.2	- 5.21	27.14	768
0.300	13.2	- 5.21	27.14	930
0.440	19.3	+ .89	.79	307
0.450	19.8	- 1.39	1.93	928
0.300	13.2	- 5.21	27.14	385
0.300	13.2	- 5.21	27.14	405
0.500	22.0	+ 3.59	12.88	315
0.600	26.4	+ 7.99	63.84	750
0.440	19.3	+ .89	.79	505
0.440	19.3	+ .89	.79	197
0.440	19.3	+ .89	.79	1465
0.600	26.4	+ 7.99	63.84	609
0.400	17.6	- .81	.65	503
0.440	19.3	+ .89	.79	549
0.410	18.0	- .41	.16	665
0.440	19.3	+ .89	.79	807
0.450	19.8	+ 1.39	1.93	760
0.440	19.3	+ .89	.79	940
0.350	15.4	- 3.01	9.06	820
0.410	18.0	- .41	.16	375
0.450	19.3	+ .89	.79	749
0.400	17.6	- .81	.65	2115
0.450	19.3	+ .89	.79	1215

T A B L A N U M . 2 0

(Continuación)

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.450	19.3	+ .89	.79	1696
0.350	15.4	-- 3.01	9.06	856
0.350	15.4	-- 3.01	9.06	750
---	---	---	---	---
x =	18.4	---	---	T = 12'13"

Disolución usada 0.34050 gramos/25 Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.2 Ml.
 Grs. de la muestra/
 determinación 0.002720 Gr. = 19.9 x 10⁻⁶ moles
 Valoración de la disolución de
 hidruro de sodio boro 44.0 x 10⁻⁶ moles H₂/Ml.

RESULTADOS

$$\begin{aligned}
 x &= 18.4 \times 10^{-6} \\
 &= 10.4 \times 10^{-12} = 3.22 \times 10^{-6} \\
 \text{C.V.} &= 3.22 \times 10^{-6} \times 100 = 1.75\% \\
 &\text{-----} \\
 &18.4 \times 10^{-6}
 \end{aligned}$$

TABLA NUM. 21

CONDICIONES DE REDUCCION DEL CICLODODECATRIENO
1, 5, 9

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁴)	E x 10 ⁻⁴	E x 10 ⁻³	T. R.
0.240	11.9	— .5	.25	570
0.250	12.6	— .2	.04	311
0.250	12.4	— 0	.0	135
0.255	12.6	— .2	.04	303
0.250	12.4	— 0	.0	551
0.255	12.6	— .2	.04	483
0.250	12.4	— 0	.0	489
0.250	12.4	— 0	.0	489
0.255	12.6	— .2	.04	546
	12.4			74

Disolución usada 0.05000 gramos 10 ML.
 Ml. utilizados determinación 0.4 ML.
 Grs. de la muestra determinación 0.002000 Grs. 12.0 x 10⁻⁴ moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.6 x 10⁻⁴ moles de H₂ ML

RESULTADOS DE LA PRIMERA REACCION

$$12.4 \times 10^{-4}$$

$$.95 \times 10^{-4} \div .22 \times 10^{-4}$$

$$C.V. = .22 \times 10^{-4} \div 100 = 1.77\%$$

$$12.4 \times 10^{-4}$$

TABLA NUM. 21

CONDICIONES DE REDUCCION DEL CICLODODECATRIENO
1, 5, 9

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁴)	E x 10 ⁻⁴	E x 10 ⁻³	T. R.
165	0.250	12.4	0	0	210
123	0.250	12.4	0	0	312
189	0.250	12.4	0	0	303
123	0.255	12.6	.04	.16	189
121	0.250	12.4	0	0	668
184	0.250	12.4	0	0	543
135	0.250	12.4	0	0	525
181	0.250	12.4	0	0	579
275	0.260	12.8	0.4	.16	616
		12.4			748

RESULTADOS DE LA SEGUNDA REACCION

$$12.4 \times 10^{-4}$$

$$.04 \times 10^{-4} \div .2 \times 10^{-4}$$

$$C.V. = .2 \times 10^{-4} \div 100 = 1.61\%$$

$$12.4 \times 10^{-4}$$

TABLA NUM. 21

CONDICIONES DE REDUCCION DEL CICLODODECATRIENO
1, 5, 9

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁴)	E x 10 ⁻⁴	E x 10 ⁻³	T. R.
245	0.240	11.9	0.1	.01	939
225	0.200	9.9	2.1	4.11	906
180	0.250	12.4	0.4	.16	1220
135	0.250	12.4	0.4	.16	1239
153	0.240	11.9	0.1	.01	1453
181	0.255	12.6	0.6	.36	930
240	0.255	12.6	0.6	.36	1029
262	0.255	12.6	0.6	.36	1160
123	0.250	12.4	0.4	.16	615
		12.0			1742

RESULTADOS TERCERA REACCION

$$12.0 \times 10^{-4}$$

$$.74 \times 10^{-4} \div .085 \times 10^{-4}$$

$$C.V. = .085 \times 10^{-4} \div 100 = 7.08\%$$

$$12.0 \times 10^{-4}$$

T A B L A N U M 2 2

CONDICIONES DE REDUCCION DEL ALCOHOL ALILICO

ML de Sol de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁴)	E x 10 ⁻⁴	E x 10 ⁻⁴	T. R.
0.150	7.5	1.1	1.9	735
0.115	7.1	1.0	.01	1225
0.120	5.9	0.2	.01	930
0.110	5.5	0.6	.36	555
0.110	5.5	0.6	.36	620
0.110	5.5	0.6	.36	661
0.120	5.9	0.2	.01	489
0.135	6.6	0.5	.25	546
0.120	5.9	0.2	.01	489
0.130	6.4	0.3	.09	555
0.110	5.5	0.6	.36	612
0.120	5.9	0.2	.01	566
	6.1			1150*

Disolucion usada 0.07645 gramos 10 ML.

ML utilizados determinación 0.4 ML.

Grs. de la muestra
determinación 0.003058 Grs. $\times 5.2 \times 10^{-4}$ moles

Valoracion de la disolucion
de hidruro de sodio boro 49.0×10^{-4} moles de H₂ ML.

RESULTADOS

$$6.1 \times 10^{-4}$$

$$3.53 \times 10^{-4} \quad .59 \times 10^{-4}$$

$$C.V. \quad .59 \times 10^{-4} \times 100 \quad 9.8\%$$

$$6.1 \times 10^{-4}$$

T A B L A N U M . 23

CONDICIONES DE REDUCCION DEL AMILENO

ML de Sol de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor (x 10 ⁻⁴)	E x 10 ⁻⁴	E x 10 ⁻⁴	T. R.
0.120	6.1	0.3	9	735
0.120	6.1	0.3	9	906
0.120	5.9	0.5	.25	555
0.120	5.9	0.5	.25	181
0.150	7.5	1.1	1.8	243
0.130	6.1	0.3	.09	301
0.120	5.9	0.5	.25	187
0.120	5.9	0.5	.25	217
0.120	5.9	0.5	.25	111
0.110	5.1	0.7	.19	367
				T
	6.16			717

Disolucion usada 0.08845 gramos 10 ML.

ML utilizados determinación 0.1 ML.

Grs. de la muestra determinación 0.003548 Grs. 5.0×10^{-6} moles

Valoracion de la disolucion de hidruro de sodio boro 49.0 10^{-6} moles de H₂ ML.

RESULTADOS

$$6.16 \times 10^{-4}$$

$$2.39 \times 10^{-2} \quad 1.51 \times 10^{-6}$$

$$C.V. \quad 1.51 \times 10^{-6} \times 100 \quad 25\%$$

$$6.16 \times 10^{-4}$$

T A B L A N U M . 2 3

CONDICIONES DE REDUCCION DEL AMILENO

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.130	6.4	+ 0.3	9	735
0.130	6.4	+ 0.3	9	906
0.120	5.9	— 0.5	.25	555
0.120	5.9	— 0.5	.25	181
0.150	7.5	+ 1.4	1.8	243
0.130	6.4	+ 0.3	.09	301
0.120	5.9	+ 0.5	.25	187
0.120	5.9	- 0.5	.25	217
0.120	5.9	- 0.5	.25	111
0.110	5.4	- 0.7	.49	367
	—			—
	$\bar{x} =$ 6.16			$T =$ 717"

Disolución usada 0.08845 gramos/10 ML.

Ml. utilizados determinación 0.4 ML.

Grs. de la muestra determinación 0.003548 Grs. \Rightarrow 5.0×10^{-6} moles

Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.0×10^{-6} moles de H₂/ML.

