

Tesis de Posgrado

Índice de halógeno en el análisis de aceites y grasas : datos correspondientes a aceites comestibles argentinos

Oneto, Miguel Máximo

1936

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

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

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

Cita tipo APA:

Oneto, Miguel Máximo. (1936). Índice de halógeno en el análisis de aceites y grasas : datos correspondientes a aceites comestibles argentinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0210_Oneto.pdf

Cita tipo Chicago:

Oneto, Miguel Máximo. "Índice de halógeno en el análisis de aceites y grasas : datos correspondientes a aceites comestibles argentinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1936.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0210_Oneto.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

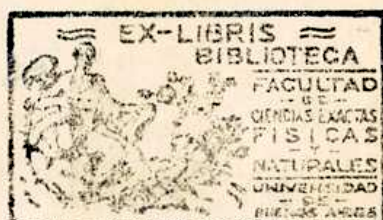
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES.

INDICE DE HALOGENO EN EL ANALISIS DE ACEITES Y GRASAS.

DA DOS CORRESPONDIENTES A ACEITES COMESTIBLES ARGENTINOS.

(Tesis para optar al título de Doctor en Química)



Hesis 210

MIGUEL MAXIMO ONE TO.

- 1936 -



•
•••••

PADRINO DE TESIS.-

Dr. TOMAS J. RIMI.-

•••••
•



Al presentar este trabajo a la consideración de los Señores Profesores, quiero dejar especial constancia de mi agradecimiento hacia el Doctor TOMAS J. RUMI, bajo cuyas directivas allané todas las dificultades que se me presentaron en la tarea realizada.-

Al Doctor CARLOS GUERRERO ESTRELLA y al Director de las fábricas de aceites de los Molinos Harineros Río de la Plata Ingeniero A. AUJE, mi reconocimiento por las atenciones dispensadas al facilitarme con toda amplitud los laboratorios a sus órdenes, y proveerme de los aceites para la ejecución de los índices respectivos.-

Para aquellas personas que de una u otra manera, contribuyeron a la realización de este trabajo, mis sentimientos de gratitud.-

~~~~~

~~~~~

&



INDICE DE HALOGENO EN EL ANALISIS DE ACEITES Y GRASAS.-

DA TOS CORRESPONDIENTES A ACEITES

COMESTIBLES ARGENTINOS.-

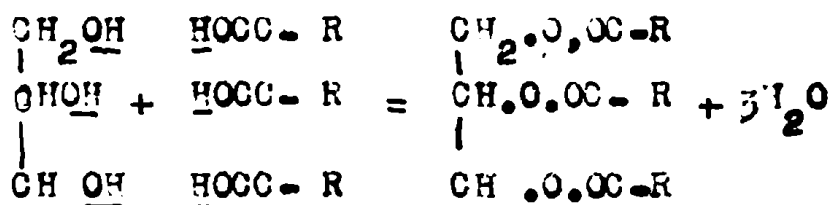


I

CARACTERISTICAS DE LAS GRASAS,

SU APLICACION EN EL ANALISIS GENERAL.-

Las grasas propiamente dichas, están constituidas fundamentalmente por un alcohol trivalente - la glicerina - combinado con tres moléculas de ácidos grasos de peso molecular elevado con pérdida de otras tantas moléculas de agua; son, pues éteres neutros de la glicerina, denominados triglicéridos o simplemente glicéridos. La ecuación siguiente expresa esta combinación:



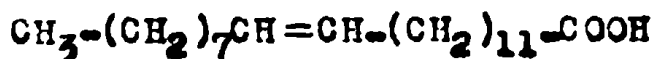
La clase del ácido diferncia los cuerpos grasos con la particularidad de que la presencia de, por lo menos una doble ligadura, hacen que éstos sean líquidos a la temperatura ordinaria. (aceites). Sobre las particularidades derivadas de las dobles ligaduras, existentes en todos los aceites desarrollámos exclusivamente nuestra tesis.-

De acuerdo al número de dobles ligaduras que poseen estos ácidos podemos formar grupos importantes:

1º- Grupo: Los que poseen una sola ligadura y responden a la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ siendo los principales el oleico con una cadena de 18 carbonos



con sus isómeros; y el erfóico con $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ cuya fórmula de constitución es:



e isómeros. (En los aceites de colza y mostaza).-

2º Grupo: Los que poseen dos dobles ligaduras y responden a la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$; cuyo componente

principal es el ácido linoleico de fórmula $C_{18}H_{32}O_2$ la posición de sus dobles ligaduras no se conoce con exactitud.-

3°- Grupo: Los que poseen tres o más dobles ligaduras y responden a la fórmula general $C_nH_{2n-6}O_2$ cuyos componentes principales son el ácido linolénico y sus isómeros.-

Estas dobles ligaduras determinan propiedades especiales, siendo la más importante la de dar compuesto de adición dependiendo su formación de la energía química del elemento reaccionante, y de las causas que favorecen una combinación como ser: solubilidad de los compuestos que permiten su mayor contacto íntimo, temperatura, presión, catalizadores, etc. Así por ejemplo: El oxígeno, al principio con un poco de temperatura y luego solo, satura parcialmente los glicéridos dándole mayor densidad y consistencia, determinado lo que en la industria se conoce por aceites seplados. En cambio el hidrógeno, ni con presión ni con temperatura elevada satura la doble ligadura; sólo lo efectúa en presencia de ciertos catalizadores como ser: níquel finamente dividido, método Sabatier Senderens o paladio coloidal (Paul y Roth); aprovechando esta propiedad, Grun y Janko des-

criben un aparato(1) para determinar el coeficiente de H de las grasas. Cron en compañía de W. Halden (2) indica otro aparato para medir el volumen de H absorbido por un compuesto no saturado en presencia de un catalizador idéntico que se prepara por agitación de 5 gr de carbón animal puro con 25 cc de una solución acuosa de Cl_2Pd al 0,02 - 0,6 %; durante la operación se hace pasar H_2 través de la mezcla; se lava luego con agua, se filtra, deseca sobre P_2O_5 y finalmente se satura de nuevo con H_2 .-

En esta forma queda preparado el catalizador que mezclado con la grasa pone en el aparato, donde hace pasar H_2 midiendo el volumen absorbido.-

El ácido oleico al saturarse se transforma en ácido esteárico de fórmula $C_{18}H_{36}O_2$. Estos métodos son de difícil ejecución y practicamente irrealizables.-

La acción de los halógenos es mucho más pronunciada. La del Fluor es violentísima, produciendo, no solo compuestos de adición sino que al mismo tiempo, se forma

(1) - Chem Umschau 26-20-35, 1919 de Chem. Abst. 1920.-

(2) -, 2 Deut. Oel Fett-Ind 44, 2, 1924 de Chem. Ind. 1927.-

glicérido del ácido halogenado, desprendiéndose Hidrógeno el que origina el ácido halogénico respectivo. El Cloro, aunque su acción es menos acentuada produce reacciones semejantes, no pudiendo hasta el presente regularla de manera de obtener unicamente compuesto de adición. La escala decreciente continua en razón directa de los pesos atómicos, así, para el bromo ya es posible limitar su acción de tal modo que solo se obtengan productos de adición con los glicéridos de los ácidos grasos no saturados. Finalmente el yodo solo da producto de adición obteniéndose estos muy lentamente.-

Lo anteriormente expuesto sumado a las propiedades químicas de los glicéridos de los ácidos grasos no saturados determinadas por el número de dobles ligaduras, su ubicación en la cadena y especialmente su proximidad al grupo CO - les hacen variar su poder de absorción; su aplicación en la química analítica de las grasas ofreció el medio más importante conocido hasta el presente no solo para su diferenciación, mas permite apreciar la riqueza más o menos grande de oleína pura o mezclada con otros glicéridos no saturados en la materia grasa, sino

és Cailletet en 1857 indicar la utilización del bromo; saponificaba previamente la materia grasa a fin de operar sobre los ácidos grasos, añadía bromo que medía previamente, valorando el exceso de halógeno por medio de otro cuerpo no saturado muy ávido de bromo, la esencia de trementina. Pero Mill en Inglaterra dió el primer método para efectuar esta determinación (4) formulando un método simple en cuanto a la idea, pero de resultados discordantes, como resulta del análisis del medio operatorio. Hace actuar en un erlenmeyer de 100 cc de capacidad, con 0,1 gr de grasa disuelta en 50 cc de Cl_3CH , una solución de Br N/10 en igual disolvente, hasta que el líquido bien agitado se mantenga debilmente coloreado, comparándolos con otro similar en blanco.-

Mill (5) insiste en que debe usarse grasa seca porque observó que el índice aumenta en presencia de agua.-

Levallois modifica (6) el método de Mill operando sobre los ácidos grasos puestos en libertad por el

(4) Jour S.Ch. 435-1883 de Kohlens.u.Fette Dr.D.Holde 1933.-

(5) Id. 356,1884.-

(6) Ph.Ch. 1,333,1887 de Quim. Anal. y Fis. D. Mangranó.-

como el Bromo, que sumado a su energía de combinación con los cuerpos no saturados hace que en ciertos casos la reacción no se limite a la fijación sobre la doble ligadura sino que todavía alcance a atacar carbonos saturados, sustituyendo sus H con desprendimiento de HBr .-

En fin; las diferencias obtenidas entre cantidades de aceites saturados con Br e iguales cantidades de aceites puros, son tan pequeñas, que hacen difícil la identificación de los mismos.-

Así se puede decir que para la medida de la doble ligadura, el bromo, que al principio aparecía como más eficaz para establecer la naturaleza y pureza de los aceites, vino hacer pronto sustituido en el método indicado por el químico alemán Hübl (10), a quien le cupo el mérito de haber ideado uno muy práctico como el de la fijación del yodo, el que todavía en la hora presente es el utilizado aun en muchos laboratorios; hallaba que cuando a temperatura ordinaria se hace reaccionar el yodo sobre una grasa en un disolvente común, éste lo fija en pequeña cantidad y todavía

.....

(10) Dnig.p.J.1884(253),281 y s.f.a.C.t.25 de Mangraná O.cit.

lentamente pues al cabo de algunas horas la cantidad fijada es mínima, siendo necesario activar esta adición.-

Si se eleva la temperatura, Schweitzer y Lungwitz hallaron (11) que la absorción es más rápida pero la acción del yodo se vuelve irregular originando reacciones muy complejas-

Hübl resolvió esta dificultad utilizando un elemento de transporte el Cl_2Hg reconociendo que en solución alcohólica, en presencia de ésta sal, el yodo reacciona de una manera constante y perfectamente definida con los ácidos grasos y particularmente con sus glicéridos, los que los absorben dando compuestos saturados que permanecen indiferentes. Este fenómeno se manifiesta de una manera regular y constante; luego la cantidad absorbida por un aceite puede servir para determinar la naturaleza y hasta su pureza pues ésta es próximamente constante para una especie y varía sensiblemente de una a otra pues cada una está constituida por diferentes cantidades de uno o varios ácidos.-

~~.....~~

(11) Journ.S.Chem.Ind. 1894, 616 de Mangrané Ob. cit.-

II

ME TODOS USADOS HASTA EL PRESENTE.-

Puede decirse que eléjido el Br y el I, y últimamente también el vapor de Cloro (12) como los elementos aptos para reaccionar con las grasas, ellos han sido los más usados en los métodos analíticos de determinación de aceites y grasas, y la publicación de nuevos procesos y modificaciones de los métodos originales fué en aumento; pero éstos, a excepción de algunos, más que métodos en sí, fueron nuevas aplicaciones sobre interpretaciones particulares de la forma de reaccionar dichos halógenos con los glicéridos de los ácidos grasos no saturados.-

