



403 161

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROEDIMIENTO, CON SU DISPOSITIVO REALIZADOR, PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DE ALCOHOL DE LIQUIDOS", a favor de la firma alemana C. SCHLIESSMAN KELLEREI-CHEMIE K.G., y DON HANS REBELEIN, de nacionalidad alemana, respectivamente domiciliados en, "Auwiesenstrasse 2", 717 SCHWABISCH HALL, y "Zeppelinstrasse 33", 87 WURZBURG; República Federal Alemana.

Int. Cl.: G 01 N // C 12 G

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a un procedimiento para la determinación cuantitativa del contenido de alcohol en líquidos acuosos, en el que el alcohol de una cantidad determinada del líquido a analizar es hecho pasar mediante destilación a un

7. colector que contiene un determinado exceso de agente oxidante, donde se determina mediante retitulación del agente de oxidación no consumido.

403161



- Hasta ahora, en los métodos oficiales para la determinación del alcohol en líquidos con contenidos de extractos, en especial vinos, el alcohol se destila a partir de una cantidad bastante grande de líquido. La destilación se lleva a cabo de manera lenta, para que no se produzcan pérdidas de alcohol, destilándose, al menos aproximadamente, $2/3$ del líquido. El destilado se recoge cuidadosamente en un picnómetro, se regula la temperatura, se completa hasta la marca, después de lo cual se determina con una balanza de precisión el peso específico del destilado, calculándose a base de éste su contenido de alcohol a base de tablas como ayuda. Si a este particular se destila el alcohol con este método de trabajo bastante oneroso y complicado y el alcohol que se destila es partiendo de una solución acidulada, entonces se comprueba frecuentemente un contenido de alcohol demasiado bajo, puesto que el ácido sulfuroso se destila al mismo tiempo a partir del líquido, falseando el peso específico en el picnómetro.
- 5.
- 10.
- 15.

- Es conocido además el determinar el contenido de alcohol de un destilado por vía química, mediante la oxidación por una solución sulfocrómica. Ahora bien, siempre que el líquido a analizar tenga que ser destilado de la manera complicada antes descrita, no lleva esto inherente ventajas sustanciales.
- 20.

- Por la DOS nº 2.037,920 se conoce un procedimiento para determinar el contenido de alcohol de líquidos acuosos mezclados con alcohol, en el que el alcohol procedente de la destilación de una pequeña cantidad del líquido a analizar es puesto en contacto, a efectos de su oxidación, con una cantidad determinada de una solución titulada de un agente de oxidación mineral existente en exceso, a continuación de lo cual se retitula la cantidad del exceso del agente de oxidación. Como
- 25.
- 30.

403 161²⁵



agente de oxidación se emplea bicromato potásico en una solución sulfúrica o fosfórica.

En este procedimiento es posible contantarse con una menor cantidad del líquido a analizar, con lo que se reduce considerablemente el tiempo para la determinación del contenido de alcohol.

5.

Ahora bien, en el procedimiento conocido se desarrolla la oxidación de manera relativamente lenta, incluso al emplearse bicromato como líquido ácido caliente, por lo que es necesario trabajar en un sistema cerrado en sí, con refrigeración a reflujo, para que no se produzcan pérdidas de alcohol debidas a la lenta oxidación del mismo. Como las vias que conducen el líquido a analizar hasta el colector deben ser relativamente cortas, se precisa para la formación del sistema cerrado, un complicado conjunto de aparatos, que correspondientemente es también bastante caro. El procedimiento no es por ello apropiado para su puesta en práctica en muchos lugares distintos, puesto que el gasto para ello es demasiado alto.

10.

15.

Es conocido también el oxidar el alcohol en una mezcla de bicromato y ácido nítrico. Un método simplificado, seguro y realizable rápidamente, para la determinación cuantitativa del contenido de alcohol, tampoco ha resultado posible no obstante con esta mezcla oxidante.

20.

El invento consiste en que la oxidación del alcohol destilado se efectúa en presencia de una alta concentración de ácido nítrico. El ácido nítrico forma fácilmente ésteres con grupos alcohólicos. La formación de los ésteres tiene lugar ya a temperatura ambiente. Una pequeña cantidad de alcohol en un gran exceso de ácido nítrico, tal como se prepara en el procedimiento conforme al invento, se encuentra por lo tanto prácticamen-

25.

30.

403161



te en forma de éster. Debido a la esterificación del alcohol, los dos átomos de hidrógeno contíguos al hidróxilo alcohólico resultan especialmente móviles. Con ello se acelera fuertemente la oxidación del alcohol con agentes oxidantes en sí conocidos

5. Como mezcla oxidante existente en el colector se emplea preferentemente un cromato disuelto en ácido nítrico. El cromato potásico disuelto en ácido nítrico fuerte se encuentra prácticamente en su totalidad en forma de CrO_3 , al que se pueden fijar los átomos de hidrógeno móviles. La molécula tetravalente de cromo únicamente puede arrastrar los átomos de hidrógeno fijados en la separación de este complejo, pasando al estado trivalente, quedando la molécula de alcohol, que ha sido oxidada, formando acetaldehído. Con la molécula hidratada de acetaldehído se puede agrupar a su vez el CrO_3 . En la ulterior reacción de la oxidación
10. se forma entonces ácido acético y nuevamente cromo trivalente. La evaluación en forma de ecuación de este mecanismo de la reacción hizo suponer que la velocidad a la que el alcohol puede ser oxidado mediante cromato potásico disuelto en ácido nítrico sustancialmente concentrado, depende de potencias más elevadas de los correspondientes reactivos y del ácido nítrico. Esto significa que elevando la concentración del cromato y también la concentración del alcohol en la solución oxidante, se obtiene una fuerte aceleración del proceso de oxidación. A base de estas consideraciones, y empleando ácido nítrico concentrado en lugar del
15. ácido sulfúrico utilizado hasta ahora en la oxidación del cromato, así como elevando las concentraciones, se consigue en efecto obtener condiciones tales que el alcohol es oxidado instantáneamente ya a temperatura ambiente, formando ácido acético. En una forma de realización preferente del invento, la oxidación del
20. alcohol se lleva por lo tanto a cabo sustancialmente a la tempera-
- 25.
- 30.

403 161 25



tura ambiente Para acelerar la formación del éster, el ácido nítrico se encuentra convenientemente en el colector en forma de ácido nítrico de al menos el 20%, aproximadamente, con preferencia de, por lo menos al 40%, aproximadamente.

5. También la concentración del ácido crómico se mantiene en el colector lo más alta posible, si bien por motivos de ahorro es conveniente que la cantidad excesiva de cromato existente en el colector no sobrepase excesivamente la natidad destilada de alcohol que es de esperar del líquido a analizar. Así, por ejemplo, si se analizan bebidas cuya concentración de alcohol es de 0 a 100 g. por litro, entonces se prepara ventajosamente una cantidad de cromato que correspondiera a una cantidad de 120 g. de alcohol por litro del líquido a analizar. El ácido crómico se encuentra generalmente en el colector en una concentración de al menos 0,2, con preferencia de al menos 0,3, aproximadamente, equivalentes oxidantes por litro de líquido.
- 10.
- 15.

En una forma de realización especialmente preferida, según el invento, el ácido crómico no consumido se reduce después de la destilación del alcohol con yoduro potásico, diluyéndose previamente el líquido del colector con tal cantidad de agua, que el ácido nítrico existente no sea capaz de oxidar el yoduro potásico. El yodo precipitado puede entonces ser a su vez titulado con tiosulfato.

- 20.
25. La rápida oxidación del alcohol destilado en el líquido del colector hace posible poder destilar el alcohol muy rápidamente desde la solución a analizar, sin que tenga que conformarse uno con pérdidas de alcohol. Por el contrario ocurre incluso que debido a la rapidez de la oxidación, el alcohol entra solamente durante un breve tiempo en contacto con el aire, de modo que también aquí se excluye una posible fuente de error. Debido a la
- 30.