RESULTADOS

$$\bar{x} = 6.16 \times 10^{-6}$$

$$s = 2.39 \times 10^{-6} \quad 1.54 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = \frac{1.54 \times 10^{-6}}{6.16 \times 10^{-6}} \times 100 = 25\%$$

$$6.16 \times 10^{-6}$$

CONDICIONES DE REDUCCION DEL P-NITRO
BENZALDEHIDO

(SEGUNDA REACCION)

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.280	13.7	+ .1	.01	60
0.280	13.7	+ .1	.01	85
0.270	13.2	— .4	.16	192
0.280	13.7	+ 1	.01	195
0.280	13.7	+ .1	.01	192
0.280	13.7	+ 1	.01	225
0.280	13.7	+ 1	.01	290
X =				Y =
13.6				254"

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
90	0.280	13.7	+ 1	.01	183
120	0.280	13.7	+ 1	.01	135
88	0.280	13.7	+ 1	.01	367
123	0.270	13.2	— .4	.16	215
60	0.280	13.7	+ 1	.01	192
105	0.270	13.2	— .4	.16	185
155	0.285	14.0	+ .4	.16	210
X =					T =
13.6					3'32"

Disolución usada 0.05000 gramos 10 Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.
 Grs. de la muestra determinación 0.0020000 Grs. = 13.2 x 10⁻⁶ moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro

RESULTADOS PRIMERA REACCION

X = 13.6 x 10⁻⁶
 = .036 x 10⁻¹² = .18 x 10⁻⁶
 C.V. = .18 x 10⁻⁶ x 100 = 1.32%
 13.6 x 10⁻⁶

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

X = 13.6 x 10⁻⁶
 = .086 x 10⁻¹² = 0.29 x 10⁻⁶
 C.V. = .29 x 10⁻⁶ x 100 = 2.13%
 13.6 x 10⁻⁶

CONDICIONES DE REDUCCION DEL P-NITRO
BENZALDEHIDO

(SEGUNDA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁴)	E x 10 ⁻⁴	E x 10 ⁻¹⁷	T. R.
90	0.280	13.7	+ 1	.01	183
120	0.280	13.7	+ 1	.01	135
88	0.280	13.7	+ 1	.01	367
123	0.270	13.2	— .4	.16	215
60	0.280	13.7	+ 1	.01	192
105	0.270	13.2	— .4	.16	185
155	0.285	14.0	+ .4	.16	210
1'49"		13.6			T = 3'32"

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

$$\bar{x} = 13.6 \times 10^{-4}$$

$$s = .086 \times 10^{-4} = 0.29 \times 10^{-4}$$

$$C.V. = .29 \times 10^{-4} \times 100 = 2.13\%$$

$$13.6 \times 10^{-4}$$

CONDICIONES DE REDUCCION DEL P-NITRO
BENZALDEHIDO

(TERCERA REACCION)

IN	Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁴)	E x 10 ⁻⁴	E x 10 ⁻¹⁷	T. R.
89	0.280	13.7	+ .2	.04	731
140	0.280	13.7	+ .2	.04	195
181	0.280	13.7	+ .2	.04	612
60	0.270	13.2	— .3	.09	732
105	0.270	13.2	— .3	.09	725
210	0.280	13.7	+ .2	.04	203
235	0.280	13.7	+ .2	.04	210
5'37"		13.5			T = 8'6"

RESULTADOS TERCERA REACCION

$$\bar{x} = 13.5 \times 10^{-4}$$

$$s = .064 \times 10^{-4} = .25 \times 10^{-4}$$

$$C.V. = .25 \times 10^{-4} \times 100 = 1.85\%$$

$$13.5$$

T A B L A N U M . 2 5

CONDICIONES DE REDUCCION DEL M-DINITROBENCENO

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E ² x 10 ⁻¹²	T. R.
0.240	11.7	- 3.0	.09	550
0.240	11.7	- 3.0	.09	555
0.300	14.6	+ 1.	.01	625
0.330	16.1	+ 1.4	1.9	489
0.320	15.5	+ 0.8	.64	615
0.320	15.5	+ 0.8	.64	749
0.320	15.5	+ 0.8	.64	611
0.330	16.1	+ 1.4	1.9	495
0.320	15.5	+ 0.8	.64	555
0.330	16.1	+ 1.4	1.9	550
0.320	15.5	+ 0.8	.64	615
—				—
x =				T =
14.8				9'42"

Disolución usada 0.072270/10 Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.
 Grs. muestra/determinación 0.0028903 gr. = 15.0×10^{-6} moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 48.6×10^{-6} moles de H₂/Ml.

RESULTADOS

—
 x = 14.8×10^{-6}
 = $.909 \times 10^{-12} = .94 \times 10^{-6}$
 V = $.909 \times 10^{-12}$
 C.V. = $.94 \times 10 \times 100 = 6.35\%$
 —
 14.8×10^{-6}

TABLA NUM. 26

CONDICIONES DE REDUCCION DEL AZOBENCENO

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor. (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.210	10.2	+ 0.0	.01	558
0.215	10.4	+ 0.3	.09	585
0.210	10.2	+ 0.1	.01	367
0.210	10.2	+ 0.1	.01	555
0.210	10.2	+ 0.1	.01	555
0.210	10.2	+ 0.1	.01	549
0.210	10.2	+ 0.1	.01	565
0.210	10.2	+ 0.1	.01	557
0.210	10.2	+ 0.1	.01	615
0.210	10.2	+ 0.1	.01	610
0.208	10.1	- 0.1	.01	569
0.210	10.2	+ 0.1	.01	568
0.205	9.9	- 0.1	.01	750
0.210	10.2	+ 0.1	.01	765
0.210	10.2	+ 0.1	.01	765
0.210	10.2	+ 0.1	.01	1189
0.210	10.2	+ 0.1	.01	930
$\bar{x} =$ 10.1				$\bar{T} =$ 10'48"

Disolución usada 0.11665 gramos/25 Ml.
 Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.
 Grs. de la muestra/determinación 0.001866 Grs. = 10.2×10^{-6} moles
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro

RESULTADOS PRIMERA REACCION

$$\bar{x} = 10.1 \times 10^{-6}$$

$$= .015 \times 10^{-12} = .12 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = .12 \times 10^{-6} \times 100 = 1.18\%$$

$$10.1 \times 10^{-6}$$

30	0.205	9.9	- 0.1	.01	980
60	0.215	10.4	- 0.1	.01	495
135	0.205	9.9	+ 0.4	.16	555
135	0.210	10.2	- 0.1	.01	184
135	0.205	9.9	+ 0.3	.09	300
121	0.205	9.9	- 0.1	.01	615
180	0.205	9.9	- 0.1	.01	549
165	0.208	10.1	- 0.1	.01	555
159	0.210	10.2	+ 0.1	.01	1165
180	0.210	10.2	+ 0.3	.09	495
175	0.208	10.1	+ 0.3	.09	615
175	0.208	10.1	+ 0.1	.01	570
200	0.205	9.9	+ 0.1	.01	1535
195	0.205	9.9	- 0.1	.01	1225
180	0.205	9.9	- 0.1	.01	1213
195	0.205	9.9	- 0.1	.01	732
240	0.200	9.7	- 0.3	.09	630
2'36"		$\bar{x} =$ 10.0			$\bar{T} =$ 12'6"

RESULTADOS SEGUNDA REACCION

$$\bar{x} = 10.0$$

$$= .04 \times 10^{-12} = .2 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = .2 \times 10^{-6} \times 100 = 2\%$$

$$10$$

De acuerdo con los datos de las Tablas 27-31 se pueden hacer las siguientes observaciones en cada tipo de compuestos:

1. Gramos de muestra usados por mililitro de la disolución de la sustancia analizada.
2. Cantidad de moles de muestra usadas por determinación.
3. Cantidad promedio de moles totales de hidrógeno consumidos en los casos en que se tienen varios enlaces múltiples y por lo tanto varias reacciones (las que se distinguen invariablemente por su tiempo de reacción), se reportan en estas tablas las sumas de las cantidades promedio de hidrógeno consumido.
4. Moles de hidrógeno consumidos por mol del compuesto lo que interpreta como número de dobles enlaces en la molécula de la sustancia analizada.
5. Número de determinaciones efectuadas.

Los resultados obtenidos se discuten de acuerdo con el tipo de compuestos hidrogenados:

1. Esteroides: Para 5 de los 8 esteroides investigados el número de hidrógeno consumido por mol de compuesto resultó ser igual al número de dobles ligaduras carbono presentes en su molécula.

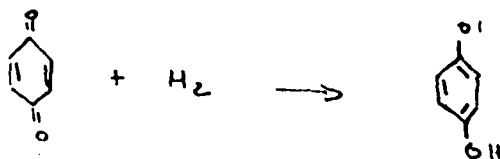
El ergosterol consumió aproximadamente dos moles de hidrógeno por mol del compuesto. Observando la molécula ésta contiene tres dobles ligaduras.

Es probable que el doble enlace entre los carbonos 7 y 8 no haya sido atacado, debido a impedimentos estéricos. Algo similar puede decirse del neosterol (acetato de 5, 16 pregnadien -3 -01 -ona -20), el cual consumió solamente una mol de hidrógeno requiriendo dos para saturar las dobles ligaduras presentes. Sin embargo, ésta es sólo una de las posibles explicaciones ya que los productos no fueron analizados.