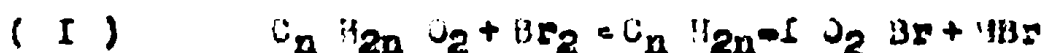
Señalen presentarse dos fases: una de adición y una de sustitución. La primera según la reacción:



~~~~~

(12) Croxfor, Analyst 1929, 54, 445.-

La última estaría determinada por la presencia del ácido halogénico respectivo, según el trabajo de Parker C. Mac Ilhiney que distingue el bromo que se adiciona, es decir el absorbido por los cuerpos no saturados y el de nueva fijación pero ya sobre el compuesto saturado con formación de productos de sustitución apareciendo el HBr que se pone en evidencia agitándolo con  $\text{NO}_2\text{Ag}$



La cantidad de HBr muestra el Br que ha sustituido al H y será el Br de sustitución. Propuso un método en el que determinaba primero el bromo total y luego aparte el de sustitución. Restando el doble de este bromo de el total tenemos el bromo de adición. Es evidente que el índice de sustitución debe doblarse porque para un átomo de bromo que se sustituyó según la reacción ( I ) se formó uno de HBr lo que forma en total dos átomos de bromo.-

Como de las experiencias de Wehner y Michell la acción del bromo es instantánea Mac Ilhiney modificó su método (13) utilizando en método iodométrico de Schweitzer

.....

(13) An. Chem. S. 1899, 1080 de Bouffrey y Marquet Anal. Chem.-

Lungwitz (14).- Opera así: En un frasco con tapa esmerilada coloca una cantidad pesada de grasa la que disuelve en 10 cc de  $Cl_2C$  agregando 20 cc de  $Br \frac{H}{3}$  disuelto en el mismo disolvente (el reactivo se toma con una pipeta unida a un aspirador de caucho).- Al mismo tiempo se hace una comparación con un ensayo en blanco.-

Después de las primeras tentativas de hallar el índice de  $Br$  por volumetría Helner y Michell publican en (15) un método para determinarlo por gravimetría en el que indican: Disolver en un matraz de boca ancha con poco  $Cl_2CH$  1 a 3 gr de aceite añadiendo bromo puro hasta un pequeño exceso, se calienta al baño maría hasta eliminar el exceso agregado, lo que se nota por no desprenderse más vapores de bromo, se disuelve el residuo en un poco de  $Cl_2CH$  y nuevamente al baño maría quitando así todo resto de bromo no combinado y finalmente a estufa hasta peso constante.-

Utilizado para aceites de maní da valores sumamente altos comparados con el Hübl, pues para expulsar el

(14) J. Soc. Ch. Ind. 135.-

(15) The Analyst 1895, 50.-

exceso de bromo, se requiere mantener a temperatura de baño maría un largo período de tiempo lo que produce sustitución; además, el manipuleo se hace dificultoso, aun los vapores de bromo se eliminan bajo campana.-

Este método da resultados concordantes bajo condiciones estrictamente empíricas.-

Waller en la misma época, (16) describe un método semejante y lo aplica al aceite de oliva, hallando valores concordantes con el Vóbl.-

Poco tiempo después, utilizando la propiedad de los aceites de elevar la temperatura al saturar su doble ligadura con los halógenos, Zehner (17) propone un método bromotérmico. Emplea un tubo donde coloca la grasa disuelta en  $Cl_2CCl_4$ ; mide su temperatura le añade 1 cc exacto de bromo, y agita, anotando la temperatura con termómetro sensible a  $1/5$  de grado, los resultados que se obtienen dependen de las condiciones experimentales precisas, de la capacidad del tubo, de la manera de agitar, y aún del termómetro, por lo que

(16) Chem. Ztg. 1895-1786-1831 de Wolde Ob. cit.-

(17) The Analyst 1895, 148.-

conviene determinar un factor, por medio de la comparación con los resultados obtenidos con aceites de índices exactamente conocido.-

La determinación por este método puede efectuarse en 15", suministrando un medio de ensayo rápido preliminar, no haciéndose necesario el empleo de reactivos especiales, y requiriendo tan solo el uso de bromo líquido,  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y el aceite a analizar. Se obtienen valores un poco bajos. Da buenos resultados el sustituir el empleo de bromo líquido por solución de bromo en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ .-

Basado también en la acción del bromo, Finkler (18) teniendo en cuenta que, en una solución de bromuro y bromato de potasio, la acción de una ácido más fijo, (utiliza el  $\text{HCl}$ ), pone en libertad bromo; propone un método basado en el empleo de esta solución, la que en contacto con un ácido graso satura su doble ligadura. La mesola indicada es la siguiente:

25 cc de  $\text{BrO}_3\text{K } 0,2\text{N} + 10 \text{ Cl}_4\text{C} + 1\text{gr BrK}$  disuelto  
en 15 cc de  $\text{H}_2\text{O} + 10 \text{ cc de HCl al } 10\%$

.....

(18) Pharm. Ztg. 3-11-1909 de Holde Ob. cit.

El exceso de Br formado, en presencia de IK que se añade posteriormente, deja I en libertad, que se titula con Hiposulfito de la manera corriente; este método fué corregido por Weiser y Donath (19) variando las concentraciones, y por el mismo Winkler (20) quien indica nueva forma de titular el Br en exceso. Recientemente Albert Hanson (21) modifica el método de Winkler variando en la mezcla la proporción de IK en la que agrega 5 gr. en vez de 1 gr. Las objeciones a este método son: ser influenciado por la luz, producir pérdida de bromo y obtenerse bajos resultados con aceites de elevado índice de yodo.-

Aun embargo, experimentos hechos con este método dieron para el aceite de oliva un índice de yodo igual a 85,5 idéntico a 86,1.-

En nuestros días un método rápido de determinación de la absorción de hidrógeno por pequeñas cantidades de aceites y grasas es el conocido por Winkler (22). Una gota de acei-

~~El método de Winkler para la determinación de la absorción de hidrógeno por aceites y grasas es el conocido por Winkler (22). Una gota de acei-~~

(19) An. Chem. 27, 11, 1911, de Langens ob. cit.

(20) Id. 15, 201, 1922

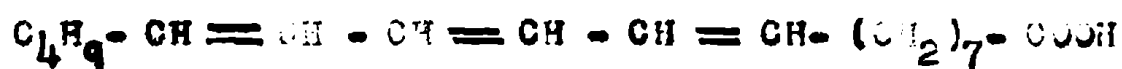
(21) Z. Anal. Chem. 59, 1920 de Heide ob. cit.

(22) An. Quím. 1, 12, 55 7,





dicción de  $\text{ClI}$  se efectúa en tres etapas: la primera que se completa en pocos minutos; la segunda al cabo de dos horas y despues de seis días se completa la tercera. De aquí que los valores de  $\text{Yodo}$  previamente recordados para el tung-oil representan las  $2/3$  partes de la absorción. Los vapores de  $\text{Br}$  sin embargo, actúan de un modo diferente de como lo hace el  $\text{ClI}$  pues satura simultaneamente las tres dobles ligaduras del ácido oleostearico no saturado.-



En, en la precitada publicación utiliza el comportamiento del vapor de Bromo como base de método de determinación de la cantidad de triglicérido oleostearico en el tung-oil: determina en primer término, el valor de  $\text{I}$  por el método de Wijs, para obtener el valor normal de los sistemas no conjugados de dobles ligaduras (A); luego determina el valor de  $\text{I}$  por el método de vapor de  $\text{Br}$ , para obtener la completa saturación halogenada de las ligaduras no conjugadas y tambien del glicérido oleostearico (B) cuyo peso molecular es 872, (Halla teóricamente que la absorción de  $\text{I}$  de esta grasa que corresponde para 12 átomos de  $\text{I}$  es igual a 174,8 y para 18 átomos de  $\text{yodo}$  es igual a 262,5). Si con un aceite dado, se

determinan (24) por el método de Fijer y por ciento de I en los hornos y por el método de vapor de Br absorbe B por ciento se tiene:

$$\frac{A}{B} = \frac{262,5 - 174,8 - (q-p)}{q-p} = \frac{87,7 - q-p}{q-p}$$

De donde para cualquier ejemplo el porcentaje de:

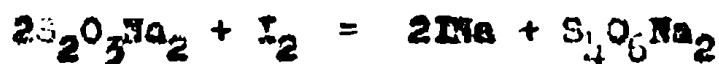
$$B = \frac{(q-p) 100}{87,7}$$

Los inconvenientes principales motivados por el empleo de Bromo se pueden resumir primero en que la energía de combinación con los cuerpos grasos no saturados, hace que en ciertos casos no se limite su acción a la fijación en las dobles ligaduras sino que también desaloje un H, lo que se nota por la formación de HBr; en cuanto a las determinaciones gravimétricas, su peso atómico comparado con el peso de la molécula del glicérido, determinan diferencias de peso muy pequeñas, lo que aumenta la posibilidad del error de las pesadas y hace difícil la apreciación exacta, por otra parte en lo que se refiere al orden práctico las manipulaciones con Br son siempre incómodas. Debe concebirse el método indicado por K W. Rosenmund y W. Eshahn quienes trabajaron conjuntamente con V. Rosenberg, Grus-

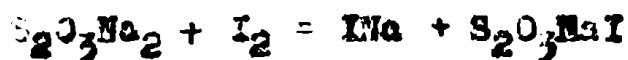


Los glicéridos saturados permanecen indiferentes. Luego de disolver la materia grasa en el Cloroformo H<sub>2</sub>O mezcla el producto con alcohol etílico que lleva en solución Cl<sub>2</sub>Hg 6 I los que permanecen sin reacción entre aparente, presentándose limpia la solución.-

Luego de un cierto tiempo de contacto, considera la reacción terminada y mide el exceso de I que no reaccionó, deduciendo por diferencia la cantidad fijada por el cuerpo graso; H<sub>2</sub>O utiliza para esta determinación el hiposulfito de Na que reacciona según la siguiente ecuación:



Según F. Rasching (28) esta reacción se lleva a cabo en dos etapas:



Debemos tener en cuenta la presencia del Cl<sub>2</sub>Hg. Al diluir la solución el Cl<sub>2</sub>CH va al fondo mientras que la solución alcohólica diluida de I y Cl<sub>2</sub>Hg sobrenada.-

Si en un medio parecido agregamos hiposulfito de

~~~~~

(28) B. B. 42, 2088, 1916 de Treasvli. Quim. Anal.-

Ha, esta sal dá con el Cl_2Hg un precipitado blanco que desaparece mientras haya I libre, que reacciona preferentemente en el hiposulfito; pero apenas el I desaparece se forma una turbidez que confunde el término de la reacción.-

Habi evita este inconveniente agregando al líquido antes de la reacción, un exceso de IK que transforma el Cl_2Hg en I_2Hg el que se disuelve inmediatamente. Luego una solución I_2Hg en IK no precipita con hiposulfito el que se transforma en tetracionato por el I libre, permaneciendo soluble en el yoduro. Finalmente agregando engrudo de almidón el líquido se vuelve azul desapareciendo este color en el preciso momento en que todo el I se transforma en IK. La presencia de una cierta cantidad de IK es indispensable, porque además de lo referido anteriormente actúa como disolvente en compañía del alcohol y toma pequeñas cantidades de I libre que el Cl_2CH arrastró.-

El método pone de manifiesto el número de dobles ligaduras existentes permitiendo establecer la naturaleza íntima de la materia grasa; pero poco después mostró ser complejo, obscuro su mecanismo químico y, como vemos en el curso de este trabajo, sujeto a variaciones, no solo por

la disposición eventual de dobles ligaduras, sino también por transformaciones sufridas por el reactivo durante el tiempo de contacto, temperatura, disolvente etc, lo que determina resultados diferentes según el operador.-

Esto hizo que el método dado en 1888 por Hubl fuera estudiado por muchos químicos, apareciendo un gran número de modificaciones. Así: Say Zeff propuso que el Cl_2Hg se sustituyera por el I_2Hg ; Fahrion (29) recomendó el uso del alcohol metílico en lugar del etílico. Bond y de Gill propusieron (30) la mezcla de iguales volúmenes de éter y ácido acético y otros, de anhídrido acético con acetato de etilo.-

Propusieron de un modo diverso la duración del tiempo de contacto (31). También se fijó diversamente el exceso de I a emplear(32).-

Otro punto discutido es el momento de titular la

(29) Chem Zeit 1893 pag. 1000 de Holde Ob. cit.-

(30) id. 1900 p. 56.-

(31) Fahrion-Holde-Homson y Ballantyne-Dieterich-Benedich-Henriques.-

(32) Fahrion-Holde-Dieterich-Wijs.-

prueba en blanco; unos propusieron hacerla al principio, otros al final y finalmente hubo quien propusiera efectuarse pruebas, una de comienzo y la otra al fin, promediando ambos resultados.-

Esta diversa manera de operar contribuyó naturalmente a quitar exactitud y restar concordancia a los índices de yodo ocasionando una gran confusión en torno a del método, por obtener no pocas diferencias en los resultados; se establecieron una cantidad de reglas y modificaciones del método, que resultaron peores que el originario y los resultados no parangonables hicieron creer que exista en la capacidad de absorción del yodo por parte de varios tipos de un mismo aceite, una oscilación entre grandes límites, lo que disminuiría el valor de la constante de Hahl.-

Sin embargo, del análisis de estos trabajos resultan enseñanzas provechosas, la comparación que efectuamos de ellas nos permitió elegir el método que concordiando con el primitivo de Hahl ofrece índices de límites estrechos de valores comparables y lo hace más racional. En ella se halla incluida la modificación de Haller que es la más notable y

que obvia el inconveniente de la poca estabilidad que presenta la solución (33). Las causas tenidas en cuenta y que veremos en detalle, fueron las siguientes: cantidad de sustancia a emplear, disolventes, concentración de las soluciones, relación existente entre el yodo y el Cl_2Hg , relación existente entre el yodo y la grasa, momento más conveniente de empleo de la solución de yodo de Hohl, influencia de la duración de contacto teniendo en cuenta tiempo y acides de la solución, temperatura, exceso de reactivo, etc.-

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

.....

(33) Chem Zeit 1895 p. 1706.-

III

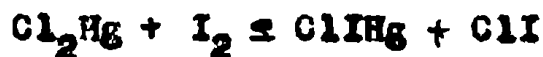
METODO DE FUEL, SU ANALISIS

INTERPRETACION DE LA REACCIONES.-

REACTIVOS NECESARIOS.- Solución de yodo: Se agita en frío 25 gra de I resublimado en unos 400 cc de alcohol de 95° y se completa con alcohol hasta 500 cc; filtrándose para separar las impurezas y partículas de I que puedan subsistir. Esta solución se guarda en frasco coloreado, cerrado al esmeril para evitar la producción de HI.-

Solución de Cl_2Hg : En igual forma que la solución anterior se disuelven 30 gr de esta sal en 500 cc de alcohol de 95° puro. Se filtra y se conserva también en forma semejante. Estas dos soluciones se mezclan en volúmenes iguales en la cantidad necesaria para el número de ensayos que se deba practicar.-

Puestas en contacto ambas soluciones comienza a establecerse un equilibrio en la siguiente forma:

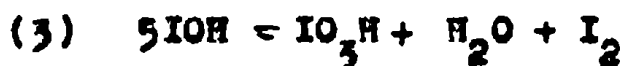


En presencia del H_2O contenida en el alcohol de 95% se produce la hidrólisis del ClI formándose ácido hipoyodoso.-

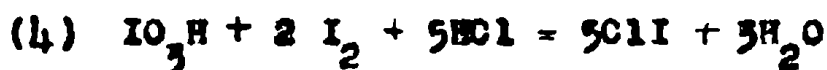


La reacción (1) responde a la idea de Ephraim y de Waller en lo que respecta a interpretación de la forma de actuar la solución de H_2O . La (2) es para Wijs y otros la reacción fundamental que se emplea al preparar la solución H_2O ; estas dos teorías son analizadas luego.-

El ácido hipoyodoso se transforma lentamente; pues el ión IO^- es muy inestable y se transforma en el ácido yódico & I libre según:



El I libre y el ácido yódico formados en presencia del HCl de la reacción (2) determinan la nueva formación de ClI.-



Además de esto, debemos considerar la acción que ejerce el ácido hipoyodoso sobre el alcohol presente, determinando su transformación en aldehído etílico.