403 161²⁵



- exactitud del procedimiento según este invento bastan por consiguiendo cantidades muy pequeñas del líquido a analizar, por ejemplo, en los vinos corrientes, cantidades del orden de magnitud de un mililitro, aproximadamente. Esta cantidad de líquido se diluye (de diez a veinte veces) convenientemente antes de la destilación. Esta dilución hace posible trabajar en la destilación con caída alta de temperatura entre el dispositivo de caldeo y el líquido a analizar, con lo que se acelera la destilación del alcohol, sin que sea de temer una concentración del líquido a analizar que llegue a la desecación total.
- 5.
- 10.

- En una forma de realización especialmente apropiada del procedimiento según el invento, se trabaja en la destilación sin refrigeración por agua. Por otra parte es preferido un fraccionamiento de la mezcla evaporada de alcohol-agua, ya que con ello se consigue por una parte que la pérdida de líquido en el recipiente de destilación se mantenga pequeña y que, por otra parte, el alcohol sea trasladado al recipiente colector en forma lo más concentrada posible, lo que es importante principalmente tratándose de contenidos pequeños de alcohol del orden de 4 g. por litro, si la determinación ha de ser exacta. Incluso cuando parte del alcohol penetra en forma de vapor en el líquido del colector, es recogido y oxidado allí completamente, puesto que la oxidación tiene lugar de manera muy rápida y el líquido del colector tiene una temperatura sustancialmente más baja que el vapor de alcohol.
- 15.
- 20.
- 25.

- A base de la particularidad del procedimiento según el invento, es posible trabajar con un dispositivo de destilación de forma especialmente sencilla. Objeto del invento es por lo tanto asimismo un dispositivo para la puesta en práctica de la destilación de alcohol según el invento. En este dispositivo está pre-
- 30.



403 161

- vista una columna llena de acuerpos de relleno, a cuyo extremo inferior se puede acoplar un pequeño matraz de destilación, y cuyo extremo superior está unido directamente con un tubo de transmisión para hacer pasar al colector el destilado que contiene el alcohol. El tubo de transmisión está dispuesto de tal modo que con su extremo inferior abierto puede ser sumergido en el líquido del colector.
5. En la forma de realización del dispositivo según el invento, y en la destilación con ayuda del dispositivo, tiene en realidad menos importancia al tratar de concentraciones bastante altas del alcohol, del orden de 10 a 100 g. de alcohol por litro de líquido a analizar, el llevar a cabo una separación más completa posible del alcohol y el agua empleando para ello el dispositivo fraccionador, es decir, al destilar el alcohol lo más exento posible de agua. En efecto, esto requeriría que la destilación se llevara a cabo lentamente. La misión principal del dispositivo fraccionador consiste, en esta gama de concentraciones, en que el reflujo originado por la columna haga posible que aplicando un calor fuerte se destilen rápidamente cantidades pequeñas de líquido, sin que sin que tenga que tenerse una concentración excesiva del líquido como consecuencia de la evaporación. Ahora bien, a este respecto hay que considerar como una ventaja la concentración del alcohol originada por la columna de fraccionamiento. Con ayuda del dispositivo de destilación según el invento es posible, por consiguiente, hacer que el contenido de alcohol de 1 ml. de líquido a analizar pase en el transcurso de tres minutos cuantitativamente al colector, donde el alcohol, según el invento, es oxidado inmediata y cuantitativamente convirtiéndose en ácido acético. En líquidos con concentraciones menores de alcohol, por ejemplo, sangre, se aprovechan por el contrario totalmente el fraccionamiento
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



403 161

mediante un caldeo más lento, con objeto de que el alcohol pase en forma concentrada lo más completamente posible ya al comienzo de la destilación, sobre lo que todavía se entrará con más detalles a continuación.

5. Así, por ejemplo, en formas de realización, preferentes del invento, el contenido de alcohol de 1 ml. de líquido a analizar se destila, tratándose de concentraciones de alcohol comprendidas en la gama de 10 a 100 g. de alcohol por litro, o sea, por ejemplo, en bebidas alcohólicas, a partir de un volumen de 10 a 15 ml., aproximadamente, y bajo una acción pequeña de fraccionamiento, pasando al colector en el transcurso de unos 3 minutos. Tratándose de concentraciones de alcohol inferiores a unos 5 g. de alcohol por litro, la destilación del contenido de alcohol de 1 ml. del líquido a analizar, se lleva en cambio a cabo en el transcurso de un tiempo de 8 minutos, aproximadamente, bajo un amplio fraccionamiento, a partir de un volumen de líquido de unos 5 a 10 ml.

- De manera similar se cuida también de que la concentración del alcohol destilado que es recogido en el líquido del colector sea lo más alta posible, para lo cual se calcula correspondientemente el volumen del líquido del colector. Así, por ejemplo, en la destilación de unos 10 a 100 mg. de alcohol se elige el volumen del colector preferentemente igual a 20 a 50 ml., aproximadamente, y en la destilación de menos de unos 5 mg. de alcohol, igual a menos de unos 5 ml.. Mediante una limitación lo más local posible del alcohol pasado por destilación al líquido del colector, es decir, evitando una dilución inmediata del alcohol en el líquido del colector, se puede cuidar asimismo de que la concentración del alcohol se mantenga elevada y que la oxidación discorra muy rápidamente. Esto se consigue de manera sencilla.



lla por el hecho de que el extremo del dispositivo de destilación que se sumerge en el líquido del colector recibe forma de tubo corriente, abierto en el extremo.

- Si la determinación del alcohol ha de satisfacer exigencias elevadas entonces se prosigue la destilación, sobre todo al tratarse de cantidades muy pequeñas de alcohol, hasta que el líquido del colector llega a hervir como consecuencia de los vapores que penetran en él. De este modo se oxida en frío sustancialmente la cantidad total de alcohol, que es destilado en forma relativamente concentrada. Las cantidades pequeñas de alcohol todavía posiblemente existentes en el líquido del colector después de la oxidación de la cantidad principal del alcohol, y cuya oxidación discurre lentamente debido a la mayor dilución, son entonces oxidadas todavía rápida y cuantitativamente como consecuencia de la elevación de la temperatura. Para este fin se ajustan la cantidad de líquido colector y la capacidad térmica del aparato calefactor preferentemente de tal modo, que el líquido colector comience a hervir al cabo de un lapso de tiempo de menos de 10 minutos, con preferencia inferior a 8 minutos, aproximadamente, a partir del calentamiento del líquido que se ha de destilar. Como aparato calefactor es apropiado especialmente uno de capacidad térmica regulable, por ejemplo, un quemador regulable de espejo.

- A continuación se describen otras características y particularidades del procedimiento según el invento, para la determinación del contenido de alcohol para líquidos con concentraciones pequeñas de alcohol, en especial para la determinación del alcohol en sangre.

- Un procedimiento conocido empleado frecuentemente para la determinación del alcohol en sangre, es el llamado "procedimien-



MAY 1972

to Widmark", en el que el alcohol es trasladado mediante evaporación desde una cubeta de un recipiente de dos cubetas a una segunda cubeta que contiene al agente oxidante, donde es oxidado. El procedimiento es muy oneroso y precisa de mucho material.

5. La determinación tiene que llevarse a cabo tres veces y con una componente imaginaria triple. La duración de una determinación es aproximadamente de tres horas. Al mismo tiempo se requiere un trabajo muy cuidadoso y capaz. A pesar de todo la exactitud es tan solo regular.

10. Frente a esto la determinación del alcohol en sangre según este invento puede realizarse muy rápidamente de manera sencilla y con un gasto mínimo en cuanto a aparatos. El procedimiento puede ser normalizado fácilmente, de modo que también un lego en química puede conseguir resultados seguros después de un breve

15. tiempo de práctica. Tampoco está ligado el procedimiento a un laboratorio determinado en lo que respecta a su realizabilidad, sino que, en caso necesario, puede ser puesto en práctica, por ejemplo, también en una oficina (tal como un puesto de policía, directamente después de la toma de sangre), Los reactivos necesarios son inalterables. Soluciones tipo comparativas con alcohol

20. no son precisas, pudiendo trabajarse sin componente imaginaria y alcanzarse una exactitud del orden de las usuales hoy día. Ahora bien, también pueden alcanzarse resultados más exactos en las determinaciones. Para la puesta en práctica de la determinación

25. se precisa tan solo poca sangre (aproximadamente un mililitro).