La molécula de la berberina contiene un doble enlace carbono-carbono y otro carbono-nitrógeno fácilmente saturables. Sin

embargo consumió aproximadamente tres moles de hidrógeno por mol del compuesto. Aventurar una explicación a este hecho experimental, es sumamente arriesgado ya que el producto no se analizó. El consumo extra de hidrógeno se podría deber a cualquier reducción secundaria.

2. Cetonas , insaturados: Si se observan los datos experimentales reportados en la Tabla No. 28, se puede decir que: La p-quinona absorbió aproximadamente un mol de hidrógeno lo cual está de acuerdo con la reacción:

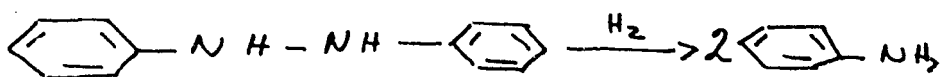
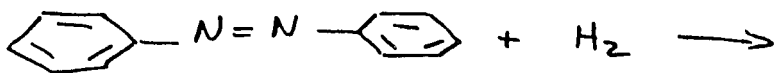


La hidroquinona posee un núcleo aromático sumamente resistente a la hidrogenación y es por eso que sólo es consumida una mol de hidrógeno.

La curcumina y la santonina absorben una mol de hidrógeno cada una; sin embargo las moléculas de ambos contienen dos dobles ligaduras carbono-carbono conjugadas con grupo carbonilo. No se podrán explicar estos hechos mientras no se lleve a cabo el estudio de aislamiento de productos de reacción pero es probable que la doble ligadura más sustituida y por lo tanto la menos accesible de las dos presentes en la santonina sea la que resiste la hidrogenación o bien que reaccionó el grupo carbonilo. La molécula de la B-ionona se encuentran dos dobles ligaduras conjugadas con el grupo carbonilo. Puesto que se absorbe alrededor de una mol de hidrógeno por mol de B-ionona es probable que la adición sea 1,6 o bien sólo el grupo carbonilo sea reducido hasta alcohol.

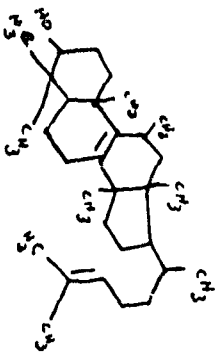
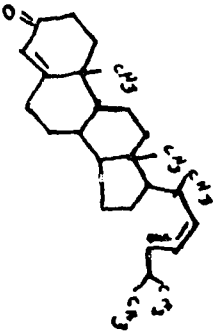
3. Compuestos conteniendo sólo dobles ligaduras carbono-carbono. En los casos investigados todas las dobles ligaduras presentes resultaron hidrogenadas totalmente. (Tabla No. 29). Los compuestos investigados eran hidrocarburos lineales y cíclicos y compuestos misceláneos alcohol alílico y cinconina.

4. Nitro-derivados aromáticos (Tabla No. 30). Solamente se estudiaron dos y no es posible aventurar una explicación sobre las reacciones que se llevaron a cabo debido a que los productos no fueron analizados.
5. Azobenceno: El azobenceno consumió dos moles de hidrógeno por mol de azobenceno (Tabla No. 31). Esto puede explicarse suponiendo que fué reducido a anilina de la siguiente manera:

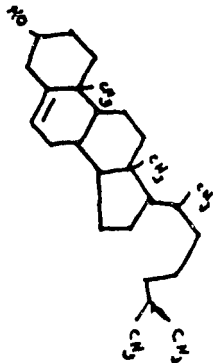
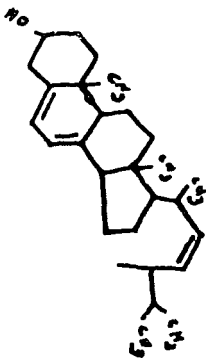


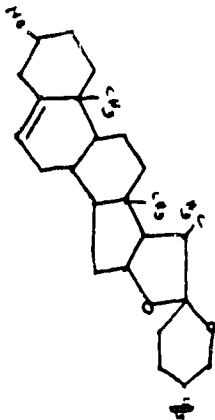
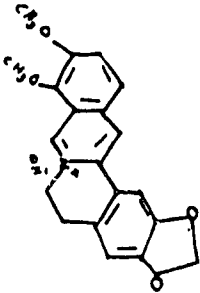
Pensando en esta reacción se suponía que al ser colorido el compuesto inicial e incoloro el final se podría usar éste como un indicador de reducción. Si un grupo carbonilo se redujera más fácilmente por el hidruro de sodio boro que un diazoico al terminar la reducción de un compuesto cetónico o aldehídico comenzará a reaccionar el diazobenceno desapareciendo el color de la mezcla de reacción, sin embargo el catalizador que se usa se está absorbiendo en carbón activado, esta suspensión elimina totalmente la posibilidad de ver cualquier cambio de color.


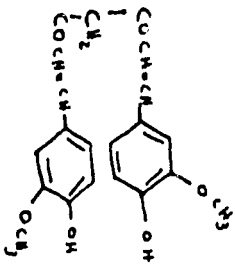
T A B L A N U M . 2 7
 MODIFICACIONES AL METODO GENERAL PARA LA DETERMINACION
 DE ALGUNOS TIPOS DE ESTEROIDES

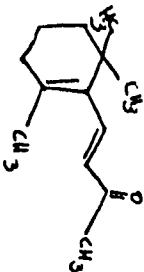
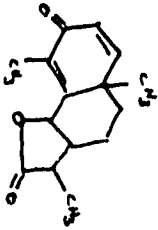
LANOSTEROL	4-22 3-OUA Estigmastadieno	Nombre
		F ó r m u l a
0.04396	0.005000	G. Muestra/Ml.
N-BUTILICO	ETANOL	Disolvente
.3	1 Ml.	Cantidad de H ₂ PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.4	0.4	Ml. de disolvente usados/ determinación
11.2 × 10 ⁻⁶	4.8 × 10 ⁻⁶	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
24.07 × 10 ⁻⁶	10.45 × 10 ⁻⁶	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
2.14	2.17	Moles de H ₂ consumidos/ mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
16	10	No. de determinaciones
0.1 g. de carbón ac- tivado apreciativo. Reacción Lenta	Primera y segunda reacciones rápidas. Tercera reacción muy lenta	OBSERVACIONES

NEOSTEROL	B-SITOSTEROL	Nombre
		Fórmula
0.004765	0.01473	G. Muestra/MI.
ETOH Cloroformo 7:3	ETOH Cloroformo 22:3	Disolvente
.3 Ml	.3 Ml	Cantidad de H ₂ PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.4	0.4	MI. de disolvente usados/ determinación
6.3 × 10 ⁻⁶	13.4 × 10 ⁻⁶	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
6.8 × 10 ⁻⁶	12.7 × 10 ⁻⁶	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
1.08	0.948	Moles de H ₂ consumidos/ mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
15	16	No. de determinaciones
0.1 g. de carbón ac- tivado apreciativo. Reacción: Lenta	0.1 g. de carbón ac- tivado apreciativo. Reacción: Lenta	OBSERVACIONES

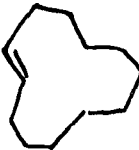
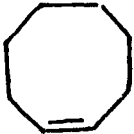
COLESTEROL	ERGOSTEROL	Nombre F ó r m u l a
		
0.10574	0.006585	G. Muestra/Ml.
ETANOL	ALCOHOL ISOPROPILICO	Disolvente
0.15	1 ml.	Cantidad de H ₂ PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.4	0.4	Ml. de disolvente usados/ determinación
5.4×10^{-6}	12.7×10^{-6}	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
6.5×10^{-6}	25.5×10^{-6}	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
1.2	2.042	Moles de H ₂ consumidos/ mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
34	12	No. de determinaciones
Reacción: Lenta	0.1 g. de carbón ac- tivado apreciativo. La reacción al prin- cipio es rápida des- pués es lenta.	OBSERVACIONES

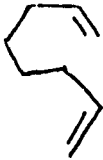

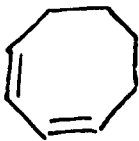
DIOSGENINA	BERBERINA	Nombre
		F ó r m u l a
0.007080	0.009224	G. Muestra/MI.
DIOXANO	ETANOL CLORO-FORMO 22:3	Disolvente
0.15	0.3 ML.	Cantidad de H ₂ PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.4	0.4	MI. de disolvente usados/determinación
13.1 × 10 ⁻⁶	14.3 × 10 ⁻⁶	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
14.6 × 10 ⁻⁶	47.5 × 10 ⁻⁶	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
1.10	3.30	Moles de H ₂ consumidos/mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
36	9	No. de determinaciones
<p>0.1 g. de carbón activado apreciativo. Se usó Ac. Acético y H₂PtCl₆ (conc.) en 3 experimentos. Al principio la reacción es rápida, después lenta.</p>	<p>0.1 g. de carbón activado apreciativo. Reacción: Lenta</p>	OBSERVACIONES