La presencia de la aldehida en la solución de Hbbl vieja fué directamente comprobada.-

Estas reacciones muestran el equilibrio complejo que se establece en la solución de Hbbl y saca por consecuencia que la cantidad de IOH formado será menor que aquel descompuesto, explicando así la disminución del título de solución de Hbbl. Para establecer el momento más conveniente de su aplicación, verificamos el valor de yodo activo a partir del instante de preparada la solución. Se tomaron soluciones de Cl_2Hg & I preparadas de acuerdo a las indicaciones precedentes, mezclando ambas en proporciones iguales y colocando el líquido resultante en frasco de color caramelo, absolutamente limpios, con cierre esmerilado, los que se guardaron en sitios frescos, al abrigo de la luz.-

Inmediatamente de mezcladas ambas soluciones, determinamos su valor tratando 25 cc de la mezcla en un erlenmeyer de 300 cc, con 10 cc de solución acuosa de IK al 10% y 100 cc de agua destilada y titulando con hiposulfito de Na $\text{H}/10$, añadiendo casi al final de la reacción engrudo de almidón como indicador.-

Todas estas titulaciones fueron repetidas prome-

diándose los resultados.-

El cuadro siguiente señala los valores hallados:

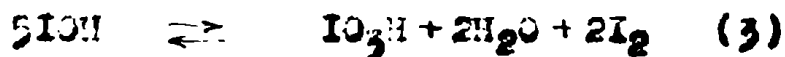
S O L U C I O N D E H U B L			
Tiempo de preparada	cc. de hiposulfito de Na. $\frac{N}{10}$ gastados	Tiempo de preparada	cc. de hiposulfito de Na. $\frac{N}{10}$ gastados
0 minuto	49,86	31 h.	48,38
15 "	49,86	33 h.	48,34
30 "	49,82	36 h.	48,26
45 "	49,78	39 h.	48,14
60 "	49,70	42 h.	48,04
90 "	49,68	45 h.	47,96
2 h.	49,64	48 h.	47,88
2 1/2 h.	49,61	3 días	47,04
3 h.	49,59	4 "	46,26
3 1/2 h.	49,51	5 "	45,55
4 h.	49,56	6 "	44,94
5 h.	49,42	7 "	44,42
6 h.	49,38	8 "	43,98
7 h.	49,27	9 "	43,56
8 h.	49,23	10 "	43,18
9 h.	49,16	2 semanas	41,78
10 h.	49,12	3 "	39,82
11 h.	49,10	4 "	38,06
12 h.	49,08	5 "	36,32
14 h.	49,01	6 "	34,84
16 h.	48,92	2 meses	32,18
18 h.	48,80	3 "	27,28
20 h.	48,75	4 "	24,76
22 h.	48,66	5 "	21,78
24 h.	48,60	6 "	19,28
26 h.	48,52	7 "	17,30
28 h.	48,46	8 "	15,90

En el cuadro anterior se nota que el descenso del valor del yodo se produce en una forma constante a partir del momento de la mezcla, pero luego de las 24 horas, la velocidad de disminución es mucho menor que la de las primeras horas. Esto es lo que nos decidió elegir como instante más conveniente para emplear la mezcla, el de 24 horas, a partir de su formación.-

Además, como veremos luego, resultando más racional el establecer como tiempo de contacto o de absorción entre la grasa y el reactivo 7 horas, podemos notar en el cuadro anterior que es muy poca la variación natural que sufre el reactivo, desde las 24 a 31 horas después de preparado, y que representa respectivamente el comienzo y fin de la reacción.-

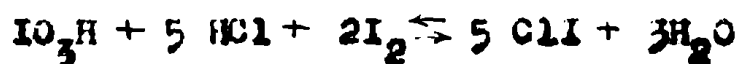
Esta forma de proceder elimina la duda de cuándo debe titularse la muestra en blanco.-

Del análisis de los equilibrios existentes en la solución de HbI_2 , se desprende que la disminución de su título es debida según la reacción (2) y siguientes pág. 29 a la formación de IOH por la presencia de H_2O en el alcohol. Así:

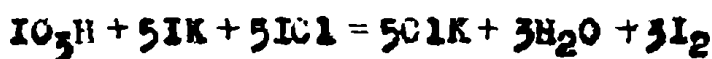
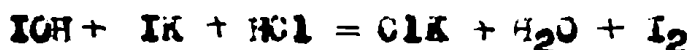


Luego usando alcohol puro, se tendrá una solución más estable, pero esto no es práctico por la dificultad de tener el alcohol en tal estado.-

Waller (34), indicó una modificación importante: la adición a la solución de una cierta cantidad de HCl que incline el equilibrio de la reacción (2) hacia la izquierda; así mismo, en el caso de haberse formado ácido yódico (3) el HCl obrará sobre este para regenerar el ClI



En el momento de titular la solución, al agregar IK, el ácido hipoyodoso y el yódico que no reaccionó con el HCl, se descomponen dejando I en libertad



La modificación es la siguiente:

Solución de yodo (Waller).- Se disuelven en frío 25 gr de yodo resublimado en 400 cc de alcohol de 95°, se

(34) Chem. Zeit. 1895 pág. 1876.-

agita, se completa a 500 cc, y se filtra para separar las impurezas que puedan subsistir. Simultaneamente, en otro frasco se disuelven 30gr de Cl_2Hg sublimado, en 400 cc de alcohol de 95°, se añade 50 cc de HCl Del. 19 se completa a 500cc con alcohol de 95° y se filtra.-

Se mezclan las dos soluciones y se pueden conservar a la luz en frascos blancos cerrados al esmeril.-

Esta solución es de gran estabilidad (35) y tiene una eficacia casi constante.-

Del análisis de la solución de Waller con el objeto de conocer la variación de su título, luego de diferentes períodos de tiempo, obtuvimos los siguientes resultados, los que para mejor comprensión los comparamos con los hallados para la solución Hubl en iguales condiciones.-

Ambas soluciones se guardaron durante todo el tiempo en frascos grandes color caramelo, cerrados con tapón esmerilado, absolutamente idénticos.

Se emplearon en todos los casos 25 cc de solución y las determinaciones fueron hechas por duplicados:

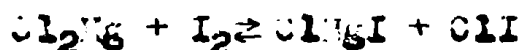
Salicilato de Sodio

(35) Henri.Ch.Rev.1898 p.4 de Lewkowitsch Ob. cit.-

COMPARACION DE ESTABILIDAD		
Tiempo de Preparación	cc. de hiposulfito de Na $\frac{N}{10}$ gastado	
	Sol. Wbl	Sol. Waller
0 minuto	49,86	49,96
1 hora	49,70	49,96
2 "	49,64	49,94
4 "	49,58	49,90
12 "	49,08	49,90
24 "	48,60	49,90
2 días	47,88	49,90
3 "	47,04	49,86
4 "	46,26	49,82
1 semana	44,42	49,58
2 "	41,78	49,56
3 "	39,82	49,46
4 "	38,06	49,30
2 meses	32,18	48,77
3 "	27,98	48,43
4 "	24,76	47,93
6 "	19,28	46,72
8 "	19,30	46,82

El cuadro nos muestra la estabilidad casi constante obtenida por la adición de HCl a la solución de Wbl y confirma la interpretación de Waller. Su comportamiento con las grasas apoya la teoría de Fijs que indica el ácido hipocloroso como el agente activo para la satura-

ción de las dobles ligaduras, en opinión de Ephraim y otros incluso el mismo Fija, en una primera oposición quienes sostenían que aquel era el ClI puesto en libertad al mezclar la solución de yodo con la de cloruro mercurico:



Ephraim demostraba que utilizando una solución alcohólica de ClI se obtenía con el ácido oleico un índice igual al de Hubl y sostenía que el agente activo fuera únicamente el ClI, porque en experiencias semejantes hechas con Cl_2I los resultados no concordaban.-

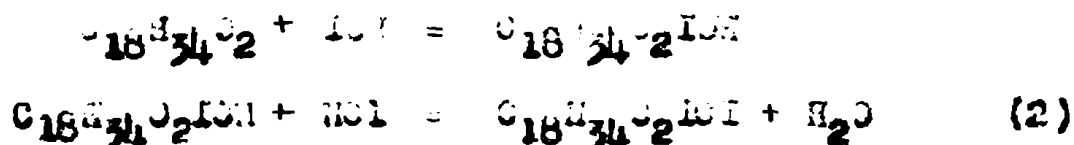
Si el agente activo fuera el ClI la solución de Waller con una concentración mayor de este compuesto, debía tener una reacción más rápida que la de Hubl; esto no sucede, pues cuanto mayor es la concentración de ClI presente, menor es la velocidad de adición.-

Fija, en cambio, lo explica satisfactoriamente suponiendo que el agente sea el HCl formado por la acción del ClI en el agua:



La adición de HCl a la solución de Waller hace que el equilibrio se incline hacia la izquierda, explicándose

dose así su acción lenta por hallarse retardada la producción de ácido hipocloroso. Tomando como ejemplo el ácido oleico, la reacción se efectuaría en la siguiente forma:



Esto se comprueba porque se puede aplicar con éxito en la determinación del índice de yodo de todo el ácido hipocloroso recientemente preparado. Como en todos, el producto final obtenido en el análisis por Hubl y expresado en (2).-

En la práctica, estimándose por vía volumétrica la absorción de halógeno referida a yodo, es de una importancia relativa que sea el yodo, el cloro o ambos la parte de halógenos fijados a las grasas; tiene en cambio valor muy grande el conocimiento del mecanismo de las reacciones intermedias al permitir establecer las condiciones más favorables para la reacción total.-

Con el empleo de la solución de Hubl modificada por Haller, debe tenerse especial cuidado en el tiempo de contacto, pues como vimos, el HCl libre retarda la absorción de yodo. Después de un tiempo de 18 horas de contacto encontramos resultados semejantes a los de Hubl.

Aquella solución permite efectuar un solo ensayo en blanco, siendo indiferente titularlo al principio o al final; nosotros lo determinamos al final. En el cuadro puesto al final de este trabajo se encuentran los resultados obtenidos para nuestros aceites.-

Solución de almidón:- Disuélvase en un poco de H_2O fría un gr de almidón el que se vierte sobre unos 300 cc de agua hirviendo ; se agita y se deja en reposo; una vez frío se decanta la porción límpida superior para utilizarla como indicador en la valoración de yodo. Puede prepararse también haciendo digerir durante una semana féculas de papas con HCl diluido ($D=1,05$) lavando luego con H_2O por decantación, hasta que el agua deja de contener vestigios de HCl y secando luego el almidón entre papel de filtro a una temperatura moderada.-

El almidón soluble en agua de Zulkowsky que se encuentra en el comercio es mucho más cómodo: disuélvase 1 gr de almidón en 100 cc de agua caliente, haciéndose más sensible si se añaden unas gotas de solución de IK.-

Se agrega un poco de I_2Hg para conservarla, o se hierve con 1 gr de ácido salicílico y filtra. Mucho mejor

es esterilizarlo; para ello se coloca en frascos que se sumergen hasta el cuello en baño maria caliente durante 2 h, luego se tapan con corchos blandos que se pasaban por la llama.-

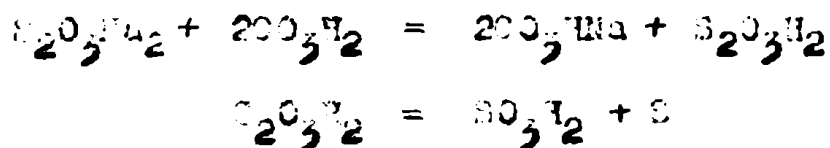
En esta forma se conserva por tiempo ilimitado sin que aparezca la más mínima traza de vegetación. Conviene siempre tenerla en frascos pequeños.-

El yodo libre, en presencia de ácido iodhídrico o ioduros solubles colorea de azul el engrudo de almidón. Al aumentar las concentraciones de los iones yodo, aumenta su acción hasta un cierto límite; de aquí se deduce que al practicar el análisis deben elegirse las raciones de concentración más cercanas a las que se tenían al determinar el factor.-

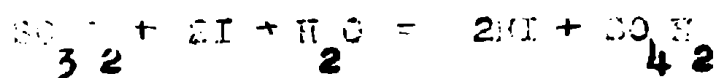
Solución de yoduro de potasio:- Se prepara una solución acuosa al 10 %. El I_2 empleado debe ser puro, exento de IO_3^- ; esto se verifica añadiendo HCl , que con IO_3^- deja yodo libre el cual, con una gota de engrudo de almidón dará coloración azul. El del comercio es siempre impuro, se puede usar teniendo en cuenta el yodo libre que encierra.-

Cloroformo:- Debe ser puro; se le ensaya mezclán-
dolo con 10 cc de yodo valorado y dejándolo 3 horas en con-
tacto, titulándolo luego con hiposulfito. No debe haber ab-
sorción. El Cl_4C y el C_6H_6 exentos de clóforo (36) puede
sustituir al Cl_3 .

Solución de tiosulfato de Na:- Se disuelven 25gr
de esta sal que corresponden próximamente a 1/10 de mol gr
de tiosulfato sódico cristalizado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$; P.M.=248,22gr) en
un litro de agua. El CO_2 contenido en el H_2O destilada
cambia el valor del factor de la solución



La presencia del azufre en suspensión hace que la solu-
ción aparezca inmediatamente turbia. Esta transformación
hace que el factor crezca porque el ácido sulfuroso consu-
me más yodo que el ácido tiosulfúrico:



Una vez que reaccionó de todo el ácido carbónico conte-
nido en el agua, la solución se conserva durante meses sin

ximadamente 1 gr de IK en 200 cc de H₂O, dejándose caer al mismo tiempo, el pesa filtro y el tapón que se le quitó segundos antes de ésta operación.-

No sea conviene verter el contenido del pesafiltro en el matras porque entonces se produce pérdidas. La solución de yodo obtenido se titula con hiposulfito.

Se calcula luego dividiendo el peso de yodo empleado por los cc de hiposulfito gastados; hallamos así a cuanto I corresponde cada cc de hiposulfito. La titulación con biyodato potásico se basa en que si se hace actuar a éste en una solución de IK acidulado con HCl se verifica la reacción siguiente:

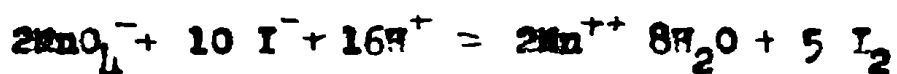


Se disuelven 3,2496 gr de biyodato potásico puro, que representan su peso molecular dividido por 120, y se agrega agua destilada hasta formar un litro.

Se toman 10 cc de esta solución, los que tratados con un exceso de IK y HCl separan tanto yodo como el contenido en 10 cc de una solución N/10 de éste, luego, mediante la solución propuesta se puede tener en cualquier momento una solución de yodo N/10 con solo disolver en un

vase de precipitación una a dos granos de IK en la menor cantidad de agua, agregar 5 cc de HCl 1: 5 y añadir a esta solución 20 cc exactamente medidas de biyodato.