Asimismo se puede realizar la determinación de modo que sea necesario un previo tratamiento de la sangre. Por el contrario, se puede utilizar directamente la sangre o el plasma sanguíneo mantenidos líquidos mediante adiciones al ser tomados.

30. La determinación del alcohol en sangre se efectúa, según an-

403 161



- tes se ha dicho, por el mismo procedimiento en que se basa la determinación del alcohol en líquidos, con una concentración más alta de alcohol. Existían desde luego dificultades de tipo fundamental, que habían de ser resueltas y que está relacionadas
5. con la circunstancia de que el alcohol no puede destilarse de manera cuantitativa desde sangre no diluida, y de que en un mililitro de sangre están contenidas tan solo cantidades absolutas en extremo pequeñas de alcohol, en comparación con una cantidad aproximadamente 50 veces mayor en bebidas alcohólicas,
10. tales como vinos.

- Debido a su contenido de albúmina, la sangre tiende fuertemente a formar espuma, incluso en estado diluido. Los agentes antiespumantes corrientes no son suficientemente activos, y una precipitación de albúmina tendría como consecuencia una
15. dilución demasiado grande, o bien serían necesarias mayores cantidades de sangre. Se ha comprobado que una adición de ácido acético a la sangre es efectiva contra la producción de espuma. A este particular ha demostrado ser especialmente favorable diluir la sangre con ácido acético al 20%, aproximadamente, hasta
20. alcanzar un volumen aproximadamente 10 veces mayor. Así, por ejemplo, se ha comprobado que 1.0 ml. de sangre, una vez diluida en 8 ml. de ácido acético al 20%, no forma espuma en la destilación nada más que brevemente al principio, pudiendo después ser destilada sin dificultades. Al formarse espuma al
25. comienzo, puede ocurrir en determinadas circunstancias que pequeñas cantidades del producto destilado pasen durante un breve momento a la zona inferior de la parte de fraccionamiento del dispositivo de destilación, lo que no obstante no es perjudicial.

30. Ahora bien, al agregarse el ácido acético hay que tener en

403 161



cuenta que el resultado en la determinación del alcohol en sangre no sea puesto en duda por las impurezas existentes en el ácido acético. Incluso el ácido acético glacial contiene vestigios de sustancias que se pueden oxidar con una solución sulfocrómica. Como los vestigios contenidos en, por ejemplo, 8 ml. de ácido acético al 20% actúan de manera notable en relación con las cantidades mínimas de alcohol, es preciso que al principio de cada nueva carga se determine mediante destilación una vez la componente imaginaria de este ácido acético, con objeto de que pueda ser tenido en cuenta en las determinaciones ulteriores. En el ácido acético al 20% empleado por los solicitantes, resultó, por ejemplo, una componente imaginaria de 0.02 por mil de alcohol, lo que es sorprendentemente poco.

Además de la muy pequeña concentración de alcohol en el líquido a destilar, que debida a la dilución de la sangre hasta 10 veces, aproximadamente, hay que tener todavía en cuenta para la determinación del alcohol en sangre, el que el volumen del líquido oxidante preparado en el colector no puede reducirse en comparación con las circunstancias en la determinación del contenido en alcohol en bebidas, manteniendo las concentraciones. Por otra parte, y para reactividad especial de la solución oxidante ácido nítrico-ácido crómico, hay que procurar la concentración máxima posible de todos los reactivos, con objeto de que tenga lugar una rápida oxidación cuantitativa del alcohol ya a temperatura ambiente, convirtiéndose en ácido acético.

Ahora bien, mediante ensayos se ha podido confirmar que la lenta destilación fraccionada de la sangre a analizar y, con ello, la concentración del alcohol, repercute en tal grado positivamente sobre la pretendida oxidación completa del alcohol que, sin menoscabo de la exactitud de la determinación del



- alcohol, se puede trabajar con cantidades relativamente grandes de líquido en el colector. Mediante el fraccionamiento se consigue que sustancialmente todo el alcohol pase ya al colector con la primera gota del destilado y que, por consiguiente, la concentración efectiva sea tan alta al principio, es decir, antes de que otras partes del destilado originen una reducción de la concentración, que la oxidación del alcohol en frío esté prácticamente terminada ya antes de que los siguientes vapores originen una reducción de la concentración, es decir que dichos vapores condensados del destilado diluyan la pequeña cantidad del líquido colector y la pongan en ebullición. Pero también la lenta destilación fraccionada deberá cuidarse de que no se destilen cantidades mayores de líquido que las que sean absolutamente necesarias. El destilado en forma gaseosa producido en la destilación retardada debiera también estar enfriado hasta tal punto al penetrar en el líquido colector, que la energía térmica que aporte sea capaz de hervir la pequeña cantidad de dicho líquido antes de finalizada la oxidación cuantitativa.
- Tal como antes se ha dicho, la destilación fraccionada controlada puede realizarse de manera sencilla con un quemador regulable de espejo. Especialmente apropiado es el quemador de espejo tipo 500 t nº 888, 220 V, 300 vatios, regulable sin escalones, que ha sido puesto en el mercado por la casa E. Buehler (Tuebingen) y que tiene marcados 10 escalones de calefacción. Para normalizar la determinación del alcohol en sangre se puede ajustar la capacidad térmica del aparato calefactor de tal modo (aproximadamente la posición 6 en el quemador de espejo antes citado) que la cantidad de líquido destilado, aproximadamente 10 ml., comience a hervir al cabo de 2 minutos y que después de otros 2 minutos se condensen las primeras gotas del destilado
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



403 161

(alcohol concentrado) en la parte descendente del tubo de destilación. Al proseguirse la destilación pasan en los 4 minutos siguientes de 4 a 5 ml. de destilado al colector, y al cabo de un total de aproximadamente 8 minutos está el líquido colector a punto de hervir o, respectivamente, comienza ya a hervir.

5.

Para disponer siempre de las mismas condiciones (lo que es importante para determinaciones en serie llevadas a cabo unas tras otras), así como para asegurar el efecto de separación sustancialmente mejor conseguible por una columna de fraccionamiento

10.

frío, se limpia el dispositivo de destilación entre cada dos determinaciones, preferentemente mediante lavado a reflujo. Para ello se procede preferentemente de la manera siguiente; Una vez terminada la destilación se sumerge el extremo abierto del tubo de destilación hasta el fondo de un recipiente lleno con apro-

15.

ximadamente 50 ml. de agua destilada. Después se enfría el pequeño matraz Erlenmeyer de 100 ml. que pende de la parte de fraccionamiento, empleando para ello agua fría de la cafetera. Debido al vacío parcial que con ello se produce, los 50 ml. de agua destilada son arrastrados rápidamente al matraz Erlenmeyer enfriado.

20.

Con ello se vuelve a enfriar la parte de fraccionamiento del dispositivo de destilación, que vuelve prácticamente a la temperatura normal. Ahora bien, al mismo tiempo se limpia también la columna de fraccionamiento cuando, al formar al principio espuma el líquido de destilación, que contiene sangre, ha pene-

25.

trado algo de sangre en la parte de fraccionamiento, cuyo material de relleno de esa parte de fraccionamiento sirven perlas de vidrio que se pueden limpiar de manera especialmente fácil,

30.

Para evitar que, debido a variar las condiciones del procedimiento se produzcan errores metódicos impremeditados y no reconocidos, se llevaron a cabo las siguientes series de ensayo:

SECRET

403 161



5. a) Manteniendo constantes las cocentraciones del ácido nítrico y del cromato potásico, se variaron las concentraciones del alcohol. Este ensayo tenia que proporcionar información sobre la influencia de la concentraci6n efectiva de alcohol en la velocidad de la reacci6n.