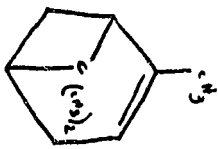
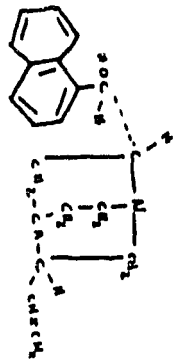
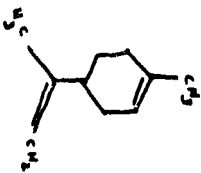
P-QUINONA	CURCUMINA	Nombre F ó r m u l a
		
0.006565	0.005000	G. Muestra/Ml.
ETANOL	Alcohol Isopropílico Cloroformo 7:3	Disolvente
1	0.02 Ml.	Cantidad de H ₂ PtC16 (0.02M) utilizados
0.4	0.4	Ml. de disolvente usados/ determinación
19.2×10^{-6}	5.4×10^{-6}	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
19.0×10^{-6}	5.8×10^{-6}	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
0.989	1.07	Moles de H ₂ consumidos/ mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
10	13	No. de determinaciones
Reacción Rápida	H ₂ PtC16 (conc.) Ac. Acético Asbesto 0.1 g. Reacción: Lenta	OBSERVACIONES

B-IONONA	SANTONINA	Nombre
		Fórmula
0.002410	0.006065	G. Muestra/MI.
ETANOL	DIOXANO	Disolvente
0.1	2 MI.	Cantidad de H ₂ PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.4	0.4	MI. de disolvente usados/determinación
5.18×10^{-6}	9.8×10^{-6}	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
13.8×10^{-6}	10.24×10^{-6}	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
1.33	1.04	Moles de H ₂ consumidos/mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
16	10	No. de determinaciones
0.1 g. de carbón activado apreciativo. Reacción: Lenta	Primera: Rápida después lenta.	OBSERVACIONES

T A B L A N U M . 2 9
MODIFICACIONES AL METODO GENERAL PARA LA DETERMINACION DE ALGUNOS TIPOS DE DOBLES LIGADURAS AISLADAS

CICLODODECENO	CICLOOCTENO	Nombre
		F ó r m u l a
0.005020	0.005870	G. Muestra/MI.
ETANOL	ETANOL	Disolvente
0.6	0.5 ML.	Cantidad de H ₂ PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.4	0.4	MI. de disolvente usados/ determinación
12.1 × 10 ⁻⁶	21.1 × 10 ⁻⁶	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
12.0 × 10 ⁻⁶	21.3 × 10 ⁻⁶	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
0.991	1.01	Moles de H ₂ consumidos/mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
7	9	No. de determinaciones
0.1 g. de carbón activado apreciativo. Reacción: Lenta	0.1 g. de carbón activado apreciativo. Reacción: Rápida	OBSERVACIONES

OCTADIENO 1.7	CICLO OCTADIENO 1.5	CICLO OCTADIENO 1.3	Nombre
			Fórmula
0.005000	0.005004	0.005000	G. Muestra/Ml.
ETANOL	ETANOL	ETANOL	Disolvente
1	0.5	0.5 Ml.	Cantidad de H ₂ PTC16 (0.02M) utilizados
0.4	0.4	0.4	Ml. de disolvente usados/ determinación
18.2×10^{-6}	18.2×10^{-6}	18.2×10^{-6}	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
39.6×10^{-6}	34.5×10^{-6}	36.4×10^{-6}	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
2.06	1.89	2.00	Moles de H ₂ consumidos/ mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
9	9	9	No. de determinaciones
Reacción Rápida	0.1 g. de car- bón activado apreciativo. Reacción: Rápida	0.1 g. de carbón activado apre- ciativo. Primera Reac- ción: Lenta. Se- gunda Reac- ción: Más lenta.	OBSERVACIONES

PINENO	CINCONINA	LIMONENO	Nombre
			F ó r m u l a
0.034057	0.006970	0.0024002	G. Muestra/MI.
ETANOL	Acido Acético	ETANOL.	Disolvente
0.02	1 ML.	0.3	Cantidad de H ₂ PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.2	0.4	0.4	MI. de disolvente usados/determinación
19.9 × 10 ⁻⁶	9.5 × 10 ⁻⁶	11.1 × 10 ⁻⁶	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
18.4 × 10 ⁻⁶	10.0 × 10 ⁻⁶	20.4 × 10 ⁻⁶	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
0.925	1.05	1.836	Moles de H ₂ consumidos/mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
31	7	9	No. de determinaciones
H ₂ PtCl ₆ (Conc.) Reacción: Lenta	Acido Acético Reacción: Lenta	0.1 g. de carbón activado apreciativo. La reacción es rápida al principio, después es lenta.	OBSERVACIONES

(Continuación)

TABLA N.º 29


METIL 3 BUTENO 1	ALCOHOL ATILICO	CICLO DODECATRIENO 1.5.9.	Nombre
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$		Fórmula
0.008845	0.007645	0.005000	G. Muestra/MI.
ETANOL	ETANOL	ETANOL	Disolvente
0.5	0.5	1 MI.	Cantidad de H ₂ /PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.4	0.4	0.4	MI. de disolvente usados/ determinación
5.0×10^{-6}	5.2×10^{-6}	12.3×10^{-6}	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
6.6×10^{-6}	6.1×10^{-6}	36.8×10^{-6}	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
1.30	1.10	2.99	Moles de H ₂ consumidos/ mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
10	12	9	No. de determinaciones
0.1 g. de car- bón activado apreciativo. Reacción: Rápida	0.1 g. de car- bón activado apreciativo. Reacción: Rápida	0.1 g. de carbón activado apreciativo. Primera y segunda reacción, rápidas. Tercera muy lenta.	OBSERVACIONES

TABLA N.º 30
 MODIFICACIONES AL METODO GENERAL PARA LA DETERMINACION
 DE ALGUNOS NITRO-COMPUESTOS

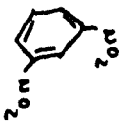
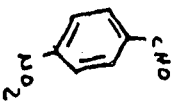
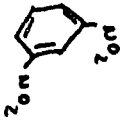
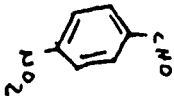
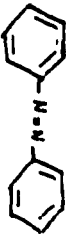
M- DINITRO BENCENO	P- NITRO BEN- ZAL DEHIDO	Nombre
		F ó r m u l a
0.007227	0.005000	G. Muestra/Ml.
DIOXANO	ETANOL	Disolvente
1	0.02 Ml.	Cantidad de H ₂ PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.4	0.4	Ml. de disolvente usados/ determinación
15.1×10^{-6}	13.2×10^{-6}	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
14.8×10^{-6}	40.7×10^{-6}	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
1.10	3.08	Moles de H ₂ consumidos/ mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
11	7	No. de determinaciones
Reacción: Lenta	H ₂ PtCl ₆ (conc.) Reacción: Rápida	OBSERVACIONES

TABLA N.º 30
 MODIFICACIONES AL METODO GENERAL PARA LA DETERMINACION
 DE ALGUNOS NITRO-COMPUUESTOS

M- DINITRO BENCENO	P- NITRO BEN- ZAL DEHIDO	Nombre
		F ó r m u l a
0.007227	0.005000	G. Muestra/MI.
DIOXANO	ETANOL.	Disolvente
1	0.02 MI.	Cantidad de H ₂ PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.4	0.4	MI. de disolvente usados/ determinación
15.1 × 10 ⁻⁶	13.2 × 10 ⁻⁶	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
14.8 × 10 ⁻⁶	40.7 × 10 ⁻⁶	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
1.10	3.08	Moles de H ₂ consumidos/ mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
11	7	No. de determinaciones
Reacción: Lenta	H ₂ PtCl ₆ (conc.) Reacción: Rápida	OBSERVACIONES

AZOBENCENO	Nombre
	<p style="text-align: center;">F ó r m u l a</p>
0.004666	G. Muestra/Ml.
ETANOL	Disolvente
0.15	Cantidad de H ₂ PtCl ₆ (0.02M) utilizados
0.4	Ml. de disolvente usados/ determinación
10.2×10^{-6}	Cantidad moles de muestra usados/Deter.
20.4×10^{-6}	Cantidad de moles totales de H ₂ consumidos
2.00	Moles de H ₂ consumidos/mol. del compuesto (No. dobles enlaces)
17	No. de determinaciones
<p>H₂PtCl₆ (conc.). Se usó fibra de asbesto en lugar de carbón activado como soporte. La posibilidad de usar esta substancia como indicador resultó negativo.</p>	OBSERVACIONES

Para tener una idea de la precisión del método los datos se sujetaron a un estudio estadístico que consistió en obtener:

- a) Valores medios aritméticos.
- b) Desviación estandar.
- c) Discrepancia.
- d) Coeficiente de variación.