Con ésta solución se determina el factor del hiposulfito sódico. Con el permanganato potásico se procede del mismo modo que en el caso anterior; pero si se añade a una solución de IK acidulado con HCl, el permanganato es reducido a sal de manganeso quedando en libertad una cantidad equivalente de yodo:



La riqueza de la solución de permanganato potásico no cambia cuando se la conserva con cuidado. El inconveniente que presenta, es la reducción que sufre al contacto de los polvillos orgánicos del aire cada vez que se abre el frasco.

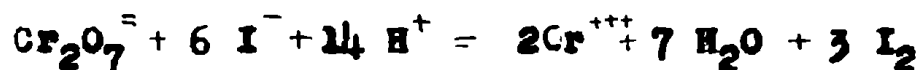
De la variedad de métodos existentes para su valoración exacta, el método propuesto por Vohlard para determinar el factor de una solución de hiposulfito, es preferible por lo rápido, seguro y simple.

El procedimiento es igual al indicado para la solución de biyodato.

Con el bicromato potásico se utiliza también la

propiedad (38) que tienen algunos cuerpos de dar, en contacto con una solución ácida de IK una determinada cantidad I.-

En el caso presenta el ácido crómico se reduce cuantitativamente a sal de cromo verde, poniendo en libertad una cantidad equivalente de yodo:



Luego, para preparar una solución N/10, se deben pesar 4,9033 gr de dicromato potásico purísimo disolviéndolo en agua hasta el volumen de un litro. Para los cálculos posteriores conviene mejor tener soluciones que dejen en libertad 0,01 gr de yodo por cc; para ello calculamos la cantidad de dicromato potásico necesaria por medio de la siguiente proporción:

$$12,693 : 4,9033 :: 10 : x \therefore x = \frac{4,9033 \times 10}{12,693} = 3,863 \text{ gr}$$

de la sal potásica que se disuelve en agua destilada hasta el volumen de un litro. El factor del hiposulfito se determina en la siguiente forma: en un erlenmeyer de 500 cc se ponen 20 cc de dicromato potásico a los que se añaden 15cc

~~~~~

(38) demostrada por Buns en A.d. Chem., p. 68, 265 de C.R.F. Anal. Quim.-

de solución de IK al 10 %, 5 cc de ácido clorhídrico N = 1,10 y 300 cc de agua destilada.-

El yodo se separa cuantitativamente valorándolo mediante la solución de tiosulfato en prueba. Hacia el final de la valoración se añade un poco de engrudo de almidón y se añade tiosulfato hasta que la coloración del líquido pasa del azul verdoso al verde claro marcado.-

La dilución indicada es la más conveniente, porque si es más concentrado, el cambio de color no se marca bien. Los 20 cc de bicromato potásico corresponden a 0,2 gr de yodo, luego, los cc de tiosulfato empleados corresponden a esa cantidad de yodo.-

#### MODO OPERATORIO

La determinación del índice de yodo se efectúa ordinariamente sobre los aceites puros menos frecuentemente sobre sus ácidos grasos separados por saponificación.

Esta última forma permite evitar las diferencias encontradas en aceites de la misma especie, pero de ácidos variable; tiene las desventajas de que el índice hallado,

falta la influencia particular ejercida por los ácidos grasos solubles existentes en las grasas, y además el peligro de oxidación que pueden sufrir durante la preparación y desecación los ácidos grasos, especialmente los de los aceites secantes, que no es fácil evitar.-

Preparación de la muestra:- El aceite a analizar debe ser previamente librado de las impurezas que pueda contener. Para ello, se mantiene el aceite a unas 60° en baño maría durante media hora y se filtra, evitando que el agua que se depositó en la parte inferior pase al filtro.-

La saponificación de la materia grasa presenta ciertas dificultades porque los diferentes glicéridos no lo hacen con igual facilidad; así, se ha establecido que la oleína es hidrolizada con más dificultad que la estearina y la palmitina; en efecto, la saponificación de 1 aceite de oliva por las sales alcalinas concentradas en frío o en caliente, con ayuda del alcohol, se efectúa difícilmente, pues por el ataque del hidróxido de potasio, el jabón apenas formado se separa, retardando por consecuencia la saponificación de las partes neutras que no se disuelven en la masa.-

Para obtener una saponificación completa es necese-



sario una cantidad, en pequeño exceso, de hidróxido de potasio; en general, la proporción es un gramo de sustancia grasa para 0,3 a 0,5 gr de KOH, una cantidad mayor, perjudicial.-

Varios experimentadores aconsejan proporciones diferentes; así, Benedik indica para 10 gr de grasa 5 de KOH y 30 de alcohol; Isel de Schepper y Geitel parten de 20 gr de grasa y añaden 40 cc de KOH  $D=1,4$  y 40 cc de alcohol de 95°; agregan además (39) un poco de éter que hace mayor el contacto íntimo entre las grasas y el alcalí, adición que es apoyada por Rehner (40) Duclaux y otros.-

Aún así Henriques (41) dice: que los métodos usuales de saponificación carecen de fundamento y aconseja disolver la grasa en éter de petróleo para tratarla luego con KOH en solución alcohólica durante doce horas en frío; en esta forma, la saponificación es completa; tiene la ventaja de prolongar en un tiempo tan largo una operación

(39) Bin. Pol. Jon. 245-295 de J. Frit. Fab. et Raf. Nio.-

(40) Ze anal. 1893 de G. Lange An. Chim Ind.-

(41) Jou. Soc. Chem. Ind. 1896-299, 476 de L. y Lec. An. Alim.-

que pueda realizarse en media hora.-

Hemos utilizado el método indicado por los Mett. uff. del. LAB. del Min. di A. I. e C. Italianos, procediendo en la siguiente forma. En un erlenmeyer de 250 cc, se ponen 20 gr de la sustancia grasa a saponificar con 40 cc. de alcohol de 95° y 15 cc. de solución acuosa de KOH al 50%, y se calienta al baño maría, agitándolo a menudo, hasta que el líquido queda homogéneo y límpido, esto ocurre generalmente a la media hora.-

El producto de la saponificación se libera primero del alcohol mediante unprolongado calentamiento del baño maría, lo que generalmente ocurre a la hora de coenzuda la saponificación. Se disuelve el residuo en 50 cc. de agua caliente; a la solución se agrega ácido sulfúrico diluido hasta reacción ácida, se agita bien, y se calienta al baño maría con el objeto de reunir los ácidos grasos fundidos que van a la superficie del líquido formando una capa límpida; operando en otra forma, los ácidos se adhieren a las paredes del vaso dificultando luego su reunión.-

Se decanta el agua ácida con un sifón o se pasa todo por un filtro húmedo lavando repetidas veces con agua

caliente, hasta que el agua que filtra no de más reacción de ácido sulfúrico.-

Conviene al principio evitar en lo posible que los ácidos grasos vayan al filtro pues prolonga mucho el lavado. La filtración se efectúa con facilidad. Se perfora el filtro y los ácidos grasos se dejan caer sobre cápsula de porcelana chica que se lleva a una estufa de 100° durante una hora.-

En esta forma los ácidos grasos quedan preparados, y se procede con ellos, para las operaciones siguientes, en igual forma que con los aceites puros.-

Cantidad de sustancias grasas a tomar:- Existe una gran diversidad de opiniones respecto a la cantidad de cuerpo graso a emplear, porque el índice de yodo representa un estado de equilibrio semejante al estudiado por Berthelot y Pean de St. Gilles para la formación de los ésteres, en nuestro caso resulta todavía más complejo, porque no solamente depende la cantidad de yodo y cuerpo graso no saturado presente, sino también de la influencia que ejercen, las reacciones especiales entre el alcohol y la mezcla de yodo y  $\text{Cl}_2\text{Hg}$ ; esto obliga a buscar la proporción más con-



tivo, así: Fahrion indica un 50 % del yodo empleado, (100% del yodo absorbido) Dieterich y Henriquez un 60 %, Holde (46) y Turbine (47) como así también el laboratorio municipal de París indican un 75 %.-

Nuestros experimentos en los aceites de oliva, girasol y maní para determinar las variaciones del índice del yodo producidas al modificar el exceso de yodo. Usamos siempre 25 cc de solución de yodo preparada con 24 h de anticipación que añadimos a la grasa disuelta en 15 cc de cloroformo, manteniendo al contacto durante 7 horas.

El exceso de yodo se obtenía variando el peso del aceite empleado.-

Las determinaciones se hicieron por duplicado, lo mismo que el ensayo en blanco, uno de los cuales se valoraba al principio y el otro al final, procediéndose ambos.-

Se hallaron los siguientes resultados:

\*\*\*\*\*

(46) *Wohlenwasserstoffole im Fette* 1933.-

(47) *Chem. Ind* 1933).-

| INDICE DE YODO                |         |       |       |
|-------------------------------|---------|-------|-------|
| EXCESO DE<br>YODO<br>EMPLSADO | ACEITES |       |       |
|                               | GIRASOL | MANI  | OLIVA |
| 25 %                          | 124     | 96,1  | 81,82 |
| 50 "                          | 124,36  | 96,37 | 82    |
| 75 "                          | 124,75  | 96,62 | 82,36 |
| 100 "                         | 124,84  | 96,68 | 82,40 |
| 125 "                         | 125,02  | 96,91 | 82,51 |
| 150 "                         | 125,18  | 96,98 | 82,65 |
| 200 "                         | 125,34  | 97,12 | 82,74 |

Del cuadro se desprende la influencia del exceso de yodo tanto más notable entre los límites extremos, especialmente con los aceites de mayor índices; entre los valores de 50 y 100 % de exceso de yodo no se encuentran diferencias marcadas ya que las variaciones observadas entran en los límites ordinarios de análisis, siendo las más convenientes las de 75 % de exceso. Puede considerarse que se añadió este exceso, si al final de la titulación los co

del hiposulfito gastado para la titulación del blanco, representan proximate el doble de los gastados para la solución con la grasa.-

Peso de la sustancia grasa.- Se pesan cantidades pequeñas de aceite, que oscilan entre 0,1 a 0,5 grs según su viscosidad, los que se introducen en un frasco de 500 cc con tapón esmerilado, asegurándose previamente que su cierre sea hermético.-

Hemos encontrado práctico en usar para la pesada cápsulitas de vidrio de 1 cm de profundidad, hechas con tubos de ensayo común, con fondos aplanados a la llama del gas. Equilibrada la balanza con la cápsulita, es fácil pesar exactamente la cantidad la cantidad que se desea, dejando caer en la misma, desde un tubo con punta capilar el aceite gota a gota; además esta cápsulita entra con facilidad por la boca del frasco, debiéndose introducir con cuidado para evitar que el aceite salte.-

Se procede luego a la disolución de la grasa, agitando en forma circular.-

Disolvente.- Hemos utilizado cloroformo y tetracloruro de carbono; obteniendo, con ambos resultados idénticos.

ticos. Se agregan 10 cc de disolvente, cantidad que disuelve fácilmente la grasa y al mismo tiempo, en otro frasco semejante, se introducen 10 cc de disolvente añadiéndose, con excepción de la sustancia grasa cantidades de soluciones exactamente iguales a las agregadas al frasco que contiene la muestra en examen, para proceder, por último, a la titulación del frasco en blanco. Disuelta la grasa se añade la

Solución yódica.- Se miden exactamente 25 cc de solución yódica preparada 24 horas antes, los que se dejan caer con cuidado en el frasco, teniendo en cuenta que cualquier pérdida determinará diferencia en los resultados. Operando con una pipeta esta se coloca en posición vertical dejando escurrir el líquido, y esperando que al final se desprendan de la misma tres gotas; luego de lo cual se tapa el frasco con prestesa.-

Para evitar cualquier pérdida de yodo, conviene que previamente el tapón haya sido humedecido con solución de IK y presto luego a secar, con lo que, la débil cantidad de IK que queda adherida absorberá el yodo que podría evaporarse. Se coloca el frasco en un lugar al abrigo de la



luz y a temperatura de 15-18° durante siete horas.-

Temperatura.- Debe mantenerse el frasco durante todo el procedimiento a una temperatura de 15-18°, pues a mayor temperatura (48) la absorción es más rápida y la acción del yodo es irregular, originando reacciones complejas.-

Luz.- La luz es también un factor que no hay que despreciar por la conocida acción que ejerce sobre la solución de yodo.-

Después de haber colocado en contacto el glicérido con el reactivo, la solución debe estar rojiza fuertemente; en caso contrario, debe reiniciarse partiendo de una menor proporción de sustancia grasas. Algunos autores aconsejan añadir una nueva cantidad de solución yódica y continuar el ensayo.-

Tiempo de contacto.- Durante las dos primeras horas de contacto se produce la mayor absorción de yodo, haciéndose luego más lenta y prolongándose indefinidamente.-

~~~~~

(48) Schweitzer y Langwitz Journ. Soc. Chem. Ind. 1894 - 616.-

20 horas para los aceites de índice elevado. Herbig (60) considera suficiente 6 horas. Hay también autores que proponen preparar la solución 48 horas antes, variando el tiempo de contacto.-

En todos los trabajos se destaca que el tiempo de contacto, está en razón directa con la edad de la solución yódica. Nosotros consideramos conveniente utilizar una solución yódica preparada 24 horas antes e indicar 7 horas como tiempo de contacto, esto nos permite elegir convenientemente el momento de la titulación del ensayo en blanco, pues comprobamos, como se desprende del cuadro de la pág. 31, que la variación del título de la solución yódica es pequeña entre las 24 y 31 horas de preparada.-

Titulación de la prueba en blanco.- El momento en que debe titularse la solución testigo es un detalle importante que debe tenerse en cuenta, pues los índices que se obtienen determinando el ensayo en blanco al principio, son diferentes de aquellos que se obtienen valorándolo al final; esta diferencia es tanto más sensible cuanto mayor

sea el tiempo de contacto.-

Algunos autores aconsejan titularlo al principio, otros al final, y también hay quienes indican efectuar ambas titulaciones y promediar luego los resultados.-

Con el objeto de establecer las diferencias que resultan según la forma de dosaje, realizamos ensayos con aceites de girasol, maní y oliva, operando siempre con cantidades iguales de sustancia, variando los tiempos de contacto y calculando los índices con pruebas en blanco valoradas al principio, al final y también con el promedio de ambas.-