10. b) Manteniendo constantes las concentraciones del alcohol y del cromato potásico, se vari6 la concentraci6n efectiva del ácido nítrico. Este ensayo debia permitir apreciar la relaci6n entre la velocidad de la reacci6n y la concentraci6n del ácido nítrico

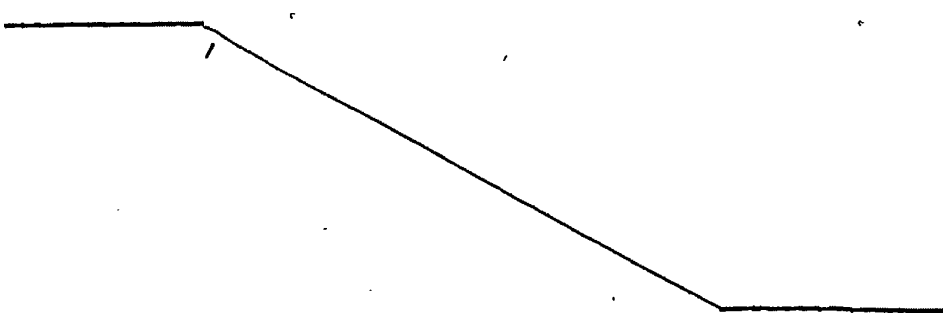
Con respecto a a)

Concentraci6n del ácido nítrico; constantemente 37 gramos en 100 ml.

15. Concentraci6n del cromato potásico; conatantemente 750 mg. en 100 ml.

Concentraci6n del alcohol en mg/100 ml. Tiempo de reacci6n hasta el final de la reacci6n

	mg/100 ml.	log correspondiente	Tiempo en segundos	log correspondiente
20.	178	2.25	190	2.28
	356	2,55	47	1.67
	534	2,735	23	1.36
	712	2,855	13	1.11
	890	2.95	9	0.955



403 161



Con respecto a b)

Concentración del alcohol; constantemente 320 mg/100 ml.

Concentración del cromato potásico; constantemente 1350 mg/100 ml.

Concentración del alcohol en mg/100 ml. Tiempo de reacción hasta el final de la reacción

5.

mg/100 ml.	log correspondiente	Tiempo en segundos	log correspondiente
37	1.57	140	2.15
17.9	1.25	1500	3.17
12.3	1.09	4.800	3.71
10. 9.0	0.95	11.100	4.04
7.1	0.85	20.000	4,30

Registrando los logaritmos de las concentraciones con respecto a los logaritmos de los tiempos, resultan rectas a base de las cuales se pueden calcular los factores potenciales con los que las concentraciones de los reactivos alcohol o, respectivamente, ácido nítrico, influyen en la velocidad de la reacción.

De este modo se pudo comprobar experimentalmente que el tiempo de reacción es inversamente proporcional y la tercera potencia de la concentración del ácido nítrico y a la segunda potencia de la concentración del alcohol.

Un pequeño aumento de la concentración del ácido nítrico origina por consiguiente una fuerte reducción del tiempo de la reacción. Asimismo se puede conseguir, elevando la concentración efectiva de alcohol (por efectiva debe entenderse a este particular la concentración que, en el momento de la penetración del destilado alcohólico en el líquido colector, reina en este lugar) en, por ejemplo, 10 veces, un aumento de la velocidad de la reacción en 100 veces. Por consiguiente es extremadamente importante que el alcohol llegue al colector los más completamente



posible, por así decir, de golpe, puesto que entonces la concentración efectiva es un múltiplo mayor que cuando el alcohol llega en pequeños empellones, distribuido a lo largo de un diagrama normal de destilación. Es importante asimismo cuidar de

5. que la concentración inicial del ácido nítrico sea lo más alta -posible.

Y finalmente es de importancia considerable que el alcohol, que llega en forma concentrada, permanezca localmente durante el máximo de tiempo posible en esta concentración, puesto que se

10. duciría de otro modo fuertemente su concentración efectiva local. Para este fin se hace que el alcohol destilado en forma concentrada llegue al líquido colector lo más tranquilamente posible, evitando toda turbulencia.

Por lo tanto, a pesar de que las concentraciones en el co-

15. lector no pueden, por los motivos indicados, ser mantenidas en la determinación del alcohol en la sangre en los órdenes de magnitud con respecto al clorato potásico y el alcohol posible en la determinación del alcohol en bebidas, tales como vinos, se aprecia en las Tablas 1 a 3 que, debido al fraccionamiento más

20. cuidadoso, con el mayor tiempo de permanencia del alcohol en el líquido reactivo a ello inherente, basta la velocidad conseguible con ello de la reacción, para garantizar ya una oxidación completa a temperatura ambiente.

En la Table 1 se han registrado los resultados de los ensa-

25. yos, de los que se desprende que los contenidos de alcohol que interesan para una determinación de alcohol en la sangre, con oxidados totalmente ya a temperatura ambiente en el transcurso del pretendido tiempo máximo de acción, de 4 minutos, aproximadamente. Los resultados demuestran que hasta contenidos de alcohol en sangre de 2,5 por 1000, la oxidación total tiene lugar,

30.

403 161



dentro del límite de error, en el transcurso de este tiempo. Es seguro por lo tanto que, siempre que el alcohol pase al colector cuantitativamente dentro del tiempo total de 8 minutos previsto para la duración de la destilación, también la oxidación discorra de manera cuantitativa, tanto más cuanto que, al final de la destilación se viene a sumar todavía el efecto de la temperatura, que eleva fuertemente la velocidad de la reacción

5.

Tabla 1.

10. En cada caso 1.0 ml. de soluciones puramente acuosas de contenidos de alcohol de diferentes tanto por mil fueron vertidos en 4 ml. de solución reactiva, se dejaron reposar 4 minutos a temperatura ambiente, y seguidamente se tituló.

	Valor nominal considerado en tantos por mil	Valor hallado en tantos por mil
15.	2.505	2.49
	2.004	1.98
	1.503	1.505
	1.002	1.005
20.	0.501	0.500
	0.251	0,260

25. En la Tabla 2 se han registrado los contenidos de alcohol de cada caso 1 ml. de solución acuosa de alcohol diluido en 8 ml. de ácidoacético al 20%, que fueron vueltos a hallar en la destilación. Se puede apreciar nuevamente que hasta contenidos de alcohol de 2,5 por mil, se vuelven a hallar los contenidos de alcohol considerados, dentro de la dispersión de error. Por consiguiente tiene lugar, tanto una destilación cuantitativa, como también una oxidación cuantitativa del alcohol.

30. En el valor medido medio de "1.505 por mil" se comprobó,

403161

403161



mediante 8 repeticiones, el error medio de la determinación: Ascendiendo a ± 0.0125 por mil, es decir, que es manifiestamente inferior al de los procedimientos conocidos hasta ahora.

5. Finalmente se analizó todavía si, o respectivamente hasta que punto, la acetona (que en la práctica es el único compuesto volátil contenido en la sangre que pudiera aparentar un contenido más alto de alcohol en la sangre, por ejemplo, en diabéticos) puede aparentar alcohol en sangre en las condiciones de la determinación. A temperatura ambiente la acetona ni siquiera se oxida en los tiempos usuales a este particular. A temperatura de ebullición un 1 por mil de acetona aparenta 0,008 por mil de alcohol en sangre, es decir, que tampoco en un diabético se aparenta un contenido de alcohol en sangre superior al real.

Tabla 2

15. Se destilan y titulan los mismos valores nominales de alcohol (en cada caso 1,0 por mil), según las instrucciones para la determinación del alcohol en sangre (Ejemplo 2).

	Valor nominal considerado en tantos por mil	Valor hallado en tantos por mil			
20.	2.44	2.402	2.412	2.402	2.422
	1.83	1.812	1,812	1.832	
	1.22	1.232	1.222	1.222	
	0,61	0.622	0.612	0.612	
	0.244	0.242	0.242	0.242	
25.	0.122	0.122	0.122	0.132	

Como características del invento se desprenden de la descripción siguiente de formas de realización, en combinación con las reivindicaciones y el dibujo.

El dibujo muestra una forma de realización del dispositivo de destilación, según el invento, representado en esquema.

30.

403161



Parte esencial del dispositivo de destilación representado, es un tubo de vidrio encorvado en curva 1, con una sección ascendente 2 y una parte descendente 3.