Con objeto de fijar las ideas se definen los términos mencionados:

- a) La media aritmética o promedio de una serie de datos se obtiene efectuando la suma de todos los valores y dividiéndolos entre el número de datos.

El valor proporciona sólo una información aproximada de cuál es el valor central a que tienden los datos individuales en una serie de experimentos.

- b) Desviación estandar se define por la expresión:

$$S = \frac{\sum x^2}{N} \text{ en donde:}$$

S = representa la desviación estandar.

x = representa cada uno de los valores o datos.

N = el número de datos que se dispone.

La información que proporciona la desviación estandar se refiere a que tan dispersos se encuentran los valores estudiados de tal manera que el 99.7% de los valores se dice que se encuentran entre $\bar{x} - 3S$, el 95.45% entre $\bar{x} - 2S$ y el 66.27% entre $\bar{x} - S$.

- c) Discrepancia: Es el término para referirnos a x^2

d) Coeficiente de varianza se expresa generalmente como un porcentaje de modo que:

$$V = \frac{S}{X} \times 100 \text{ en que}$$

S = representa la desviación estandar.

x = el valor promedio.

El coeficiente de varianza proporciona una comparación entre la desviación poco apreciable de los valores individuales de aquel valor promedio a una precisión más apreciable del método analítico.

Los datos de valores promedios, desviaciones estandar, discrepancias y coeficiente de varianza para la cantidad de hidrógeno consumido por un mol de muestra y para tiempos de reacción promedio se reportan en las tablas 32-35 de tal manera que se llegó a las conclusiones estadísticas siguientes:

Los valores de varianza están comprendidos entre 0.1 y 2.62% en el 50% de los casos, entre 4.3 y 5.78 en el 12% de los casos, 6.35 a 7.5 en el 12%, de 8.84 a 11.09 en el 12% de los casos y el resto en valores de 17.7 a 33.3.

Los valores más elevados en particular aquellos entre 17.7, 25 y 33.3% se tienen la certeza de deberse a impureza de la muestra. Los demás dan una mejor idea de la precisión del método.

Al estudiar el coeficiente de varianza según los tipos de compuestos se puede observar:

Esteroides (Tabla No. 32) los valores fluctúan entre 0.1 y 7.4, considerando como excepción el valor de 17.7 en que se tiene certeza de impureza.

El 33% de los valores son menos de 1.0; el 33% entre 1.35% y 1.63% así que la mayor parte de los casos proporciona una precisión en el método muy aceptable.

En los compuestos carbonílicos insaturados los valores de coeficiente de varianza se encuentran entre 1.32 y 1.98. El caso de la B-ionona (Tabla No. 33) en que se reporta un valor de 33.3 se explica otra vez por impureza de la muestra.

Para el caso de los alquenos (Tabla No. 34) en que este dato varía entre los valores 0.70 a 1.80 en un 76% de los casos. Es extraño observar los valores relativamente elevados del Ciclooctadieno. El caso del amileno con un coeficiente de varianza de 25% es uno de aquellos en que se tiene certeza de haber utilizado una muestra impura.

En los nitro-compuestos y el azobenceno (Tabla No. 35) se puede observar que los valores fluctúan entre 1.18 y 2.13%. La muestra de m-dinitrobenceno es también impura.

En todos los tipos de compuestos se observan valores de desviación estandar muy pequeños, lo cual se interpreta como que la reproductibilidad del método es magnífica.

T A B L A N U M . 3 2

E S T E R O I D E S

Nombre	Moles de muestra utiliz. por determinación (x 10 ⁻⁶)	\bar{x} (x 10 ⁻⁶)	s (x 10 ⁻⁶)	$V =$ (x 10 ⁻¹²)	C. V. %	T. R.	I N	T. R. ₂
4-22 Stigmas- tadieno-3 Ona	4.8	5.2 5.25	.36 .56	.136 .29	.629 .100	4'8"	3'12"	9'42"
Lanosterol	11.2	12.02 12.05	1.84 .525	3.41 2.79	1.53 4.3	7'54"	1'50"	9'10"
B- Sitosterol	13.4	12.7	.74	.55	7.4	15'30"		
Acetato de 5- 16-Pregnadien - 3-OL-ONA-20 - "Neosterol"	6.3	6.83	1.1	1.23	1.63	10'24"		

T A B L A N U M . 3 2

E S T E R O I D E S

(Continuación)

Nombre	Moles de muestra utiliz. por determinación (x 10 ⁻⁶)	\bar{x} (x 10 ⁻⁶)	s (x 10 ⁻⁶)	V (x 10 ⁻¹²)	C. V. %	T. R.	I N	T. R. ₂
Ergosterol	12.7	12.6	.56	.32	.44	3'29"	2'10"	6'36"
		12.9	.24	.058	.186			
Colesterol	5.4	6.9	.98	.97	1.48	3'54"		
Berberina	14.3	15.4	2.11	4.58	1.37	11'30"	9'50"	TR ₂ 14'36"
		17.5	8.5	64.9	4.85			
		14.1	.56	.33	3.83			
Diosgenina	13.1	14.65	2.6	6.9	17.7	4'25"		

T A B L A N U M . 3 3
C E T O N A S , B - I N S A T U R A D O S

Nombre	Moles de muestra utiliz. por determinación (x 10 ⁻⁶)	\bar{x} (x 10 ⁻⁶)	\bar{m} (x 10 ⁻⁶)	$V_{\bar{m}}$ (x 10 ⁻¹²)	C. V.	T. R.	I N	T. R.
Curcumina	5.4	5.8	.11	.014	1.89	8'30"		
P-Quinona	19.2	19.0	1.1	1.22	5.78	10'30"		
Santonina	9.8	10.2	1.36	1.7	1.32	12'54"		
B-Ionona	5.1	6.93 6.94	2.3 2.3	5.4 5.3	33.3 33.3	9'5"	2'1"	10'6"

T A B L A N U M . 3 4

DOBLES LIGADURAS AISLADAS

Nombre	Moles de muestra utiliz. por determinación	\bar{x} (x 10 ⁻⁶)	s (x10 ⁻⁶)	$V = \frac{s}{\bar{x}}$ (x 10 ⁻¹²)	C. V.	T. R.	I N	T. R.
Cinconina	9.5	10.0	.18	.036	1.80	13'54"		
Pineno	19.9	18.4	3.22	10.4	1.75	12'13"		
Ciclododecatriero 1, 5, 9	12.2	12.4 12.4 12.0	.22 .2 .85	.05 .04 .74	1.77 161 .85	7'4"	1'36"	7'48" IN 1'30" 17'42"
Alcohol Alílico	4.9	6.1	.59	.353	9.8	7'17"		
Arnileno	5.0	6.16	1.54	2.39	25	11'50"		

T A B L A N U M . 3 4

DOBLES LIGADURAS AISLADAS

Nombre	Moles de muestra utiliz. por determinación	\bar{x} ($\times 10^{-6}$)	s ($\times 10^{-6}$)	$V =$ ($\times 10^{-12}$)	C. V.	T. R.	I N	T. R.
Cicloocteno	21.1	21.3	.15	0.025	.70	7'48"		
Ciclododeceno	12.1	12.0	.16	.027	1.33	14"		
Ciclooctadieno 1. 3	18.2	18.2	2.02	4.09	11.9	11'12"	3'48"	25'36"
		18.2	1.61	2.61	8.84			
Ciclooctadieno 1. 5	18.7	17.0	4.47	16.4	2.62	8'54"	1'42"	9'24"
		17.5	0.16	1.17	0.915			
Octadieno 1. 7	18.2	18.8	.21	0.0460	1.11	12'	3'36"	12'24"
		18.8	.25	0.0660	1.32			
Limoneno	11.1	10.2	.17	0.0288	1.66	9'36"	8'	12'24"
		10.2	.16	2.63	1.56			

T A B L A N U M . 3 5
N I T R O - C O M P U E S T O S

Nombre	Moles de Muestra utilizada por determinación (x 10 ⁻⁵)	\bar{x} (x 10 ⁻⁵)	s (x 10 ⁻⁵)	$V =$ (x 10 ⁻¹²)	C.V.	T.R.	I N	T.R.	I N	T.R.
Nitrobenzaldehido	13.2	13.6	.18	.036	1.32	2'54"	1'49"	3'32"	5'37"	8'6"
		13.6	.29	.086	2.13					
		13.5	.25	.064	1.85					
M-Di-Nitrobenzeno	15.1	14.8	.94	.909	6.35	9'42"				

71

A Z O B E N C E N O (E S P E C I A L)

Azobenceno	10.2	10.1	.12	.015	1.18	10'48"	2'36"	12'1"		
		10.0	.2	.014	2.13					

ACEITES Y GRASAS

Como los aceites y grasas comerciales no son sustancias puras sino mezcladas de gliceridos y ácidos grasos libres ya no es posible determinar el número de dobles ligaduras por mol del compuesto. De acuerdo con los resultados obtenidos es posible calcular el índice de yodo a partir del hidrógeno multiplicando este último por el factor:

$$\frac{\text{Peso Molecular yodo}}{\text{Peso Molecular Hidrógeno}} = \frac{127 \times 2}{127} = 127$$

Esto implica que la cantidad total de moles de hidrógeno absorbidos por muestra es igual a la de moles de yodo que la muestra absorbiera durante la determinación del índice de yodo.