Empleamos 25 cc de solución yódica preparada 24 horas antes, la que añadimos al aceite disuelto en 10 cc de Cl_2CH_2 ; el yodo se hallaba en la proporción de 7% de exceso.-

En el cuadro siguiente se consignan los resultados:

INDICE DE H T B L

		G I R A S O L				M A N I				O L I V A			
de		C A L C U L A D O S C O N L A P R O B A D E B L A N C O											
tiempo	de	Antes de la absorc.	Después de la absorc.	Con el prom. de las 2	Antes de la absorc.	Después de la absorc.	Con el prom. de las 2	Antes de la absorc.	Después de la absorc.	Con el prom. de las 2	Antes de la absorc.	Después de la absorc.	Con el prom. de las 2
2	horas	124,60	124,12	124,36	96,66	96,30	96,48	82,52	82,20	82,36	96,66	96,30	96,48
3	"	124,92	124,10	124,51	96,74	96,28	96,51	82,56	82,18	82,37	96,74	96,28	96,51
6	"	125,40	124,04	124,72	96,90	96,18	96,54	82,58	82,10	82,39	96,90	96,18	96,54
7	"	125,40	124,02	124,75	96,96	96,14	96,55	82,73	82,07	82,40	96,96	96,14	96,55
14	"	126,09	123,89	124,96	97,55	96,03	96,69	83,21	81,83	82,52	97,55	96,03	96,69
19	"	126,61	123,59	125,10	97,77	95,83	96,80	83,52	81,68	82,60	97,77	95,83	96,80
24	"	127,02	122,68	125,25	98,33	95,55	95,97	84,01	81,49	82,75	98,33	95,55	95,97

Del cuadro se desprende que los índices calculados con los ensayos en blanco determinados al principio, son mayores que aquellos calculados con los valorados al final; esto es lógico, pues en los primeros no se toma en cuenta el decrecimiento natural que sufre la solución yódica atribuyéndosele al absorbido por la grasa.-

En cambio, determinándose el ensayo en blanco al final, sucede la inversa, pues mientras que en este el decrecimiento del yodo se hace en forma uniforme durante todo el tiempo de la reacción, no sucede lo mismo en la prueba, en la cual, parte del yodo es absorbido por la grasa.-

Para análisis muy exacto es recomendable efectuar en cálculo con el promedio de las dos titulaciones, pero para ensayos comunes nos parece conveniente titularlo al principio, pues el error proveniente de la inestabilidad de la solución corresponde únicamente a la cantidad en exceso, siendo todavía menor si como vimos en el cuadro respectivo se elige una duración de contacto de 7 horas con una solución preparada 24 horas antes.-

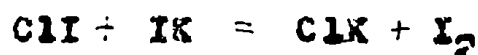
La estabilidad de la solución yódica de Hubl, de-

bida a la modificación introducida por Waller, elimina este error, pero la presencia de HCl retarda la producción del agente activo obligando a un tiempo de contacto mayor (18 horas).-

Siendo casi constante el valor de la solución, nos parece conveniente titular, con este método el ensayo en blanco al mismo tiempo que la solución con la grasa.-

Determinación de la cantidad de yodo absorbida.-

Luego de un tiempo de contacto conveniente, se procede a titular el exceso de yodo con la solución de hiposulfito; para ^{ello} se añade previamente 20 cc de solución de IK al 10 %, la que reacciona con el ClI y pone el yodo en libertad:



Otra causa importante que determina la necesidad de agregar IK es, como vimos en la pág. 24, la acción disolvente que ejerce.-

Se agita circularmente con precaución añadiendo luego 150 cc de agua destilada, debiendo cuidarse de colocar primero la solución de yoduro, pues en caso contrario se pierde el análisis. Se tapa bien el frasco y se agita fuertemente.-

En esta operación se eleva la temperatura originando el aumento de la tensión de vapor del cloroformo y del alcohol presentes, determinando con ello una mayor presión en el interior del frasco, desde el cual, al ser destapado puede saltar algo del líquido que contiene, perdiéndose el ensayo.-

Mejor encontrado muy útil tener cerca un recipiente con agua fría, donde se sumerge el frasco luego de agitado, esperando unos momentos para que, con el descenso de temperatura al contacto del agua, disminuya su presión interior, pudiendo así destaparse sin peligro.- Esta forma de actuar, aleja errores, permitiendo agitar fuertemente.-

Desde una bureta se deja caer un solución valorada de hiposulfito de sodio hasta leve color amarillo, agitando en la forma antedicha y se agragan unas gotas de almidón, continuándose la titulación con hiposulfito hasta la desaparición del azul formado.-

Realizando el ensayo en las condiciones expresadas el punto final de la titulación es neto y no deja lugar a ninguna duda. En igual forma se valora la prueba en blanco.-

Cálculo del índice de yodo.- El índice de yodo indica la cantidad de yodo en gramos que pueden ser absorbido por 100 grs. de un cuerpo graso, en las condiciones fijadas por el método. Como es sabido, los índices son obtenidos valorando el yodo no absorbido por la grasa.-

El método de Wmbl, efectuando en las condiciones detalladas precedentemente, permite obtener valores muy concordantes. Las diferencias encontradas para un mismo aceite, son pequeñas, y se pueden considerar como comunes a todo análisis.-

Los índices obtenidos con este método se establecen en el cuadro respectivo al final de este trabajo.-

En Italia los métodos oficiales (del Lab. del Min. di A. I. e C. 1929) prescriben el método de Wmbl.-

Recientemente M. Balkin (61) indica un método que titula: Determinación microquímica del número de yodo de Wmbl, operando de la manera siguiente:

Se disuelve en un frasco de 30-50 cc de capacidad y con cierre hermético, 0,1 gr de grasa o 0,03 a 0,05

~~~~~

(61) Maslov. Zhir. de 9, 5 32-3 1933 de Ch. et ind. 31, 639

gr de aceite con 2 cc de  $Cl_2OH$ , agregándose luego 3 cc de solución yódica de Habi (si es decolorada se agregan 1 o 2 cc más); se deja al abrigo de la luz 3 a 4 horas, se agregan 2 cc de IK al 10 %, y luego 10 cc de agua, titulándose finalmente con tiosulfato de sodio N/10, usando una microbureta graduada al centésimo de cc.-

En este método no se ha hecho más que reducir las proporciones de las sustancias en contacto; son pocas las ventajas que proporciona aumentando, en cambio, las posibilidades de error.-

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*  
\*\*  
\*



igual, que obtenía disolviendo 16,25 gr de ClI en 1000 cc de alcohol. Los resultados obtenidos con esta nueva solución, fueron idénticos a los de Hubl.-

Este reactivo no fué utilizado por los experimentadores, posiblemente, porque siendo muy inestable hay dificultad de obtenerlo en el comercio.-

Vijs como vimos, supuso que era el ácido hipoyodoso producido por la acción del ClI en el H<sub>2</sub>O, el compuesto por medio del cual el yodo se fija al cuerpo graso así:



Trató de colocarse en las condiciones de la reacción, preparando otra solución en reemplazo de la mezcla yódica de Hubl, preparada en la forma siguiente: Se disuelven 12,7 gr de yodo resublimado en 1000 cc de ácido acético cristalisable, determinando luego exactamente la proporción de halógeno existente en el líquido.-

Se hace pasar una corriente de cloro lavado (sin HCl) y seco hasta que el título halogénico resulte doblado. Se nota fácilmente cuando se llega a esta concentración, porque en la solución se produce un can-

bio de color muy pronunciado.-

La dificultad de preparar esta solución hizo que Wijs (63) la modificara utilizando  $Cl_2I$  e  $I$  en proporciones moleculares. En esta forma resulta fácil la preparación de la solución si se tiene en cuenta que en el comercio se encuentra  $Cl_2I$  puro.-

Preparación del reactivo.- En la novena conferencia de la Unión Internacional de Química pura y aplicada, realizada en La Haya en el año 1928, fué discutida la cuestión de la Standardización de la valoración del yodo, y adoptada la resolución de que el método de Wijs sería aceptado como método oficial, especialmente en trabajos forenses.-

Las directivas para el uso de este método, que se encuentran en la publicación de la conferencia, son las siguientes:

Se disuelven alrededor de 9gr de tricoloruro de yodo en 1000 cc de ácido acético puro (por lo menos al 99%), teniendo cuidado si la solución resultante se utilizara en regiones frías donde la cristalización pueda tomar lugar,

~~~~~

(63) Chem. Rev. Fett. 1899, 5 de Holde Ob. cit.-

de cambiar el disolvente por otro formado por una mezcla de 300 cc de tetracloruro de carbono y 700 cc de ácido acético.-

Se toman exactamente 5cc de esta solución, se le adiciona yoduro de potasio y agua y se determina su halógeno por medio de la solución de hiposulfito N/10.- Al resto de la solución se le agregan 10 gr de yodo pulverizado, sacudiendo fuertemente para acelerar la disolución.-

Cuando se hubo disuelto la casi totalidad del yodo, se toma otra vez 5 cc de solución determinándose el halógeno contenido. Se da por finalizada la operación cuando el halógeno hallado representa el doble del valor obtenido en la primera titulación. Se filtra y se guarda la solución en frasco con cierre hermético.-

Debe cuidarse de que el ácido acético empleado sea puro y absolutamente libre de sustancias fácilmente oxidables; en caso contrario el valor de la solución decae constantemente. Calentado el ácido con bicromato potásico y ácido sulfúrico concentrado, no ha de tornarse de verde ni aun al cabo de mucho tiempo.-

Hemos ensayado con éxito una solución preparada en la siguiente forma:

Colocamos 8 gr de Cl_2I en un erlenmeyer con refrigerante ascendente y en otro, en las mismas condiciones, 8,5 gr de yodo resublimado, agregando a ambos 200 cc de ácido acético de una concentración y pureza igual a la indicada precedentemente, calentando a continuación a baño maría, suavemente, hasta completa disolución.-

Se deja enfriar, se pasan las dos soluciones a un matras aforado de 1000 cc y se lleva a enrase, con ácido acético puro.-

Estabilidad de la solución:- Conserva^{da} con exactitud al abrigo de la humedad, puede decirse que su título permanece constante. Resión preparada, gastamos para 25 cc de solución 49,60 cc de hiposulfito, y a los dos meses, gastamos para igual cantidad de solución una décima de cc menos de hiposulfito; esta circunstancia, elimina la necesidad de efectuar ensayo testigo cada vez que se hacen análisis ordinarios de aceites, bastando con titularlo semanalmente. Los demás reactivos empleados son iguales a los del método de H₂O₂ a excepción de los disolventes.-

Los resultados obtenidos con esta solución comparados con los hallados para la solución de H₂O₂ muestran

una mayor estabilidad para la solución de Wijs.-

Disolventes:- El indicado en el método de Wijs es el tetracloruro de carbono, que debe ser purísimo y no dar coloración verde cuando se calienta con bicromato potásico y ácido sulfúrico concentrado.-

Hemos ensayado el Cl_3CH en remplazo del Cl_4C obteniendo índices concordantes.-

MODO DE OPERAR.- El método de Wijs es una aplicación más racional del método de Hbbl; en él, se sustituye la solución yódica por una solución acética de ClI , lo que determina una más rápida saturación de la grasa, siendo por lo tanto necesario un menor tiempo de contacto; en lo demás el procedimiento es idéntico al seguido en el método de Hbbl.-

Las condiciones que señalamos para éste se aplican en igual forma al de Wijs, así: En una capsulita idéntica a la señalada para el método de Hbbl, se pesan 0,15 a 0,50 gr de aceite (la cantidad debe ser tal que al agregar 25 cc de monocloruro de yodo, reste un 75 % de exceso de relación al halógeno absorbido) y se coloca en un frasco de vidrio de cierre hermético de 500 cc de capacidad, y se

agregan 10 cc de tetracloruro de carbono o cloroformo con el objeto de disolver el aceite y se añaden 25 cc exactamente medidos de la solución de ClI. En el empleo de la solución (64) debe tenerse en cuenta el hecho de que el ácido acético glacial presenta una gran dilatación térmica, su coeficiente es 0,00115, es decir, que la diferencia de un grado de temperatura causa para 25 cc de solución una variación de 0,06 cc de hiposulfite N/10 consumido.-

El frasco con la solución se pone al abrigo de la luz en un sitio fresco, cuya temperatura oscile entre 15 y 18°, y se deja una hora cuando el aceite es de índice menor de 140, y durante dos horas cuando el índice es mayor.-

Temperatura.- La que señalamos, 15 a 18°C, es fácil tenerla en nuestros laboratorios; también trabajando entre límites más amplios 10 - 25°C. K. de Conno-L. Finelli y L. Tarsitano (65) hallaron que los resultados no varían. Esto dá mayor seguridad al ensayo.-

Tiempo de contacto.- Hemos determinado las dife-

(64) Wifs Chem. Ind. Vol. 20-6-104-1929.-

(65) Ann. Chim. Applie. 21-436/42 1931

rencias que se encuentran en los índices, variando el tiempo de contacto, y hallamos, que para los aceites de índice inferior a 140, los resultados obtenidos con un tiempo de contacto inferior a media hora, son bajos; en cambio, puede decirse que entre la media hora y hora de contacto, los índices hallados se diferencian poco y concuerdan con los de 1 mb1; esto da una mayor seguridad al operador, pues le permite efectuar con comodidad la determinación de la cantidad de halógenos no absorbido por la grasa, la que se efectúa de la manera siguiente:

Determinación del halógeno no absorbido.- Se introducen en el frasco con la muestra en examen, 20 cc de solución de yoduro de potasio al 10 %, lavando con ella el tapón, cuello y paredes del frasco, agitando con cuidado en forma circular se añaden 150cc de agua y finalmente se agita fuertemente para homogenizar la mezcla, cuidando de sumergir el frasco en agua fría, antes de quitarle el tapón, para que se condensen los vapores del disolvente desprendidos durante la agitación; esta operación debe hacerse siempre que se agite el frasco, pues en caso contrario, se corre el riesgo de que al quitar el tapón del frasco, salte

el líquido, perdiéndose el ensayo.-

Se deja caer desde una bureta la solución de hiposulfito hasta coloración amarilla débil; se añaden entonces unas gotas de almidón y se prosigue la titulación hasta desaparición del color azul. En la parte final de la operación conviene agitar fuertemente, para facilitar el mayor contacto con el reactivo.-

Con este método se nota fácilmente el final de la titulación, y la decoloración obtenida permanece constante durante muchas horas, sin regenerar el color azul del yoduro de almidón.-

Titulación del ensayo en blanco.- El empleo de la solución de Fija tiene la ventaja, entre otras, de evitar los errores que se cometen operando con la solución de Rubi, determinados por el decrecimiento constante de la solución; errores que se atenúan sólo parcialmente, titulando un blanco al principio y otro al final y utilizando la media de ambos. En cambio, la estabilidad de la solución de ClI de Fija permite efectuar, sin ningún género de duda, un solo blanco, el que realizáremos al final de cada ensayo.-

En análisis comunes casi no es necesario, bastando con titularlo sesanalmente ya que los de hiposulfito

ACIDOS	FORMULA	INDICE DE YODO	
		Teóric.	Experi.
ácido oleico	$C_{22}H_{42}O_2$	75,15	74,9
ácido linoleico	$C_{22}H_{42}O_2$	75,15	75,0
ácido oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	90,07	90,0
ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	90,07	87,6
ácido undecilínico	$C_{11}H_{22}O_2$	136,60	133,1

La diferencia hallada en el ácido oleico la atribuyo el autor al hecho de haber trabajado con un aceite impuro.-

Varios experimentadores expresan que utilizando el método de Wijs en las condiciones Standard, se obtienen solo productos de adición, así: Lewkowitch (67) halló que con la colesteroína también se obtiene un índice concordante.