- Parte de la sección ascendente 2 está realizada en forma de columna de fraccionamiento 4. Para ello el tubo de vidrio 1 está soplado a lo largo de la columna de fraccionamiento hasta aproximadamente el triple de su diámetro, y lleno de cuarpos de relleno (perlas de vidrio, anillos Raschig similares, que garantizan los platos teóricos precisos para una destilación fraccionada. Poco después del punto de transición entre el diámetro mayor y el menor en el extremo inferior de la columna de fraccionamiento, termina el tubo de vidrio. Sobre este extremo inferior 5 está enchufado un tapón de polietileno 6, dotado de una agujero, cuyo diámetro exterior se corresponde con la abertura de un pequeño matraz Erlenmeyer 7, de 100 ml. Un poco por encima de la columna de fraccionamiento 4 hace la sección ascendente 2 del tubo de vidrio transición en la sección descendente 3 que, a efectos de un manejo más fácil del dispositivo de destilación, consiste en una parte 8 discurrante en sentido inclinado hacia abajo y una parte 9 dirigida verticalmente hacia abajo.

- Una vez montado el dispositivo de destilación es sostenido el tubo de vidrio 1 por un trípode desplazable en dirección vertical (no representado). El pequeño matraz Erlenmeyer 7 está unido de manera suficientemente fuerte con el tubo de vidrio 1 a través del tapón 6. De este modo, y levantando el tubo de vidrio 1, se puede retirar el matraz Erlenmeyer 7 de un dispositivo de calefacción 10 para cuyo dispositivo calefactor se emplea ventajosamente un quemador de espejo. Al levantarse el tubo de vidrio 1 se saca al mismo tiempo su parte vertical 9 de un lí-

403 161



quido colector 11 que se encuentra en un matraz Erlenmeyer 12 algo mayor, que sirve como recipiente colector.

EJEMPLO 1

5. Este ejemplo obedece a una realización preferida del invento y está normalizado a la determinación del contenido de alcohol de bebidas que contienen entre 0 y 110 g. de alcohol por litro. Si han de ser analizadas bebidas con contenido de alcohol superior a 110 g. por litro se mide y emplea para la determinación una cantidad correspondientemente menor de la bebida a analizar.

10.

Como este ejemplo se refiere a un método normalizado, las concentraciones de los diversos reactivos están ajustadas de tal manera entre sí que el contenido de alcohol de la bebida puede ser determinado en cada caso de manera sencilla a base del resultado del análisis. En particular se emplean para la puesta en práctica de la determinación del alcohol las soluciones siguientes:

15.

Solución A_1 = 67.445 g. de cromato potásico disueltos en la cantidad correspondiente de agua, completándose a 20°C. en un matraz de litro hasta la marca;

20.

Solución A_2 = 770 ml. de ácido nítrico (al 65%) diluidos en la cantidad correspondiente de agua hasta completar un litro (también se puede emplear directamente el ácido nítrico al 65%)

25.

Solución A_3 = 300 g. de yoduro potásico (DAB 7) disueltos en 100 ml. de lejía normal y diluidos en agua hasta completar el litro

Solución A_4 = 86.194 g. de tiosulfato disueltos en la correspondiente cantidad de 100 ml. de lejía

30.



403161

normal y 500 ml. de agua, completándose a 20°C.
hasta la marca en un matraz de litro.

Solución A₅ = 10 g. de almidón soluble incorporados a 500 ml.

5. de agua caliente (DAB 7) y disueltos mediante ebullición. Después de dejarse enfriar se agregan 500 ml. de agua, en la que están disueltos 20 g. de yoduro potásico y a la que se le agregan 10 ml. de lejía normal.

10. En estas soluciones están ajustadas entre sí las concentraciones de tal modo que 10 ml. de la solución A₁ se corresponden con 30 ml. de la solución A₄ ó, respectivamente, con 120 mg. de alcohol etílico.

15. En un matraz colector de 50 ml. se vierten con la bureta de precisión 10.0 ml. de la solución A₁ (solución de cromato). A ellos se agregan con un cilindro graduado 25 ml. de la solución A₂ (ácido nítrico). Un pequeño matraz Erlenmeyer de 100 ml. se carga con 12 ml. de agua. Se agregan algunos granos finos de piedra pomez (aproximadamente 0,5 gramos), que sirven como granos de destilación. Después se introducen 1.0 ml. de vino con
20. una pipeta exacta, que fluya bien. En caso necesario se libera el vino previamente del ácido carbónico. La introducción del vino en el pequeño matraz Erlenmeyer se realiza de la manera reproducible usual. Al aspirarse el vino en la pipeta, no debe ser aspirado nada más que hasta lo menos posible por encima de la
25. marca, puesto que sino queda adherido en la parte superior vino, que más tarde fluye y que, dada lo pequeño de las cantidades podría originar un exceso importante de la cantidad de vino inicial.

30. El pequeño matraz Erlenmeyer de 100 ml. se acopla entonces al tapón de polietileno del aparato de destilación. Se hace descender todo el aparato hasta que el matraz asienta centradamente



sobre el quemador de espejo, colocándose al mismo tiempo debajo el matraz colector de 50 ml. con el líquido colector, de tal modo que el refrigerador de aire quede sumergido lo más posible en el líquido colector, asentando de manera preferente prácticamente sobre el fondo.

5.

Se ajusta un despertador de laboratorio a 3 minutos. A plena potencia calorífica del quemador de espejo comenzará a hervir el líquido al cabo de unos 45 segundos y después de otros 30 segundos, aproximadamente, empezará la destilación. Para poder ya desde un principio trabajar con estos valores de tiempo, debe dejarse que el quemador de espejo arda durante aproximadamente de 8 a 10 minutos antes de la primera determinación de cada serie.

10.

Una vez transcurrido el tiempo ajustado se levanta el aparato de destilación unos cuantos centímetros verticalmente hacia arriba. El líquido sigue con ello todavía hirviendo y lava los restos de líquido colector que todavía existan en el extremo del tubo del aparato de destilación. Al cabo de unos 10 segundos se lava por fuera el extremo del refrigerador de aire, sirviéndose para ello de un frasco pulverizador. Se levanta entonces el aparato de destilación lo necesario para que pueda ser hecho bascular hacia un lado y poder retirar el colector.

15.

20.

El líquido colector se diluye con 250 ml. de agua, lavándose las paredes interiores del matraz, para que alguna gota que posiblemente colgará todavía en la parte de arriba sea trasladada también al líquido. A continuación se agregan 10 ml. de la solución A₃ (yoduro potásico), y el yodo precipitado se titula con la solución A₄ (tiosulfato), utilizando para ello un agitador magnético alumbrado por abajo. Cuando el color pardo oscuro vira a un amarillo claro o respectivamente verde amarillento,

25.

30.

403 161



se interrumpe la titulación y se agregan 10 ml. de la solución A₅ (solución de almidón). Se sigue entonces titulando con cuidado y ya tan solo gota a gota, hasta el momento en que el color primitivamente negro azulado intenso se convierta en azul claro

5. transparente, y finalmente en el verde de la sal trivalente de cromo. Esta transición la origina ya una sola gota, por lo que, a efectos de evitar titulaciones excesivas, se esperan después de cada gota unos 2 a 3 segundos antes de agregar una nueva gota.

10. Si en la retitulación se consumieron "a" ml. de la solución A₅, entonces contiene el vino (120 - 4a) gramos de alcohol por litro.

15. Tal como antes se ha mencionado, el campo que abarcan las soluciones en las cantidades indicadas es de hasta 120 gramos de alcohol por litro. Ahora bien, tratándose de bebidas con un contenido de alcohol superior a 110 g. por litro, se utiliza convenientemente menos de 1 ml. de bebida, o respectivamente se diluye previamente la bebida de manera correspondiente, debido a que al aprovecharse plenamente la capacidad teórica de oxidación, las concentraciones de equilibrio no bastan ya para una oxidación
20. al 100%. Ahora bien es posible también aumentar la cantidad de cromato y preferentemente también la concentración del cromato en el colector, cuando se pretende analizar líquidos con un contenido más elevado de alcohol. Ensayos en serie llevados a cabo como ensayos comparativos, han demostrado que el método de determinación según el invento tiene por lo menos la misma exactitud que
25. los métodos oficiales de destilación, a pesar de las pequeñas cantidades de líquido empleadas de la bebida a analizar. De ello se desprende la gran ventaja inherente al método de determinación conforme al invento, puesto que puede ser puesto en práctica
30. de manera rápida y segura en el transcurso de un tiempo breve

403161



incluso por personal no especializado, al mismo tiempo que se reduce a un mínimo el gasto en aparatos.