Las lecturas individuales en cada aceite o grasa analizadas se reportan en las Tablas Nos. 36 y 43.

Con estos datos se calculan los gramos de hidrógeno consumidos por 100 gramos de muestra en promedio que equivale a un análogo al índice de yodo que puede considerarse como índice de hidrógeno (Tabla No. 44).

Con este valor y usando el factor 127 de que se habló anteriormente se llega al índice de yodo indirectamente.

Además a todos los aceites y grasas analizadas por el método Brown se les determinó el índice de yodo por el método de Hanus. Así que los valores indirectos que resultaron del promedio de los valores individuales y los directos del índice de yodo se comparan en la Tabla No. 45 donde se puede ver con toda claridad, observar que el 100% de los casos los valores son idénticos.

En cuanto al estudio estadístico de estos análisis, se reportan en la misma Tabla No. 45, el valor de desviación estandar, tiempo de reacción, coeficiente de varianza de tal manera se observa que los coeficientes de varianza o discrepancia fluctúan entre 1.3 y 9.9%.

Como no necesariamente las muestras son totalmente homogéneas, es fácil explicar los valores de este coeficiente altos en algunos casos.

Las desviaciones estandar son muy pequeñas, es decir, que los valores analíticos son muy poco dispersos, por tanto, la reproductibilidad del método es muy buena.

T A B L A N U M . 3 6

CONDICIONES DE REDUCCION DEL ACEITE DE ALGODON

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor./100 g. M (x 10 ⁻⁶)	g. H ₂ /100 g. M	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.180	0.534	1.068	+ .156	.024336	611
0.180	0.534	1.068	+ .156	.024336	550
0.180	0.534	1.068	+ .156	.024336	918
0.160	0.475	.950	+ .038	.001444	210
0.155	0.455	.910	— .002	.000004	549
0.180	0.534	.950	+ .038	.001444	458
0.190	0.563	1.126	+ .214	.045796	447
0.190	0.563	1.126	+ .214	.045796	495
0.190	0.563	1.126	+ .214	.045796	612
0.190	0.563	1.126	+ .214	.045796	210
0.180	0.534	1.068	+ .158	.024336	570
0.170	0.504	1.008	+ .096	.009216	627
0.170	0.504	1.008	+ .096	.009216	1107
0.130	0.386	.772	— .140	.001960	210
0.155	0.460	.920	— .008	.000064	490
0.155	0.460	.920	— .008	.000064	585
0.170	0.504	1.008	+ .096	.009216	495
0.170	0.504	1.008	+ .096	.009216	569
0.160	0.475	.950	+ .038	.001444	465
0.140	0.415	.830	— .082	.006724	487
0.160	0.475	.950	+ .038	.001444	623
0.150	0.400	.800	+ .112	.012544	733
0.155	0.460	.920	— .008	.000064	1036
0.155	0.460	.920	— .008	.000064	1267
0.140	0.475	.950	+ .038	.001444	1267
0.155	0.460	.920	— .008	.000064	1216
0.155	0.460	.920	— .008	.000064	428
0.160	0.475	.950	+ .038	.001444	457

T A B L A N U M. 3 6

(Continuación)

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor/100 g. M (x 10 ⁻⁶)	g. H ₂ /100 g. M	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.180	0.534	1.068	+ .156	.024336	603
0.190	0.563	1.126	+ .214	.045796	483
0.190	0.563	1.126	+ .214	.045796	613
0.155	0.460	.920	— .008	.000064	483
		—			—
		× =			=
		.912			10'0"

Disolución usada 0.10480 gramos/25 Ml.

Ml. utilizados/determinación 0.4 Ml.

Grs. de la muestra determinación 0.001676 Gr.

Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.6 × 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS

$$\times = 0.912 \times 10^{-6}$$

$$= .1141 \times 10^{-12} = .0337 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = \frac{0.0337 \times 10^{-6} \times 100}{0.912 \times 10^{-6}} = 3.6\%$$

$$0.912 \times 10^{-6}$$

T A B L A N U M . 3 8

CONDICIONES DE REDUCCION DE LA MANTECA LIRIO

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor/100 g. M (x 10 ⁻⁶)	g. H ₂ /100 g. M (x 10 ⁻⁶)	E x 10 ⁻⁶	E x 10 ⁻¹²	T. R.
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	203
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	195
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	428
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	437
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	375
0.190	0.336	.672	---.049	.002401	735
0.190	0.336	.672	---.049	.002401	515
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	395
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	615
0.150	0.265	.530	---.093	.008649	915
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	735
0.160	0.281	.562	---.059	.003481	760
0.180	0.308	.616	---.049	.002401	577
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	428
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	243
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	543
0.190	0.336	.672	---.049	.002401	529
0.180	0.308	.616	---.007	.000049	613
		0.623			= 83"

Disolución usada 0.06970/10 ML.
 Ml. utilizados/determinación 0.4 ML.
 Grs. de muestra/determinación 0.002788
 Valoración de la disolución de hidruro de sodio boro 49.2 x 10⁻⁶ moles de H₂/ML.

RESULTADOS

0.623 · 10⁻⁶
 .001375 · 10⁻¹² .0376 · 10⁻⁶
 C.V. .0376 · 10⁻⁶ · 100 6.77

0.623 · 10⁻⁶

T A B L A N U M . 4 0

CONDICIONES DE REDUCCION DEL ACEITE DE
CARTAMO "LIRIO"

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H. Absor./100 g. M (x 10 ⁻⁶)	g. H ₂ /100 g. M	E x 10 ⁻⁶	E ₂ x 10 ⁻¹²	T. R.
0.270	0.714	1.428	+ .188	0.040344	675
0.240	0.636	1.272	+ .030	0.000900	756
0.270	0.714	1.428	+ .188	0.040344	916
0.230	0.608	1.216	--- .024	0.00676	736
0.240	0.636	1.272	+ .030	0.000900	623
0.240	0.636	1.272	+ .030	0.000900	555
0.245	0.649	1.298	+ .058	0.009992	930
0.240	0.636	1.272	+ .030	0.000900	550
0.240	0.636	1.272	+ .030	0.000900	611
0.240	0.636	1.272	+ .030	0.000900	912
0.245	0.649	1.298	+ .058	0.009992	1092
0.240	0.644	1.288	+ .048	0.002304	731
0.245	0.636	1.272	--- .030	0.000900	906
0.245	0.582	1.164	--- .024	0.00676	552
0.240	0.582	1.164	--- .024	0.00676	511
0.220	0.608	1.216	.024	0.00676	552
0.220	0.608	1.216	.024	0.00676	939
0.230	0.582	1.164	.024	0.00676	1093

T A B L A N U M . 4 0

(Continuación)

MI. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor/100 g. M (x 10 ⁻⁶)	g. H ₂ /100 g. M	E x 10 ⁻⁶	E ₂ x 10 ⁻¹²	T. R.
0.230	0.582	1.164	— .024	0.00676	721
0.220	0.582	1.164	— .024	0.00676	728
0.220	0.582	1.164	— .024	0.00676	1082
0.220	0.582	1.164	— .024	0.00676	614
0.220	0.582	1.164	— .024	0.00676	756
0.220	0.582	1.164	— .024	0.00676	927
		— x = 1.240			— T = 12'48"

Disolución usada

0.11690 gramos/25 Ml.