~~.....~~

(67) Lewkowitch Ob. cit.-

te con el teórico.-

Ultimamente Y. Van Leen (68) halla que el método de Wijs da un índice exacto.-

^{IX}
La Conferencia de la Unión Internacional de Quimi-
ca pura y aplicada, realizada en el Haya en 1928, adoptó el
método de Wijs en reemplazo del de Hubl; sin embargo exis-
ten en la literatura dos publicaciones contradictorias con
esa resolución.-

El Dr J. J. Wijs (69) defiende su método señalan-
do los errores cometidos por los autores de las publicacio-
nes mencionadas. Hemos considerado conveniente incluir en
el presente trabajo la traducción literal del mencionado
artículo del Dr Wijs, porque en él; aparecen consideracio-
nes útiles para el que trabaja con su método. Dice así:

"Crítica del método por Nielsen.- N. Nielsen en
Vergleichen de Untersuchungen dice al final:

"- Hay sustitución al lado de la adición, por lo
que no se puede jamás hallar índices correctos y el método

~~~~~

(68) Ans. Totte, Oele, Fach, u. Narsse 37-85/7

(69) en Chem. et Ind. Vol. 20 n°6 pag 104

es inútil para toda aplicación científica "- H. Nicolson siguió el curso de esta adición determinando sus ensayos luego de 2, 6 y 24 horas, por la valoración de la cantidad de halógeno libre. Como no halla una detención en la desaparición del halógeno o lo que es lo mismo no encuentra un trazo horizontal en la curva representativa de esta desaparición, concluye, que al lado de la adición hay sustitución. La conclusión es osada y lo es más la observación sobre la cual se basa.-

Opinión del autor.- He hecho ensayos semejantes que han sido publicados en la Chemische Revue fur den Fett und Harzindustrie (1899) reproducidas en la siguiente tabla:



| -        | - ACEITE DE MANI -               |                                   |                                         | - ACEITES DE LINO -                     |                                   |                                                      |
|----------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------|
|          | Ensay. en bl. co. 1/10 N de hip. | Halóg. libre en co 1/10 N de hip. | Velo. de des. de h lib. en co 1/10 Nzh. | Ensay. en bl. co 1/10 N de hip. posulf. | Halóg. libre en co 1/10 N de hip. | Ved. de desepar. de halógeno libre en co 1/10 Nzhora |
| 0        | 36,25                            |                                   |                                         | 37,84                                   |                                   |                                                      |
| 1 minuto |                                  | 26,88                             | 562,2                                   |                                         | 27,69                             | 612,6                                                |
| 5 "      |                                  | 26,81                             | 1,05                                    |                                         | 27,54                             | 2,25                                                 |
| 15 "     |                                  | 26,77                             | 0,24                                    |                                         | 27,52                             | 0,12                                                 |
| 1 hora   |                                  | 26,77                             | 0,00                                    |                                         | 27,50                             | 0,02                                                 |
| m2 "     |                                  | 26,77                             | 0,00                                    |                                         | 27,50                             | 0,00                                                 |
| 6 "      | 36,25                            | 26,75                             | 0,005                                   | 37,84                                   | 27,47                             | 0,01                                                 |

Se vé que hay una detención muy neta luego de 15' para el aceite de mani y luego de una hora para el aceite de lino. Según ésto, M. Nielsen no ha podido constatar esta determinación por que hizo su primera titulación recién después de dos horas.-

Luego, en una mezcla como aquella que hemos hecho para éste caso, hay a la larga una pequeña disminución de halógeno libre. Por lo que se vé en la relación del ensayo esta disminución no es apreciable (Esta es el caso y así lo prueban las cifras).-

Estudiando las curvas de M. Nielsen, se debe tener en cuenta y el autor también lo señala, que cada curva está formada por tres puntos muy distantes determinados en los ensayos. Se ha trazado la curva con solo tres puntos, por lo que necesariamente resulta figurada, al suponer que no hay una detención ni irregularidad en la desaparición del halógeno libre.-

Crítica de Weisser y Donath.- Las críticas de los trabajos experimentales de M. M. Weisser y Donath no resultan favorables al método de Wijs. Estos autores han operado sobre los ácidos grasos no saturados, y no pudieron obtener

con este método, índices concordantes con los teóricos.-

Opinión de Nijs.- "Desgraciadamente, es necesario decir que los análisis de F. W. Weisser y Donath en lo que se refiere a mi método adolecen de un error fundamental.-

"Estos experimentadores dicen expresamente que prepararon la solución de  $Cl_2I$  según las indicaciones de Leukowitsch, con 9,4 gr de  $Cl_2I$  y 7,2 gr de yodo.-

"Es un error que Leukowitsch rectificó en la edición siguiente de su obra, pero que desgraciadamente se repitió en la traducción francesa de Bontoux. A 9,4 de  $Cl_2I$  corresponden 10,2 gr de I. Weisser y Donath han operado con una solución conteniendo una cantidad muy fuerte de  $Cl_2I$  que hace muy inestable la solución y da lugar a reacciones secundarias.-

"Como crítica a mi método, los análisis de Weisser y Donath no tienen por consecuencia ningún valor.-

"En 1899 he operado con mi método, con ácidos puros, concordando con los índices teóricos de los ácidos bra-sídico, eróico y eláico. Resulta del hermoso trabajo de H. M. Bosseken y Gelber, que para los otros ácidos no saturados que se hallan en los aceites y grasas naturales, el

método de índices correctos.-

A continuación, Wije señala la forma de preparar la solución la que ya indicamos precedentemente, y añade: una solución bien preparada y guardada en la obscuridad en botella bien cerrada, puede conservarse durante años.-

En su empleo se debe tener en cuenta el hecho de que el ácido acético glacial presenta una gran dilatación térmica; su índice es de 0,00115, es decir, que una diferencia de temperatura de 1° C es causa para que 25 cc de solución, dé una diferencia de título de 0,06 de tiosulfato N/10.-

La cantidad de materia grasa que se pesa debe ser tal, que terminada la reacción, quede no absorbido por lo menos 70 % de la cantidad de yodo de los 25 cc agregados.-

Se disuelve la grasa en un peso de  $Cl_4C$  y se agregan 25 cc<sup>da</sup> licor de yodo, dejándolo en contacto un tiempo que oscile entre media hora y dos horas (según el grado de saturación de la materia grasa) y terminando el ensayo de la manera habitual.-

~~~~~

~~~~~

~~~~~

~

METODO STANDARD DE HANUS.-

Basado en la sustitución del ClI por el Bri, J. Hanns (70) propone un método práctico para determinar el índice de yodo.-

Este método fué estandarizado por un comité alemán para la unificación de los métodos analíticos de aceites y grasas, luego de estudiar la cuestión de la Absorción del yodo (71).-

Su procedimiento es idéntico al de Wijs con la única diferencia de que siendo más rápida la acción del Bri que la del ClI requiere menor tiempo de contacto con la sustancia grasa.-

~~Este método fué estandarizado por un comité alemán para la unificación de los métodos analíticos de aceites y grasas, luego de estudiar la cuestión de la Absorción del yodo (71).-~~

(70) Zts. P. Nahr. und Genussm 4, 913, 1901 de ChemAbst.

(71) Chem. Zentralan, 33, 187, 1926 de id.-

REACTIVOS.-

Solución yódica de Harms.- Se disuelven 6,6 gr de yodo en 500 cc de ácido acético glacial (99,5%) que no presente reducción por calentamiento con bicromato y ácido sulfúrico concentrado. Se titula con hiposulfito el valor yódico de la solución a la que luego se añade bromo en cantidad equivalente (cerca de 1,5 cc). La solución de yodo debe estar fría al añadir el bromo.-

Un procedimiento conveniente indicado por la A. O. A. C. en Official and Tentative Methods of Analysis es el siguiente: Disolver con la ayuda del calor, en 825 cc de ácido acético puro 13,615 gr de yodo y titular 25 cc de esta solución con hiposulfito de sodio N/10.-

En otros 200 cc de ácido disolver 3 cc de bromo. Se toman 5 cc de esta solución, se le agregan 10 cc de solución acuosa de IK al 15%, y se titula también con hiposulfito.-

Se calcula la cantidad de solución de bromo requerida para doblar el halógeno contenido en el resto de los 800 cc de solución yódica con la siguiente fórmula:

$$A = \frac{B}{C}$$

A = cc de solución de bromo requerida

B = cc de tiosulfato N/10 equivalente a 1 cc de la solución primitiva de yodo (800 cc)

C = cc de tiosulfato N/10 equivalente a 1 cc de solución de bromo

Ejemplo 13,615 gr de yodo y 3 cc de bromo se disolvieron respectivamente en 325 cc y 200 cc de ácido acético puro.

Titulado 5 cc de la solución de yodo se halla que:

1 cc de solución de yodo = 1,1 cc de hiposulfito

(0,0165 gr de I). Titulada la solución de bromo se halla que:

1 cc de solución de bromo = 4,6 cc de hiposulfito.

Entonces la cantidad de solución de bromo requerida para doblar el halógeno de la solución de yodo restante (820 cc) será igual a

$$\frac{820 \times 1,1}{4,6} = 196,1 \text{ cc}$$

Se mezclan las dos soluciones en las proporciones debidas, obteniéndose un volumen total de 1016,1 en el que se hallan disueltos, 13,53 gr de yodo. Para reducir ésta concentración a la requerida, 13,2 gr de yodo por 1000 cc, debemos efectuar las siguientes operaciones:

$$\frac{1016,1 \times 13,2}{1000} = 13,41$$

13,55 - 13,41 0,12 gr de yodo presente en exco-
so luego

$$\frac{0,12 \times 1000}{13,2} = 9,1 \text{ cc}$$

de ácido acético que debe agregarse.-

Estabilidad de la solución.- Con el objeto de de-
terminar su estabilidad, titulamos la solución luego de di-
ferentes períodos de tiempo, guardando precauciones idénti-
cas a las observadas en los métodos anteriores.-

Empleamos en cada titulación 25cc de solución.
Los resultados se consiguen en el cuadro siguiente:

SOLUCION	EL	HABIS
Tempo de preparada	cc de hiposulfito de sodio gastados	
0 minuto	46,70	
1 hora	46,70	
6	46,70	
24 "	46,65	
3 dias	46,57	
1 semana	46,48	
2 "	46,28	
1 mes	47,86	

Vemos que la solución resultó ser bastante constante así, al cabo de 15 días de preparada hallamos una diferencia de cuatro décimas de cc de hiposulfito de sodio, con respecto a los gastados para titular 25 cc de la solución recién preparada. Al cabo de un mes la diferencia era proporcionalmente igual.-

Comparada con la solución de Fijis hallamos que la

de éste es más exacto. Bonemann y Kuhnem (71) aconsejan verificar el título frecuentemente sobre todo en los períodos de calor.-

Los otros reactivos son idénticos a los empleados para el método de Habi.-

YODO DE POTASIO.- En general es idéntico al señalado para el método de Habi.-

Se pesa una cantidad de sustancia gruesa proporcional a su poder absorbente; (para índices de yodo mayor de 120 se toma una cantidad de 0,1 - 0,2 gr para índices comprendidos entre 60 y 120 se toman de 0,2 a 0,1, y para índices menores de 60 se pesan 0,1 - 0,2 gr), la que se introduce en un frasco de cierre hermético; se disuelve con 10 cc de Cl_2CH y se añaden 25 cc de la solución yódica dejándolo en contacto durante 30', agitando de vez en cuando.-

El tiempo de contacto para obtener resultados exactos debe ser siempre el indicado, 30'.-

El método es acreditable al tiempo de contacto, V. Khablitz J. Wagner y S. Kuravlev hallaron que son mejores

[Faint, illegible text]

(72) Z.Nachr- u Genuesen 46, 155, 1923 Chem. Abst.-

tiempo de contacto, (73) ocurren reacciones secundarias que causan un aumento de 5 al 8 % en los índices, cuando el contacto llega a 24 horas.-

Se procede a la titulación del halógeno no absorbido, para lo cual se agregan 20 cc de IK lavando el tapón y las paredes del frasco, y se agita en forma circular, se añaden 100 cc de agua destilada, y luego de agitar fuertemente se procede al agregado de hiposulfito, guardando las mismas precauciones que indicamos para el método de Hubl.-

Según nuestras observaciones en éste método, el fin de la titulación no se nota fácilmente, pues la desaparición del color azul es momentánea y al cabo de pocos segundos reaparece, siendo necesario añadir nueva cantidad de hiposulfito. Esto nos demostraría que el equilibrio de la solución yódica con la grasa es muy inestable. Nosotros damos por terminada la titulación, si luego de dos minutos de agitado fuertemente la coloración azul no reaparece.-