Ejemplo 2

a) Aparatos de trabajo para la determinación del alcohol en sangre

5. Tubo de destilación como el representado en el dibujo, con perlas de cristal; trípode para el mismo; quemador de espejo regulable de la manera conocida, sin escalones, de 300 watios, con división de rayas para fijar la potencia térmica óptima comprobada una vez, siendo el más apropiado el quemador de espejo de la casa E. Buehler ya mencionado. En este caso no hay que comprobar especialmente el ajuste óptimo, puesto que ha sido experimentado en la posición 6. Pequeño matraz Erlenmeyer de 100 ml; tubos de ensayo de 40 ml. de capacidad, aproximadamente, con pico de salida; bureta para titular tipo Steinert, de 30 ml., dividida en 600 rayas divisorias (una raya divisoria = 0.005 tantos por mil); matraz Erlenmeyer de cuello ancho para titular, de 200 ml.; embudo para duchar; pipeta de expulsión, de 1.0 ml. para la toma de la solución acuosa del cromato de potasio de titulación; pipeta de enzimas de 1.0 ml. para la toma de 1.0 de sangre (o respectivamente suero sanguíneo); pipeta de seguridad de 3 ml. para la toma de ácido nítrico concentrado, o la correspondiente citopipeta, ~~con~~ recipiente de reserva; pipeta de 8.0 ml. para la toma de ácido acético al 20%; cilindro graduado de 10 ml. o vaso graduado automático, para la adición en cada caso de 10 ml. de yoduro potásico o respectivamente de solución de almidón.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Reactivos:

- Solución B1 = 16,86125 g. de cromato potásico disueltos en la correspondiente cantidad de agua destilada y completados a 20°C. hasta el litro (se pueden agregar también 250,0 ml. de la solución "alcohol A 1" del
- 30.

403161



del Ejemplo 1 para completar el litro;

5. Solución B2) = 2,15485 g. de sulfato sódico disueltos en 10 ml. de lejía sódica normal y completados a 20° hasta la marca de litro (se puede agregar también 25,0 ml. de la solución "Alcohol A4" con 10 ml. de lejía sódica normal para completar el litro);

Solución B3) = Acido nítrico al 65%;

10. Solución B4) = Solución al 6% de yoduro potásico; 60 g. de yoduro potásico disueltos con 20 ml. de lejía sódica normal y completados hasta el litro (se puede también diluir hasta 5 veces la solución "Alcohol A3" del Ejemplo 1, con agua destilada);

15. Solución B5) = Solución al 02% de almidón (2 g. de almidón soluble vertidos en la cantidad correspondiente de agua hirviendo hasta que, mediante ebullición, se forma una solución clara. Después de dejarse enfriar, se mezclan con 10 ml. de lejía sódica normal, completándose con 20 g. de yoduro potásico hasta el litro;

20. Solución B6) = ácido acético al 20%; 200 ml. de ácido acético glacial diluidos en temperatura de 20° para completar el litro.

-Puesta en práctica de la determinación.

25. Si no se dispone del quemador de espejo regulable sin escalones de la casa Buehler, ya experimentado, entonces se calibra el correspondiente quemador de espejo mediante algunos ensayos previos, hasta determinar la capacidad térmica correcta, procediendo para ello de la manera siguiente:

30. En un pequeño matraz Erlenmeyer de 100 ml. se vierten 8 ml. de la solución B6 y 1.0 ml. de agua destilada, así como granos

403 161



- dé piedra pomez, se acopla al tubo de destilación, y el aparato es hecho desceñder hasta que el matraz Erlenmeyer asienta a tope sobre el quemador de espejo. Se observa el tiempo que pasa hasta que el contenido comienza a hervir vigorosamente. Regulando la
5. capacidad térmica en varios ensayos repetidos, se busca la posición de capacidad térmica en la que el contenido del matraz comienza a hervir exactamente al cabo de 2 minutos y se anota esta posición o respectivamente se fija. En un último ensayo se convence uno de que, estando fría la parte de fraccionamiento, , el contenido del matraz comienza a hervir y que al cabo de otros 2 minutos
10. se forman las primeras gotas de condensado en la parte descendente en sentido inclinado del tubo de paso, habiendo pasado al cabo de otros 4 minutos aproximadamente 4 a 5 ml. de condensado a un tubo de ensayo refrigerado mediante colocación en agua fría. Si
15. se cumplen estas condiciones entonces se dispone de la posición correcta de capacidad térmica.

- Para la determinación propiamente dicha se ajusta el quemador de espejo a la posición de capacidad térmica (en el mecanismo quemador de espejo de la casa Buehler, la posición 6). Antes de una
20. determinación o de una serie de determinaciones, se le deja arder previamente durante unos 10 minutos. En un tubo de ensayo se vierten 1.0 ml. de la solución B1 y 3 ml. de la solución B3 (concentración de $\text{HNO}_3 = 50\%$). En el pequeño matraz Erlenmeyer de 100 ml. se cargan 8 ml. de la solución B6 y granos de piedra pómez. Se agrega
25. 1.0 ml. de sangre, y se acopla el matraz al tubo de destilación lo necesario para que matraz Erlenmeyer asiente a tope sobre el quemador de espejo mediante el bajar el tubo de destilación. Al mismo tiempo se coloca el tubo de ensayo, con el líquido oxidante, de tal modo que el extremo del tubo de paso del dispositivo de destilación penetre en el tubo de ensayo. Se ajusta entonces el des-
- 30.

403 161



- pertador a 8 minutos, y seguidamente se levanta el tubo de ensayo lo necesario para que el extremo del tubo de destilación asiente sobre el fondo del tubo de ensayo. El tubo de ensayo se fija en esta posición mediante una abrazadera. Si la capacidad térmica está ajustada correctamente, entonces el contenido del pequeño matraz Erlenmeyer comienza a hervir al cabo de 2 minutos. Ello origina una breve espumación, pudiendo pasar posiblemente algo de espuma a la parte de fraccionamiento. Seguidamente se sosiega el líquido y sigue hirviendo normalmente. Al cabo de otros 2 minutos se producen las primeras partes del destilado. Después de otros 4 minutos (= después de 8 minutos en total) queda finalizada la destilación. El líquido colector se ha calentado entre tanto hasta la temperatura de ebullición o respectivamente ha comenzado ya a hervir poco antes. Se hace descender entonces el tubo de ensayo hasta que el extremo del tubo de destilación se encuentre unos 5 cm. por encima de la superficie del líquido. Se deja entonces que el líquido siga hirviendo todavía unos 15 a 20 segundos. Con ello se enjuagan los restos del líquido colector que pudieran encontrarse todavía en el extremo del tubo de destilación. Se riega entonces con agua destilada la parte exterior del tubo de destilación y todo el dispositivo de destilación se levanta lo necesario para poder retirar el tubo de ensayo. El tubo de destilación, con el matraz Erlenmeyer colgando de él, es hecho bascular hacia un lado. El extremo del tubo de destilación se sumerge entonces en agua destilada, para lo cual se levanta un recipiente lleno con agua destilada, hasta que el tubo llega al fondo del recipiente. A continuación se enfría el pequeño matraz Erlenmeyer, sumergiéndolo para ello en una copa de vidrio llena de agua fría de la cañería. A base del vacío parcial generado con ello, los 50 ml. de agua destilada son hechos pasar al matraz Erlenmeyer. Con ello se enfría el tu-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

403161



- bo de destilación hasta temperatura ambiente, en especial la carga de perlas de vidrio de la parte de fraccionamiento, y eventualmente se limpia. La carga siguiente puede acoplarse inmediatamente. El contenido del tubo de ensayo se hace pasar cuantitativamente a un matraz Erlenmeyer de 200 ml. lavándolo bien y con ayuda de un embudo y de un frasco pulverizador. Se agregan unos 50 ml. de agua destilada, 10 ml. de la solución B4 y 10 ml. de la solución B5. La mezcla de las soluciones, por lo pronto de un color negro azulado intenso, se titula con la solución "2" por lo pronto rápidamente (agregando la solución en un chorro delgado), hasta que aparece un azul claro transparente. Entonces se sigue titulando cuidadosamente, gota a gota, hasta que se presenta el color puro del agua.
- 5.
- 10.