Ml. utilizados/determinación

0.4 Ml.

Grs. de la muestra/determinación

0.001870

Valoración de la disolución de
hidruro de sodio boro

49.6 × 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS

$$x = 1.240 \times 10^{-6}$$

$$= .0012711 \times 10^{-12} = 0.356 \times 10^{-6}$$

$$C.V. = 0.356 \times 10^{-6} \times 100 = 2.8\%$$

$$1.240 \times 10^{-6}$$

T A B L A N U M . 4 1

CONDICIONES DE REDUCCION DEL ACEITE DE AJONJOLI

Ml. de Sol. de NaBH ₄	Moles de H ₂ Absor./100 g. M (x 10 ⁻⁶)	g. H ₂ /100 g. M	E x 10 ⁶	E ₂ x 10 ⁻¹²	T. R.
0.200	0.372	.744	--- .163	.026469	573
0.250	0.465	.930	+ .029	.000841	621
0.340	0.630	1.200	+ .222	.049284	564
0.330	0.621	1.242	+ .341	.116281	601
0.230	0.328	.956	+ .055	.003025	615
0.200	0.372	.744	--- .163	.026469	555
0.260	0.482	.964	--- .063	.003025	555
0.240	0.442	.884	--- .023	.000529	507
0.250	0.465	.930	--- .029	.000841	552
0.220	0.435	.818	--- .083	.006889	555
0.200	0.372	.744	--- .163	.026469	615
0.200	0.372	.744	--- .163	.026469	710
0.240	0.442	.884	--- .023	.000529	1092
0.240	0.442	.884	--- .023	.000529	1155
0.240	0.442	.884	--- .023	.000529	1081
0.240	0.442	.884	--- .023	.000529	735
0.240	0.442	.884	--- .023	.000529	1215
0.245	0.455	.910	+ .009	.00081	1170
0.245	0.455	.910	+ .009	.00081	1165
0.240	0.442	.884	--- .023	.000529	1155
x =					T =
0.901					13'5"

Disolución usada

0.16200 gramos/25 Ml.

Ml. utilizados/determinación

0.4 Ml.

Grs. de la muestra, determinación

0.002590 Gr.

Valoración de la disolución de

hidruro de sodio boro

48.2 x 10⁻⁶ moles de H₂/Ml.

RESULTADOS

0.901 x 10⁻⁶

15.343 x 10⁻¹² 0.0123 x 10⁻⁶

C.V. .0123 x 10⁻⁶ x 100 1.3%

0.901 x 10⁻⁶

T A B L A N U M . 44

MODIFICACIONES AL METODO GENERAL PARA LA DETERMINACION DE ALGUNOS ACEITES

Nombre del Aceite	G. Muestra/MI.	Disolvente	Cantidad de H_2PtCl_6 (0.02 M) utilizados	Ml. de Disolución consumidos	Indice de Yodo	Moles de H_2 100 g. m.	G. H_2 /100 g. m.	G. H_2 x 127	No. de Determinaciones	OBSERVACIONES
Aceite de Cártamo	0.004670	Etanol- Cloroformo	1 ML.	0.4	149	0.587	1.174	149	23	0.1 gr. de carbón activado apreciativo Reacciones: al principio lento, después rápido.
Aceite de Lirio		20:5								
Aceite de Ajonjolí	0.006480	Etanol-	0.1	0.4	112	0.440	0.880	112	20	0.1 gr. de carbón activado apreciativo Reacción: Lenta
Aceite de Algodón	0.004190	Etanol- Cloroformo	0.5	0.4	117	0.460	0.920	116.5	32	0.1 gr. de carbón activado apreciativo Reacción: Lenta
Aceite de Ricino	0.008967	Etanol	0.5	0.4	87	0.338	0.676	85.4	7	0.1 gr. de carbón activado apreciativo Reacción: Lenta

Nombre del Aceite	G. Muestra/MI.	Disolvente	Cantidad de H_2 PCl_5 (0.02 M) utilizados	MI. de Disolución consumidos	Índice de Yodo	Moles de H_2 100 g. m.	G. H_2 /100 g. m.	G. H_2 x 127	No. de Determinaciones	OBSERVACIONES
Manteca Lirio	0.006970	Eter de Petróleo Etanol 1:9	0.1	0.4	76.05	0.299	0.598	76.8	19	0.1 gr. de carbón activado apreciativo. Reacción al principio rápida, después lenta.
Manteca de Puerco	0.005475	Clorofor-mo-Etanol 3:7	01	0.4	74.4	0.292	0.584	74	10	0.1 gr. de carbón activado apreciativo. Reacción al principio es rápida, después lenta
Mantequilla Gloria	0.010015	Eter de Petróleo Etanol 1:9	0.1	0.4	81.4	0.320	0.640	81.2	13	0.1 gr. de carbón activado apreciativo. Reacción: Lenta
Aceite de Cártamo Capullo "ACCO"	0.005210	Etanol	0.1	0.4	131.5	0.517	1.034	131.5	8	0.1 gr. de carbón activado apreciativo. Reacción al principio lenta, después más lenta.

T A B L A N U M . 4 5

COMPARACION DEL METODO DEL INDICE DE YODO Y DEL INDICE DEL HIDROGENO DE BROWN DETERMINANDO SEGUN EL METODO DE HANUS

Nombre del Aceite	Indice de Yodo	Moles de $H_2/100$ Gr. M.	Gr. $H_2/100$ de Muestra	Gr. $H_2 \times 127$	$\frac{-}{x (x 10^e)}$	$= (x 10^e)$	C. V. %	T. R.
Aceite de Algodón	117	0.460	0.920	116.5	0.912	0.337	3.6	10'
Aceite de Cártamo ACCO	131.5	0.517	1.034	131.5	1.121	0.069	6.1	12' 12"
Aceite de Ricino	87.0	0.338	0.676	85.8	0.672 0.669	0.011 0.0118	1.6 1.6	9' 30" 8' 29"
Aceite de Cártamo Lirio	149	0.587	1.174	149	1.240	0.356	2.8	12' 48"
Aceite de Ajonjolí	112.	0.440	0.880	112	0.906	.0123	1.3	13' 5"
Manteca de Puerco	74.4	0.292	0.584	74	0.514	.094	1.8	10' 53"
Manteca Lirio	76.05	0.299	0.598	76.8	0.623	0.0376	6.0	8' 31"
Mantequilla Gloria	81.4	0.320	0.640	81.2	0.524	.0521	9.9	13' 12"

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1. El método de hidrogenación de Brown fué ampliado en este trabajo para aplicarlo a cantidades de muestras de 5 a 50 mgs.
2. Con este método fué posible determinar rápida y exactamente el número total de dobles enlaces carbono-carbono presentes en mono y poli-oleinas alifáticas, alicíclicas y en algunas moléculas insaturadas complejas tales como la cinconina, alcoholes alifáticos, alcohol alílico, esteroides, lanosterol, -sitosterol, colesterol y diosgenina (Tabla No. 27). Entre los alcoholes esteroides insaturados investigados sólo el ergosterol no se logró hidrogenar completamente, absorbiendo dos moles de hidrógeno por mol del compuesto, el cual contiene tres dobles ligaduras.
3. La aplicación del método a la determinación del número total de dobles enlaces carbono-carbono en cetonas , -insaturados produjo resultados satisfactorios solamente en el caso de la 4, 22, estigmastadieno -3-ona (Tabla No. 27), en todos los demás casos ensayados la hidrogenación fué parcial (Tabla No. 28).
4. La hidrogenación de nitro derivados aromáticos no permitió reducir totalmente los grupos nitro presentes por molécula; los resultados obtenidos no dan una información para poder encontrar hasta qué punto se sigue la reducción.
5. La reducción del azobenceno implica el consumo de dos moles de hidrógeno por mol del compuesto. La posibilidad de utilizar este compuesto, como indicador de reducción fué descartada.
6. Los resultados al hidrogenar lípidos son comparables con los índices de yodo obtenidos por el método de Hanus pero el método de Brown resultó más sencillo, exacto y económico, fué posible obtener el valor del índice de yodo multiplicando el hidrógeno por una constante numérica.
7. La excesiva variabilidad de los tiempos de reacción indica que no es posible identificar la función que se hidrogena por el tiempo de reacción.

B I B L I O G R A F I A

- (1) L. Fieser. M. Fieser; "Química Orgánica"; Primera Edición Atlante, S. A.; México, D. F.; pp. 61; (1948).
- (2) E. E. Royal; "Advanced Organic Chemistry"; Prentice-Hall; New York; pp. (154).
- (3) A. Paleni; "The Selective Hydrogenation of Olive Oil with a Copper-Nickel-Kieselguhr Catalyst"; *Chemica e Industria (Italy)*; 24; 3-5 (1942); citado por C. A. 37, 544-5, (1943).
- (4) R. Escourrov, P. Savary; "Selective Hydrogenation of Olive Oil and its Fatty Acids under Reduced Pressure"; *Bull. Soc. Chem.*; 7, 180-4 (1940); citado por C. A. 34, 4292-6 (1940).
- (5) F. E. Frey, "Catalytic Hydrogenation of Materials such as Olefins" (A Phillips Petroleum Co) *U. S.* 2, 303, 075, Nov. 24 (1943); citado por C. A. 37, 2386-9 (1943).
- (6) A. Paleni; "Course of Hydrogenation of Olive Oil"; *Fette u. Seifen*; 48, 676, (1941), citado por C. A. 37, 5607-2, (1943).
- (7) B. N. Tyutyunnikov, I. I. Novitskaya; "Hydrogenation of Fats at Low Temperatures"; *T. Khar'kov Politerkh Inst. im V. I. Lenina Ser-Khim-Tekhnol*; 13, No. 4, 97-104 (1957) citado por C. A. 53, 23001-i, (1959).
- (8) B. N. Tyutyunnikov G. I. Kolesnikov; Production Characteristics of the Activity of Hydrogenation Catalysts; *Trudy Khar'kov Politerkh. Inst.* 13, 111-13 (1957) citado por C. A. 54, 15963-a (1960).
- (9) M. K. Yakubov; "Hydrogenation of Oils at Low Temperatures"; *Sobornik Statei o Rabot Ukrain Nauch-Issledovatel Inst. Maslozhir. Prom.* 2; 58-61, (1956-7) (Pub. 1958) citado por C. A. 54, 25896-c, (1960).