Conviene hacer siempre una prueba en blanco al final del ensayo, para cerciorarse de si la solución yódi-

~~~~~

(73) Collegium 374- 85,1929 de Chem. Abst. 1950

se ha sufrido variaciones. El cálculo de los resultados se efectúa en igual forma que para los otros métodos.-

Los índices hallados los colocamos en el cuadro respectivo al final de este trabajo.-

Los métodos de análisis norteamericanos (1935) belgas (1930) y suizos (1934) prescriben este método.-

A. J. Steward y M. L. Barneja de la Escuela de Medicina tropical de Calcuta (74), analizando el método de Wijs y el de Hanns, dicen que este último es mejor, porque no cambia para índices altos.-

Comparando los resultados de éste último con los hallados con el de Wijs, muestran una ligera variación, los números son un poco menores que los de Wijs, aun cuando bien parangonables.-

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*  
\*\*  
\*

\*\*\*\*\*

(74) Indian J. Med. Research 15, 687, 1928 de Chm. Abst. 1929.-

## VI

### MÉTODO DE ROSENMUND - KUHNHENN.-

K. W. Rosenmund y W. Kuhnenn propusieron conjuntamente con Rosenberg - Gruszynsky y Rossetti (75), un nuevo método para determinar el índice de halógeno en el cual el reactivo, dibromosulfato de piridina en solución acética, en un agente bromante con acción débil lo que evita el riesgo de producirse sustituciones en la molécula de la grasa.-

Se opera en la misma forma que en el método de Harms, empleando menos <sup>tiempo</sup> de contacto.-

### REACTIVOS NECESARIOS.-

Solución de Rosenmund y Kuhnenn.- Se disuelvenseparadamente 8 gr de piridina y 10 gr de ácido sulfúrico concentrado, en 20 cc de ácido acético glacial, los que se  
~~deben de ser de la misma pureza que los reactivos de Rosenmund y Kuhnenn.~~  
(75) Z. und Genussn. 46, 154, 1923.-

mezclas con precaución; se agita, se deja enfriar y se agrega una solución de 8 gra de bromo en 20 cc de ácido acético para completar finalmente a un litro con ácido acético.-

En estas condiciones el líquido<sup>cs</sup> próximamente N/10. La solución resultante luego de agitación, debe ser netamente amarilla y limpia; si hay turbidez, es necesario añadir ácido acético.-

Estabilidad de la solución.- Hemos determinado su estabilidad, valorando, luego de diferente períodos de tiempo, 25 cc de solución, tomando con ella idénticas precauciones que las empleadas para la de los métodos anteriores.-

Los resultados obtenidos se consignan en el cuadro siguiente:

a

| SOLUCION ROSEN.- KUHN. |                                   |
|------------------------|-----------------------------------|
| Tiempo de preparación  | cc. de hiposulfito N/10 gastados. |
| 0 minuto               | 49,20                             |
| 1 hora                 | 49,20                             |
| 6 "                    | 49,20                             |
| 24 "                   | 49,14                             |
| 1 semana               | 49,02                             |
| 2 "                    | 48,87                             |
| 1 mes                  | 48,56                             |

Vemos que el título de solución varía muy poco.

pues al cabo de 15 días gastamos una cantidad de hiposulfite menor en tres décimas de la necesitada al valorar la solución recién preparada.-

Su estabilidad <sup>es</sup> semejante a la de la solución de Haus y, comparada con la de la solución de Wils, es menor.-

Los otros reactivos son iguales a los empleados para el método de Wils.-

MODO DE OPERAR.- Para determinar el índice de yodo, se coloca en un frasco de cierre hermético una determinada <sup>cantidad</sup> de grasa que varíe según su actividad (para grasas con índices mayores de 120 se pesan 0,1 a 0,2 gr; para índices comprendidos entre 60 y 120 se toman 0,2 a 0,4 gr y para menos de 60 se pesan de 0,4 a 0,5 gr); se disuelven en 10 cc de  $Cl_2CH$  y se trata con 25 cc de reactivo; se agita y se deja en contacto durante 15', procediéndose, luego, a la titulación del halógeno no absorbido.-

Titulación del halógeno en exceso.- La titulación se efectúa en igual forma que para los métodos anteriores, pero añadiendo una cantidad menor de agua (30 - 50 cc). El momento final de la reacción es neto.-

Es preferible todavía operar de la manera siguiente:

Se agita el contenido del frasco con 50 cc de agua y se agrega ácido arsenioso N/10 hasta desaparición de la

coloración del bromo; se añaden unas gotas de metilo <sup>naranja</sup> y se continúa titulando hasta coloración rosa.-

Se titula entonces en retorno agregando solución de bromo piridina hasta decoloración (destrucción del indicador).-

Conjuntamente con esta prueba se hace un ensayo en blanco. El título de la solución de bromo piridina se determina tomando 20 cc de ácido arsenioso  $N/10$ ; se agregan 10 cc de ácido clorhídrico e sulfúrico y una gota de naranja de metilo, titulando con la solución de bromo piridina hasta decoloración.-

La titulación con ácido arsenioso permite fácilmente el retorno, en caso de haberse empleado en exceso.-

Cálculo del índice.- Se efectúa en igual forma que los métodos anteriores. Los índices obtenidos se hallan en el cuadro respectivo al final de este trabajo.-

Este método lo hemos hallado muy práctico pero sus resultados comparados con el de Nijm son un poco bajos, además, exige la titulación de un ensayo en blanco y debe cuidarse de medir bien el tiempo de contacto.-

Se <sup>elija</sup> <sup>los</sup> <sup>mejores</sup> ventaja al de Nijm porque la distinción del punto final es más neta, siendo los resultados poco sensible a un exceso de reactivo.-

El precio de los reactivos es pequeño.-



## VII

### RESERVA DE LOS ACEITES COMESTIBLES ARGENTINOS.-

Importancia de su producción.- Los principales aceites comestibles elaborados en el país, según datos obtenidos de la Dirección de Estadística del Ministerio de Agricultura de la Nación, son: Café - Algodón - Lino y Girasol.-

La elaboración de los demás aceites comestibles, es muy pequeña, pudiendo decirse hoy por hoy, que todo el aceite de oliva que se consume en el país es todavía importado.-

El desarrollo de la industria aceitera en nuestro país puede observarse en el siguiente cuadro que comprende cifras comparativas del consumo de aceite nacional e importado.-

| <b>CONSUMO DE ACEITES (toneladas).</b> |                 |                  |
|----------------------------------------|-----------------|------------------|
| <b>AÑOS</b>                            | <b>NACIONAL</b> | <b>IMPORTADO</b> |
| <b>1870/74</b>                         |                 | <b>2070</b>      |
| <b>1880/84</b>                         |                 | <b>3000</b>      |
| <b>1885/89</b>                         | <b>2200</b>     | <b>4960</b>      |
| <b>1915/19</b>                         | <b>10200</b>    | <b>16090</b>     |
| <b>1922/25</b>                         | <b>15350</b>    | <b>28030</b>     |
| <b>1926</b>                            | <b>16250</b>    | <b>36950</b>     |
| <b>1927</b>                            | <b>21820</b>    | <b>32050</b>     |
| <b>1928</b>                            | <b>21850</b>    | <b>47160</b>     |
| <b>1929</b>                            | <b>20190</b>    | <b>52540</b>     |
| <b>1930</b>                            | <b>19080</b>    | <b>52640</b>     |
| <b>1931</b>                            | <b>22770</b>    | <b>36870</b>     |
| <b>1932</b>                            | <b>29290</b>    | <b>32100</b>     |
| <b>1933</b>                            | <b>34540</b>    | <b>33400</b>     |
| <b>1934</b>                            | <b>42410</b>    | <b>20500</b>     |
| <b>1935</b>                            | <b>48080</b>    | <b>19100</b>     |

El cuadro nos muestra que la industria aceitera en nuestro país tuvo desde sus comienzos un desarrollo creciente, siendo tan acentuado en los cuatro últimos años que llegó

a producir en 1935 más del 70 % de lo que el país consume, por lo que es muy posible que este año la producción exceda las necesidades del mercado interno.-

Cabe agregar que la totalidad de los aceites elaborados en el país, son consumidos en el mismo, y que hasta la fecha, la exportación carece de importancia.-

El total de fábricas registradas en el país en el año 1924 fueron 27, en 1933 fueron 48.-

De los aceites producidos en el país, el de maní ocupa el primer lugar, siguiéndole en orden de importancia el algodón, el nabo y el girasol.-

El cuadro siguiente, nos muestra la proporción de los aceites elaborados en el país durante los años 1924-1933 y el cálculo probable de 1936 (76).-

\*\*\*\*\*

(76) Datos obtenidos en la Dirección de Estadística.-

| <b>AGRIANOS COMESTIBLES OBTENIDOS</b><br><b>Kilogramos.</b> |                  |                   |                                  |
|-------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|----------------------------------|
| <b>CLASE</b>                                                | <b>1924</b>      | <b>1935</b>       | <b>Cálculo<br/>1936 probable</b> |
| <b>Maíz</b>                                                 | <b>6.571.237</b> | <b>13.685.226</b> | <b>22.800.000</b>                |
| <b>Algodón</b>                                              | <b>1.487.000</b> | <b>8.781.157</b>  | <b>18.400.000</b>                |
| <b>Habo</b>                                                 | <b>4.790.275</b> | <b>12.661.362</b> | <b>7.600.000</b>                 |
| <b>Girasol</b>                                              | <b>52.800</b>    | <b>2.678.405</b>  | <b>12.800.000</b>                |
| <b>Pértago</b>                                              | <b>155.171</b>   | <b>462.000</b>    | ---                              |
| <b>Olive</b>                                                | ---              | <b>97.459</b>     | ---                              |
| <b>Haba</b>                                                 | <b>273.011</b>   | ---               | ---                              |
| <b>Soja</b>                                                 | ---              | <b>80.800</b>     | ---                              |
| <b>Sésamo</b>                                               | ---              | <b>22.300</b>     | ---                              |

Maíz y Algodón.- La zona de cultivo del maíz fue durante casi 40 años Santa Fé y Entre Ríos, pero en los últimos 10 años la plantación en Córdoba adquirió un incremento tan grande que pasó a ser la más importante, concentrándose en los cuatros departamentos que rodean la gran fábrica de Río Segundo.-

El área sembrada este año parece ser superior a la del año pasado.-

Según el Doctor García Mata (77), sería menores

(77) C.García Mata Estud.Econ.ac.com.arg.-Min.Agr.Nac.1936.-

las perspectivas de l aceite de maní comparadas con las del algodón, por ser más caro su costo de producción debido a su delicado cultivo, y además, porque el aceite de maní se congela a temperatura moderada (a 10° se empaña); en el algodón, este inconveniente se evita, gracias a un procedimiento que permite separarle la margarina.-

Es posible que la producción de aceite de algodón se duplique, si se hace efectiva la exportación que actualmente se vislumbra.-

Nabo y Girasol.- La producción de semilla de nabo siempre fué accidental porque aparece como maleza en los campos de lino y trigo.

Este año se sembraron 43.000 Has., siendo la principal zona de cultivo la Prov. de Buenos Aires cerca de Carlos Casares y siguiéndole en importancia La Pampa - Chacabuco y Córdoba.-

El girasol también es producto de bajo precio y se cultiva en la zona norte.-

La producción de los aceites de nabo y girasol ha aumentado debido al perfeccionamiento de los métodos de refinación para hacerlos comestibles y a que su resistencia al frío los hace aptos para cortes con aceites como el de maní y el de algodón tipo verano.-

Soja y Sésamo.- Estas son dos de las muchas va-

riedades de semillas que se ensayaron en el país en escala comercial.-

En 1933 produjeron 81 toneladas de soja y 22 de cá-  
namo, pero hay muchas dificultades para su cultivo, por lo  
cual según el Doctor García Mata (78) sería difícil que  
prosperase.-

Maíz.- En nuestro país la producción de aceite  
de maíz es muy pequeña; se obtiene como un sub-producto  
en la obtención del alcohol a base de este cereal.-

Oliva.- Es muy pequeña su producción en la ac-  
tualidad sin embargo, las posibilidades de su cultivo no  
pueden ser mejores, pues el inconveniente económico de  
la lentitud del crecimiento de los olivares, ha sido  
allanado por la ley 11.643 que acuerda facilidades para  
el pago de las plantas en 10 años y facilita la obten-  
ción del crédito.-

Varias son las provincias donde podría culti-  
varse con éxito, entre ellas: Catamarca y La Rioja en  
cuya zona de Arauco se obtiene aceitunas del mayor tama-  
ño conocido.-

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*  
&

\*\*\*\*\*

(78) Obra citada.-

## VIII

### DETERMINACION DEL INDICE DE HALOGENO.-

#### CUADROS COMPARATIVOS.-

Luego de haber estudiado las condiciones ópticas para emplear el método de Hahl, como así también las de la modificación de Waller y las de los métodos de Wija, de Hanns y de Rosenmund - Kuhhenn, determinamos el índice de halógenos en los aceites de algodón, maíz, girasol, nabo, oliva, sésamo y maíz elaborados en el país.-

Las muestras de los seis primeros fueron, cedidas por las fábricas de aceites de los Molinos Refineros Río de la Plata; mientras que la del maíz, la obtuvimos de la S. A. Mattaldi.-

De los cuatro primeros aceites dispusimos muestras en gran cantidad, mientras que de los restantes aceites, por ser elaborados en pequeña escala, fueron pocas las muestras con que contamos.-

Los resultados obtenidos son los siguientes:

INDICE DE YODO RELATIVO O EXTERNO.-

Método de Hubl.- La determinación del índice de yodo por el método de Hubl en los aceites de algodón, maní, girasol y nabo se realizó sobre una gran cantidad de muestras; los resultados que a continuación se establecen corresponden al promedio de los índices obtenidos en cien aceites, incluímos además, el valor máximo y mínimo para cada aceite.-

Hemos calculado el índice con el promedio de dos ensayos en blanco, uno titulado al principio y otro al final.-

| METODO DE HUBL |        |           |        |
|----------------|--------|-----------|--------|
| ACEITE         | INDICE |           |        |
|                | Máximo | Medio (I) | Mínimo |
| Maní           | 97,43  | 96,55     | 95,75  |
| Algodón        | 109,27 | 108,3     | 107,46 |
| Nabo           | 100,2  | 99,3      | 98,32  |
| Girasol        | 125,7  | 124,75    | 123,90 |

La diferencias halladas entre los índices de una misma variedad de aceite, son muy pequeñas, no al-