- Si para la titulación del alcohol en sangre se consumieron "b" ml. de tiosulfato, y si la componente imaginaria comprobada es de "a" ml., entonces la sangre contiene $0.1(a-b)$ por mil de alcohol en sangre. "a" es el consumo de solución de tiosulfato (B2) en ml., sin adición de sangre (componente imaginaria). Respecto a la componente imaginaria: las soluciones de titulación están ajustadas de tal modo entre sí que 1.0 ml. de la solución "B1" o respectivamente 30.0 ml. de la solución "B2" se corresponden con un contenido de alcohol en sangre de 3,00 por mil.
- 15.
- 20.

- Ahora bien, como el ácido acético al 20% contiene vestigios de sustancias volátiles oxidables, es preciso que al comienzo de cada nueva carga de ácido acético al 20% se compruebe la componente imaginaria "a". Para ello se llevan a cabo dos destilaciones en blanco (8 ml. de ácido acético, 10 ml. de agua destilada). El valor medio de las dos titulaciones (que en un trabajo correcto no deben diferir en más de 0,2 ml. de la solución "B2") proporciona la componente imaginaria "a" ml. Esta es válida
- 25.
- 30.



403 161

mientras se utilice la misma carga de ácido nítrico. Las soluciones de titulación, al igual que las otras soluciones, se conservan durante mucho tiempo.

5. Duración de una determinación 10 minutos. En análisis en serie se puede titular cómodamente la determinación precedente, y preparar la determinación siguiente.

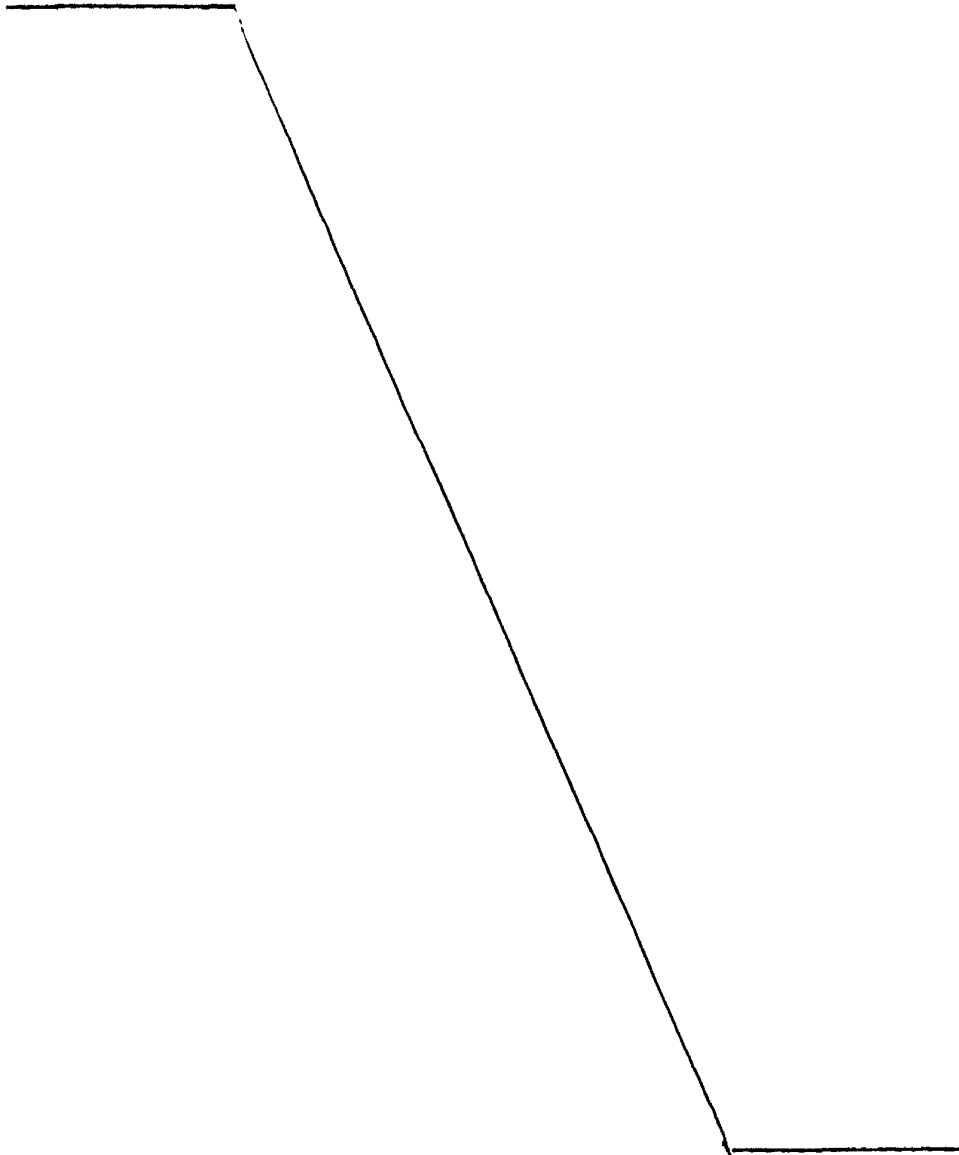
10. Por lo demás es de llamar la atención sobre el hecho de que en lugar de la totalidad de la sangre se puede emplear para la determinación también el plasma sanguíneo o el suero sanguíneo. Los tantos por mil hallados no tienen entonces que ser nada más que multiplicados por los factores empíricos, que son conocidos y practicados. Así, por ejemplo, se puede dejar que la sangre se coagule, si así se desea, empleándose entonces el suero separado del coágulo de sangre, suero que entonces contiene el alcohol, naturalmente en una concentración más alta que la sangre original.
15. Para la reducción el contenido de alcohol existen los factores de reducción reconocidos.

20. Finalmente, es de hacer notar que en la determinación del alcohol en líquidos no tiene por lo general importancia la exactitud de la segunda fracción decimal, de modo que los últimos vestigios de alcohol que quizás no se destilan en la destilación rápida (3 minutos), no tienen ninguna influencia en el resultado. Tratándose de bebidas, se dispone siempre de cantidades de líquido correspondientemente grandes, de modo que también en contenidos bajos de alcohol (por ejemplo, en zumos de frutas, en los que no se presentan cantidades de alcohol superiores a 5 g. por litro) se pueden determinar con la destilación rápida conforme al Ejemplo 1 los valores de alcohol asimismo hasta la segunda fracción decimal, puesto que aquí en vez de 1.0 ml., se puede partir de 10 ó 5 ml. del líquido a analizar, completándose corre-
- 30.



403 161

pondientemente el volumen del líquido, por ejemplo hasta los 13 ml. empleados en el Ejemplo 1, y dividiéndose entonces el resultado por 10 ó respectivamente por 5. En cambio no se dispone nunca de tanta sangre, y tampoco puede emplearse siquiera sin diluir, debido al elevado contenido de albúmina. A pesar de ello se debe conseguir aquí con 1 ml. tan solo, una exactitud hasta la segunda fracción decimal, de modo que aquí tiene importancia, en contraposición de las hebidas, que también se destilan los últimos valores de la gama.





N O T A

403161

Se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 21 26 057. 1, depositada el 26 de Mayo de 1971, y que se declara como nuevo y de propia invención lo que a continuación se reivindica:

5. 1.- Procedimiento, con su dispositivo realizador, para determinar el contenido de alcohol de líquidos, siendo estos líquidos acuosos, en especial bebidas y sangre, en cuyo procedimiento el alcohol de una cantidad determinada del líquido a analizar es hecho pasar, mediante destilación, a un colector que contiene una determinada cantidad en exceso de agente oxidante, donde se determina mediante retitulación del agente oxidante no consumido, c a r a c t e r i z a d o porque la oxidación del alcohol tiene lugar en presencia de una concentración alta de ácido nítrico.
10. 2.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque como líquido colector se emplea cromato disuelto en ácido nítrico.
15. 3.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, c a r a c t e r i z a d o porque el ácido nítrico se encuentra en el colector, a efectos de acelerar la formación de éster del ácido nítrico, en forma de ácido nítrico al 20%, aproximadamente, con preferencia de al menos al 40%, aproximadamente.
20. 4.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, c a r a c t e r i z a d o porque la solución de cromato y la de ácido nítrico se preparan por separado, no juntándose hasta que se mide el volumen del líquido colector.
- 25.