- (10) K. Maebashi; "Selective Hydrogenation of Fatty Oils and Catalysts. I. Hydrogenation with K. W. - Type and Adkins Catalysts"; (Asah, Electrochem. Ind., Lt., Tokyo); Yukagaku 11, 60-4, (1962) citado por C. A. 57, 13903-de (1962).
- (11) V. Voorees y R. Adams; "The Use of the Oxides of Platinum for the Catalytic Reduction of Organic Compounds"; J. Am. Chem. Soc.; 44; 1397. (1922).
- (12) W. H. Carothers y R. Adams; "Platinum Oxide as a Catalyst in the Reduction of Organic Compounds II. Reduction of Aldehydes. Activation of the Catalyst by the Salts of Certain Metals"; J. Am. Chem. Soc. 45; 1071, (1923).
- (13) R. Adams y R. L. Shriner; "Platinum Oxide as a Catalyst in the Reduction of Organic Compounds. III Preparation and Properties of the Oxide of Platinum Obtained by the Fusion of Chloroplatinic Acid with Sodium Nitrate"; J. Am. Chem. Soc.; 45, 2171. (1923).
- (14) H. I. Schlesinger; H. C. Brown; A. E. Finhold; "The Preparation of Sodium Borohydride by the High Temperature Reaction of Sodium Hydride with Borate Esters"; J. Am. Chem. Soc.; 75; 205. (1949).
- (15) S. W. Chaikin; W. G. Brown; "Reduction of Aldehydes, Ketones and Acid Chlorides by Sodium Borohydride"; J. Am. Chem. Soc. 71; 122-125, (1949).
- (16) H. I. Schlesinger y H. C. Brown; A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, R. Heekstra, E. K. Hyde; "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen"; J. Am. Chem. Soc.; 75; 215, (1953).
- (17) C. Brown y A. Brown; "Reaction of Sodium Borohydride with Platinum Metal Salts in the Presence of Decolorizing Carbon-a Supported Platinum Catalyst of Markedly Enhanced Activity for Hydrogenations"; J. Am. Chem. Soc.; 84, 2827; (1962).
- (18) T. Neilson, H. C. S. Wood y A. G. Wylie; "Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Sodium Borohydride Catalyst by Palladized Carbon"; J. Am. Chem. Soc.; 372, (1962).

- (19) T. Neilson, H. C. S. Wood, A. G. W. Hyde; "Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Sodium Borohydride Catalyst by Palladized Carbon"; *J. Am. Chem. Soc.*; 56, 15391, (1962).
- (20) C. Brown, K. Sivasankaran; "Hydrogenation of Nitro Aromatics in the presence of the New Platinum Metal and Carbon Supported Platinum Metal Catalysts"; *J. Am. Chem. Soc.*; 84, 2827, (1962).
- (21) A. Polgar, J. L. Jungnickel; "Organic Analysis"; Interscience, N. Y., pp. 203, (1956).
- (22) B. Budesinsky; "Universal Apparatus for the Semimicrodetermination of Active Hydrogen and for Quantitative Hydrogenation"; *Chem. Listy*; 53, 997, (1948), citado por C. A. 53, 20933-h, (1959).
- (23) H. D. Dubois y D. A. Skoog; "Reduction and Determination of Arsenates in the Presence of Catalysts, Especially Rhenium"; *Anal. Chem.*, 20, 624, (1948), citado por C. A. 42, 6701-h, (1948).
- (24) T. S. Lee, J. M. Kolthoff y M. A. Maris; "Dent. of Unsatn. of Synthetic and Natural Rubbers by Means of I Monochloride"; *J. Polymer Soc.*; 3, 66 (1948), citado por C. A. 42, 438 (1948).
- (25) A. A. Petrov; "Advances in the Field of Dine Ethers and their Halogen Derivates"; *Zhur Obekchis Khim*, 23; 1896, (1953) citado por C. A. 47; 2122-d (1963).
- (26) B. Hübl; *J. Soc. Chem. Ind.* 3; 641, (1884).
- (27) J. J. Wijs; "Zur Jod-Additionsmethode"; *Chem. Ber*; 31; 750 (1898).
- (28) J. Hanua, *Z. Untersuch; Nahr. u. Genuss m.* 4; 913 (1901).
- (29) J. O. Ralls "A Micro Method for the Determination of Iodine Numbers"; *J. Am. Chem. Soc.* 56, 121, (1934).
- (30) G. A. Vasiliev; "Pyrolysis of Rosin Oils in the Presence of $AlCl_3$ "; *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* 17; 923 (1947) citado por C. A. 42; 2499-c, (1948).

- (31) J. C. Morrell y G. Egloff; "Dehydrating Petroleum Oils"; *Ind. Eng. Chem.* 17; 1259 (1925) citado por C. A. 20; 108 (1926).
- (32) J. Grant; "Quantitative Organic Microanalysis"; The Blakiston Co., London pp. 215, (1951).
- (33) F. C. Paek, R. N. Plant; "Improved Apparatus and Methods for Quantitative Hydrogenation"; *J. Am. Oil Chemist Assoc.* 30; 461, (1953), citado por C. A. 48; 1029-c, (1964).
- (34) Y. Naves; "Volatile Plant Substances (XXXV) Linalol Oxide or Epoxylinolod"; *Helv. Chem. Acta* 29, 40, 1450-4; (1946)
- (35) H. Flascka y M. Hoehenegger; "Determination of Double Bonds in Organic Substances"; *Mikrochim. Act*; 586 (1957); citado por C. A. 52; 233-g (1958).
- (36) J. W. Miller y D. D. De Ford; Semimicro Hydrogenation with Electrically Generated Hydrogen"; *Anal. Chem.* 30; 295, (1958), citado por C. A. 52, 6859-i (1958).
- (37) W. Seaman "Titrimetric Determination of Unsaturation by Catalytic Hydrogenation"; *Anal. Chem.* 30; 1840, (1958).
- (38) R. Willstatter y E. Waldschmidt-Leitz; "Hydrogenation of Aromatic Compounds with the Aid of Pt (IV) Dependence of the Catalytic Hydrogenation on the Presence of O"; *Chem. Ber.* 54, 113, (1921), citado por C. A. 15; 2077; (1921).
- (39) V. Voorhees y R. Adams; "The Use of the Oxides of Platinum for the Catalytic Reduction of Organic Compounds"; *J. Am. Chem. Soc.* 44; 1937, (1922).
- (40) W. J. C. Kok, H. I. Waterman y H. A. Von Westen; "H. Value as a Means for Measuring Unsatn". *J. Am. Soc. Chem. Ind.*; 55, 225 (1936) citado por C. A. 30; 7929-9 (1936).
- (41) F. A. Vandenheuevel; "Platinum Oxide on Silicie Acid Stable, Active Hydrogenation Catalyst"; *Anal. Chem.*; 28, 362, (1956).
- (42) N. D. Cheronis; "Micro and Semimicro Methods"; Interscience, N. Y., 239, (1954).

- (43) H. C. Brown y C. A. Brown; "New Highly Active Metal Catalyst for the Hydrolysis of Borohydride"; J. Am. Chem. Soc. 84; 1943, (1962).
- (44) H. C. Brown y C. A. Brown; "A Simple Preparation of Highly Active Platinum Metal Catalysts for Catalytic Hydrogenation"; J. Am. Chem. Soc. 84; 1494, (1962).
- (45) H. C. Brown y A. C. Brown; "A New Convenient Technique for the Hydrogenation of Unsaturated Compounds"; J. Am. Chem. Soc. 84; 1495, (1962).
- (46) H. C. Brown y C. A. Brown; "Hydrogenation of Nitroaromatics in the Presence of New Platinum Metal and Carbon-Supported Platinum Metal Catalysts"; J. Am. Chem. Soc. 84; 2828, (1962).
- (47) H. C. Brown y C. A. Brown; "A Simple Automatic Procedure for Catalytic Hydrogenations in Glass Apparatus at Atmospheric Pressure"; J. Am. Chem. Soc.; 84; 2829, (1962).
- (48) H. C. Brown y C. A. Brown; "A Rapid, Precise Procedure for the Quantitative Determination of Unsaturation in Organic Compounds via Hydrogenation"; J. Am. Chem. Soc.; 85, 214, (1963).