~~~~~  
(I) Promedio de 100 muestras.-

causado éstas, a un punto.-

Estas cifras pueden atribuirse a una mayor cantidad de muestras dado que en el laboratorio de la fábrica, donde he trabajado, se realizaban paralelamente análisis en otras muestras, siendo los resultados concordes.-

Para la determinación del índice de yodo de los aceites de oliva, sésamo y maíz; dispusimos de menor cantidad de muestras; así: los resultados que se consignan en el siguiente cuadro, corresponden para el aceite, de oliva, al promedio de 20 muestras; para el de sésamo, al promedio de 4 muestras y finalmente, del maíz dispusimos de una sola muestra.-

Colecamos además, el valor máximo y mínimo observado para cada aceite. También para estos aceites efectuamos dos ensayos en blanco, uno al principio y otro al final.-

METODO DE HUBL			
ACEITE	INDICE		
	Máximo	Medio	Mínimo
Oliva	83,32	82,40(I)	81,56
Sésamo	105,56	104,6(II)	103,71
Maíz		117,2	

Sobre 20 muestras de cada uno de los siguientes aceites hemos determinado el índice de halógeno con los métodos de Hubl-Waller, Wijs, Hanus, y Rosenmund-Kuhnen. Los resultados obtenidos, se encuentran en los cuadros que a continuación se detallan, habiendo incluido en ellos el valor máximo y mínimo observado para cada aceite.-

METODO DE HUBL - WALLER.-			
ACEITE	INDICE		
	Máximo	Medio (3)	Mínimo
Maíz	96,88	95,97	94,99
Algodón	106,30	107,4	106,52
Habo	99,37	98,42	97,53
Girasol	124,7	123,80	122,95
Oliva	82,34	81,64	80,70

(I) Promedio de 20 muestras - (II) Promedio de 4 muestras
 (III) Promedio de 20 muestras.-

En este método, cada uno de los índices fueron calculados con un ensayo en blanco determinado al final de la titulación.-

METODO DE WIJS			
ACEITE	Máximo	INDICE	
		Medio (I)	Mínimo
Maní	98,60	97,73	96,82
Algodón	110,72	109,81	108,90
Habo	101,91	101,02	100,08
Girasol	128,27	126,30	125,36
Oliu	84,02	83,42	82,48

En este método determinamos el ensayo en blanco cada tres días.-

METODO DE HANUS			
ACEITE	Máximo	INDICE	
		Medio (II)	Mínimo
Maní	98,52	97,41	96,54
Algodón	110,11	109,29	108,42
Habo	101,09	100,28	99,21
Girasol	126,80	125,93	124,95
Oliu	83,92	83,12	82,14

En este método cada determinación era acompañada por un ensayo en blanco.-

(I) Promedio de 20 muestras.-

(II) Promedio de 20 muestras.-

MÉTODOS DE ROSENBLUM - KUHNHEIM			
ACEITE	INDICE		
	Máximo	Medio (I)	Mínimo
Manf	96,68	98,73	94,78
Algodón	108,03	107,12	106,25
Nabe	99,01	98,26	97,32
Girasol	123,02	122,07	121,26
Oliwa	81,98	81,20	80,34

Hemos aplicado también estos métodos, para la determinación del índice de yodo de los aceites de sésame y de maíz; del primero solo dispusimos de cuatro muestras; los resultados que consignamos en el siguiente cuadro corresponden a su promedio; en cuanto al del maíz corresponde solo a una muestra.-

Todas las determinaciones fueron acompañadas por un correspondiente ensayo en blanco.-

~~~~~

(I) Promedio de 20 muestras.-

| INDICE DE HALOGENO    |        |           |        |            |
|-----------------------|--------|-----------|--------|------------|
| METODO                | ACEITE |           |        |            |
|                       | Máximo | SESAMO    | Mínimo | MAIZ       |
|                       |        | Medio (I) |        | Medio (II) |
| HUBL-WALLER           | 104,98 | 104,12    | 103,26 | 116,44     |
| WIJS                  | 107,04 | 106,20    | 105,37 | 118,81     |
| HANUS                 | 106,45 | 105,50    | 104,65 | 118,11     |
| ROSENMUND-<br>KUEHNEN | 104,25 | 103,69    | 102,91 | 116,20     |

Los resultados obtenidos con cada método, en la determinación del índice de halógeno relativo o externo de los aceites pueden compararse en el cuadro siguiente, donde:

Los resultados, de los cuatro primeros aceites, y establecidos para el método de Lubi, corresponden al promedio obtenido con 100 muestras. Todos los demás índices anotados, representan el promedio obtenido sobre 20 muestras, a excepción de los indicados para los aceites de sesamo y maíz que representan, para el primero, el promedio de los obtenidos sobre 4 muestras y para el maíz el resultado hallado con una muestra:

~~~~~

(I) Promedio de 4 muestras - (II) Promedio de 1 muestra.-

INDICE DE HALOGENO RELATIVO O EXTERNO.-

TABLES

CUADRO COMPARATIVO.-

ACRIFE	M E T O D O				
	HUBL	KUBL-HALLER	HANDE	WIJS	ROSEN MUND- KUBNER
Maní	96,53	95,97	97,41	97,73	95,73
Algodón	108,3	107,4	109,29	109,81	107,12
Habo	99,3	98,42	100,18	101,02	98,26
Cireosol	124,73	123,80	125,93	126,30	122,07
Olive	82,40	81,64	83,12	83,42	81,20
Sésamo	104,6	104,12	105,50	106,20	103,69
Mais	117,2	116,44	118,11	118,81	116,20

INDICE DE YODO ABSOLUTO O INTERNO.-

Hemos determinado también, con los métodos estudiados anteriormente, el índice de yodo absoluto de los aceites de algodón, maní y maíz, habiendo separado sus ácidos grasos en la forma indicada en el curso de este trabajo.-

Hemos obtenido los siguientes resultados:

Método de Hurl.- Los resultados que se establecen a continuación para los aceites de algodón y maní corresponden al promedio de los obtenidos con cinco aceites, en cambio el de maíz corresponde a una sola muestra; incluimos además el valor máximo y mínimo observado en cada aceite.- Los índices fueron calculados con el promedio de dos ensayos en blanco, uno titulado al principio y el otro al final.-

MÉTODO DE HURL			
ACEITE	INDICE DE I. ABSOLUTO		
	Máximo	Medio	Mínimo
Algodón	109,42	109,23 (1)	109,02
Maní	97,43	97,12 (2)	96,82
Maíz	--	119,17 (3)	--

(1) Promedio de cinco muestras.-

(2) Promedio de cinco muestras.-

(3) Promedio de una muestra.-

En el cuadro siguiente colocamos para su comparación el índice de yodo relativo y el absoluto obtenido con una muestra de cada aceite.-

MÉTODOS DE HUEL		
ACEITE -	IND. I. REL. -	IND. I. ABS.
Maní	96,31	97,03
Algodón	108,02	109,20
Maíz	117,--	119,17

Los resultados que se establecen a continuación corresponden, para los aceites de maní y algodón al promedio de los huellados en cinco muestras, encontrándose además, los valores máximos y mínimos observados para cada aceite.

En cuanto al maíz se operó con una sola muestra.-

METODO HUBL-WALLER			
ACEITE	INDICE DE I. ABSOLUTO		
	Máximo	Medio	Mínimo
Algodón	108,37	108,02 (I)	107,74
Maíz	96,34	96,02 (II)	95,82
Maíz	--	117,50 (III)	--

En este método los cálculos fueron hechos con ensayos en blanco titulado al final de cada determinación.-

METODO DE FIJE			
ACEITE	INDICE DE I. ABSOLUTO		
	Máximo	Medio	Mínimo
Algodón	110,48	110,24 (IV)	109,96
Maíz	99,08	98,62 (V)	98,55
Maíz	--	120,65 (VI)	--

- (I) Promedio de 5 muestras - (II) Promedio de 5 muestras
 (III) Prom. de 1 muestra - (IV) Promedio de 5 muestras
 (V) Promedio de 5 muestras - (VI) Promedio de 1 muestra

Los índices fueron calculados con ensayos en blancos realizados cada tres días.-

MÉTODO DE ELHUS			
ACEITE	ÍNDICE DE I. ABSOLUTO		
	Máximo	Medio	Mínimo
Algodón	110,30	110,02 (I)	109,80
Kanf	98,08	98,44 (II)	98,15
Kafz	--	120,08 (III)	--

Con este método se realizaron ensayos en blanco al final de cada determinación.-

MÉTODO DE ROSENTHAL-KULSHREIN			
ACEITE	ÍNDICE DE I. ABSOLUTO		
	Máximo	Medio	Mínimo
Algodón	107,92	107,66 (IV)	107,31
Kanf	97,01	96,78 (V)	96,55
Kafz	--	117,02 (VI)	--

~~~~~

(I) Promedio de 5 muestras - (II) Promedio de 5 muestras

(III) Promedio de 1 muestra - (VI) Promedio de 1 muestra

(IV) Promedio de 5 muestras - (V) Promedio de 5 muestras.-

Los cálculos fueron hechos con ensayos en blanco titulados al final de cada determinación.-

En el siguiente cuadro se comparan los promedios de los resultados obtenidos en la determinación del índice de yodo absoluto ó interno con todos los métodos estudiados:

| <u>INDICE DE HALOGENO ABSOLUTO O INTERNO.-</u> |               |             |            |
|------------------------------------------------|---------------|-------------|------------|
| *****                                          |               |             |            |
| <u>CUADRO COMPARATIVO.-</u>                    |               |             |            |
| METODO                                         | A C E I T E   |             |            |
|                                                | Algodón (I) - | Maní (II) - | Maíz (III) |
| HUBL                                           | 109,23        | 97,12       | 119,17     |
| WALKER                                         | 108,02        | 96,02       | 117,50     |
| WILKS                                          | 110,24        | 98,82       | 120,66     |
| HANUS                                          | 110,02        | 98,44       | 120,08     |
| ROSENMUND-KUHNEN                               | 107,66        | 96,78       | 117,02     |

\*\*\*\*\*

- (I) Promedio de 5 muestras.-
- (II) Promedio de 5 muestras.-
- (III) Promedio de 1 muestra.-

En el siguiente cuadro se reúnen para su comparación los promedios de los índices relativos ó externos y de los absolutos ó internos obtenidos con los mismos aceites empleando los métodos estudiados precedentemente.-

Los números establecidos fueron obtenidos en la siguiente forma:

Índice de yodo relativo.- Aceites de algodón y maiz:

Los referidos al método de Hübl fueron obtenidos con el promedio de 100 muestras; habiéndose calculado con el promedio de dos ensayos en blanco titulados, uno al principio y el otro al final.-

Los indicados para los demás métodos corresponden al promedio de 20 muestras, calculados con un ensayo en blanco. Aceite de maiz.- Se trabajó con una sola muestra.-

Índice de yodo absoluto.- Los índices establecidos para los aceites de algodón y maiz fueron hechos con el promedio de 5 muestras.-

Los del aceite de maiz corresponden a 1 muestra. Todos los índices fueron calculados con ensayos en blanco determinados en cada titulación.-

**- C U - D R O C O M P A R A T I V O -**

\*\*\*\*\*

| METODOS                 | INDICE DE YODO<br>RELATIVO O EXTERNO |       |        | INDICE DE YODO<br>ABSOLUTO O INTERNO |       |        |
|-------------------------|--------------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
|                         | A C E I T E                          |       |        | A C E I T E                          |       |        |
|                         | Algodón                              | Manf  | Mafr   | Algodón                              | Manf  | Mafr   |
| HUBL                    | 108,3                                | 96,55 | 117,2  | 109,23                               | 97,12 | 119,17 |
| HUBL-WALLER             | 107,4                                | 95,97 | 116,44 | 108,02                               | 96,02 | 117,50 |
| WIS                     | 109,81                               | 97,73 | 118,81 | 110,24                               | 98,82 | 120,65 |
| H.MUS                   | 109,29                               | 97,41 | 118,11 | 110,02                               | 98,44 | 120,08 |
| ROSENMUND-<br>KUNHEISEN | 107,12                               | 95,73 | 116,20 | 107,66                               | 96,78 | 117,02 |

## CONCLUSIONES.-

Representando - en la determinación de índices de halógenos - la reacción entre la sustancia grasa y el reactivo, un complejo estado de equilibrio, su modificación depende de las variaciones que sufre cada uno de los componentes y de las condiciones propias de toda reacción química; luego, elegido un método, para obtener resultados exactos, debe ajustarse estrictamente a las indicaciones establecidas.-

El método de Hübl como así también la modificación de Waller, dan con un exceso de reactivo y tiempo conveniente, resultados practicamente constantes.-

Tienen la desventaja de requerir para su determinación un tiempo demasiado largo, y además la variación del título de la solución exige la determinación de dos ensayos en blanco.-

El método de Wijn, da índices constantes aunque un poco más altos que los de Hübl; debe cuidarse de que la solución preparada no resulte con un pequeño exceso de Cloro.-

Tiene la ventaja de que el valor de su solución es constante, evitando repetir los ensayos en blanco; además, la distinción del punto final es neta y siendo certa la duración del ensayo, lo que permite efectuarlo a una temperatura constante.-

Los resultados no son mayormente influenciados por exceso de reactivos ni por pequeñas variaciones del tiempo de contacto, permitiendo una mayor seguridad en los resultados.-

El método de Hannus da índices constantes, pero un poco más bajos que el *Wijz*; su solución es menos estable que la de éste y los índices obtenidos son influenciados por exceso de reactivo y variación del tiempo de contacto.-

La distinción del punto final no es tan neta.-

El método de Rosenmund - Kuhhenn da con nuestros aceites índices constantes, pero más bajos que todos los métodos anteriores, es de rápida ejecución siendo fundamental el cuidado del tiempo de contacto.-

Su solución es menos estable que la de *Wijz* requiriendo efectuar un ensayo en blanco, finalmente es poco el costo de los reactivos (evita el yodo).-

De los métodos estudiados por nosotros aconseja-

mos, el uso en nuestros laboratorios del método de Wijs, por la seguridad y conocidas ventajas que tiene, siendo interesante acumular una experimentación suficientemente nutrida como para confirmar los buenos resultados obtenidos con el método Rosenmund-Kuhnhenh que por varios motivos aparece recomendable.-

Las cifras obtenidas no difieren, prácticamente, de las existentes en la bibliografía consultada.-