403161

- 33 -



- 5.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la oxidación del alcohol se lleva a cabo a temperatura ambiente.
5. 6.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el cromato se encuentra en el colector en una concentración de al menos 0.1, aproximadamente, con preferencia de al menos aproximadamente 0,3, equivalentes de oxidación.
10. 7.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque el cromato no consumido se reduce con yoduro potásico diluyéndose el líquido colector previamente hasta tal punto que el ácido nítrico existente no es capaz de oxidar el yoduro potásico.
15. 8.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al pasar al colector el alcohol destilado del líquido a analizar, se lleva a cabo un fraccionamiento.
20. 9.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque únicamente se destila y determina el contenido de alcohol de 1 ml. del líquido a analizar, después de diluido éste previamente
25. 10.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque en la destilación se fracciona tanto más fuertemente como menor es la cantidad de alcohol destilado, y cuanto más exacta deba ser la determinación.
30. 11.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por-

403161



que la destilación del alcohol del líquido a analizar, alcohol que es hecho pasar al colector, se lleva a cabo rápidamente, con preferencia dentro de un lapso de tiempo de unos 2 a 5 minutos, si las cantidades de alcohol a destilar son de 10 a 100 mg. aproximadamente, mientras que al ser las cantidades de alcohol inferiores a 5 mg. aproximadamente, la destilación se lleva a cabo lentamente, con preferencia dentro de un lapso de tiempo de alrededor de 10 minutos.

10. 12.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el volumen del líquido colector, en la destilación de cantidades de alcohol comprendidas en la gama de 10 a 100 mg. aproximadamente, asciende a unos 20 a 50 ml., y en cantidades de alcohol inferiores a aproximadamente 5 mg. a menos de unos 5 ml.

15. 13.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el alcohol destilado es introducido de tal modo en el líquido colector, que sea diluido en él lo menos posible antes de su oxidación.

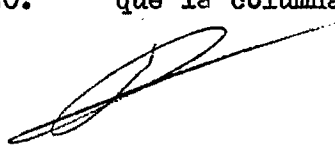
20. 14.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la destilación se lleva a cabo sin una refrigeración especial.

25. 15.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, especialmente cuando se trata de destilar cantidades de alcohol inferiores a 5 mg. aproximadamente, se sigue destilando hasta que el líquido colector está calentado hasta poco más o menos la temperatura de ebullición.

30.

403161



- 16.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque la cantidad de líquido colector y la capacidad térmica se ajustan de tal modo que el líquido colector queda calentado aproximadamente a la temperatura de ebullición en el transcurso de un lapso de tiempo de
5. menos de unos 10 minutos, con preferencia en el transcurso de unos 8 minutos, contados a partir del calentamiento del líquido a analizar.
- 17.- Procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, caracterizado porque
10. el dispositivo de fraccionamiento, especialmente en la determinación del alcohol en sangre, se enfría y limpia entre cada dos determinaciones consecutivas, para lo cual se aspira a reflujo agua destilada.
15. 18.- Procedimiento, para cuya realización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes y en relación con práctica de la destilación del alcohol, se emplea un dispositivo caracterizado porque está prevista una columna de fraccionamiento, llena de cuerpos de relleno, en
20. cuyo extremo inferior puede acoplarse un pequeño matraz de destilación, y cuyo extremo superior está unido directamente con un tubo de paso, para hacer pasar el alcohol al colector.
- 19.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 18, para cuya realización el precitado dispositivo para la destilación del alcohol está caracterizado porque la columna de fraccionamiento está llena de perlas de vidrio.
25. 20.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 18 ó 19, para cuya realización el precitado dispositivo para la destilación del alcohol está caracterizado porque
30. que la columna de fraccionamiento y el tubo de paso forman una
- 

403161



sola pieza entre sí.

21, ~~6~~ Procedimiento, con su dispositivo realizador, para determinar el contenido de alcohol de líquidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 36 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y de 1 lámina de dibujos.

Madrid, a 25 de Mayo de 1972

C. SCHLISSMAN KELLEREI-CHEMIE K.G,
HANS REBELEIN

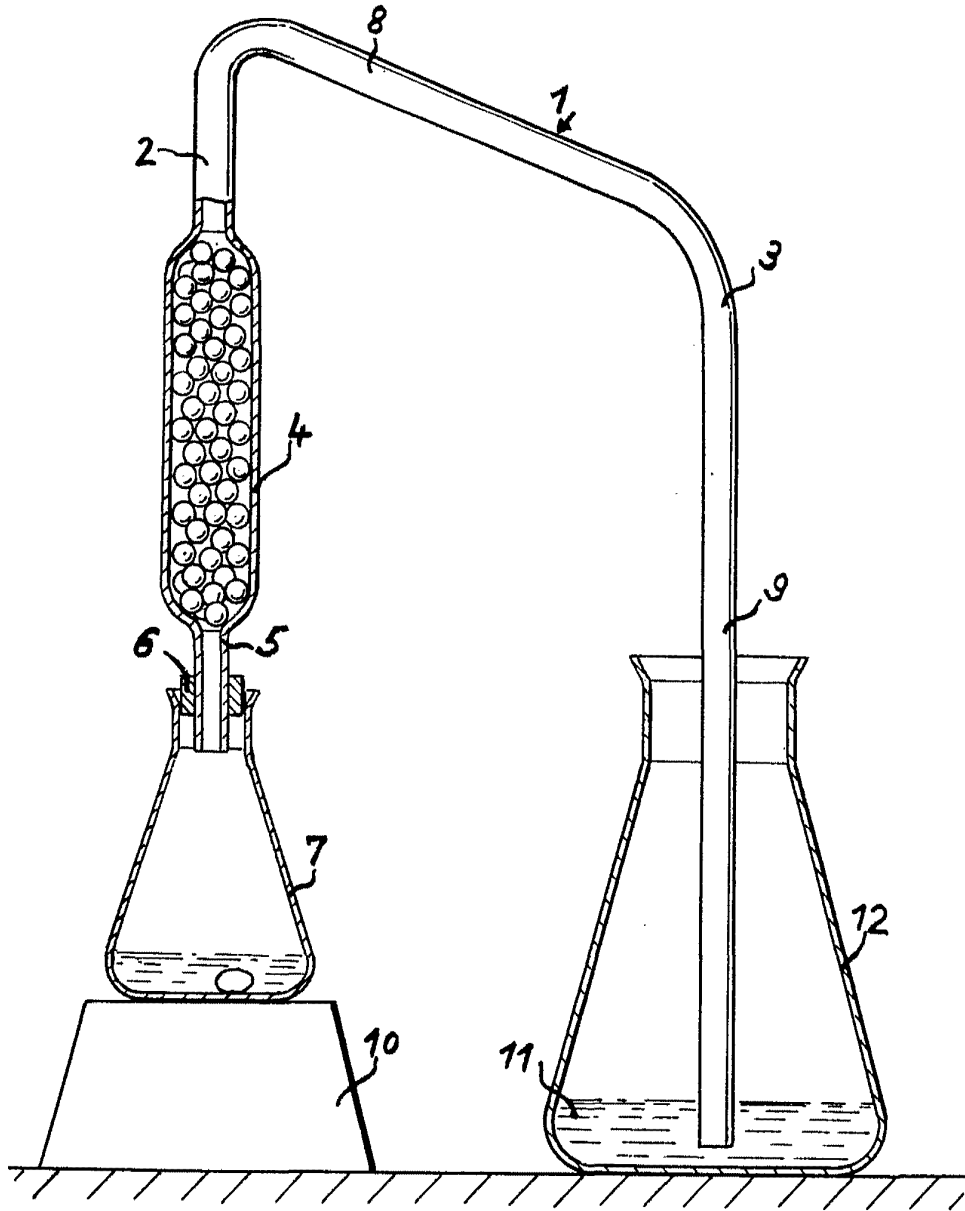
p. a.

JAIME ISERN

D. D.

Firmado: JOSE F. NIETO

403 161



Madrid, a 25 de Mayo de 1972

JAIMES IGLERIN

Escala variable

Firmado: JOSE F. NIEVO