

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio del análisis de las sustancias grasas : índices de sulfocianógeno y de yodo

Banchs, Marta

1943

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:

Banchs, Marta. (1943). Contribución al estudio del análisis de las sustancias grasas : índices de sulfocianógeno y de yodo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0327_Banchs.pdf

Cita tipo Chicago:

Banchs, Marta. "Contribución al estudio del análisis de las sustancias grasas : índices de sulfocianógeno y de yodo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0327_Banchs.pdf

Marta Bancho

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL ANALISIS
DE LAS SUSTANCIAS GRASAS
INDICES DE SULFOCIANOGENO Y DE IODO.

Tesis para optar al grado de Doctor en Química

Tesis: 327

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de
Buenos Aires.

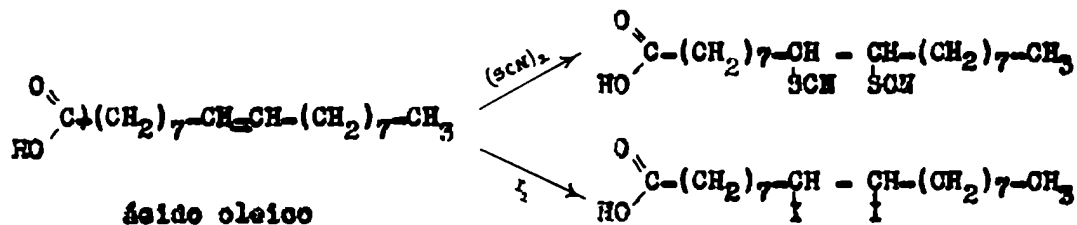
1943

F O R M U L A

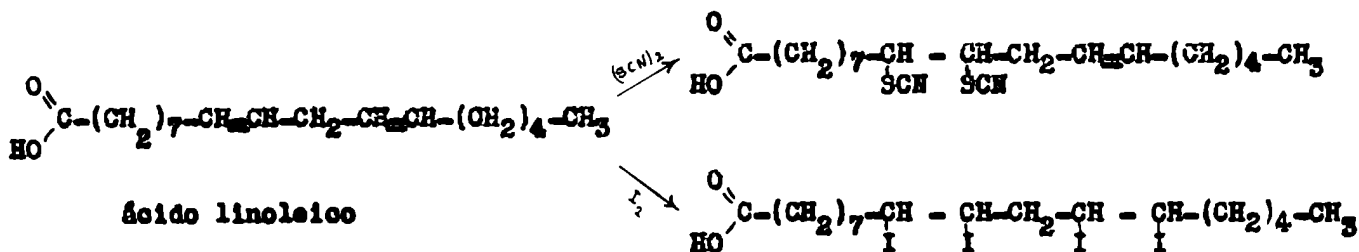
INDICE DE SULFOCIANÓGENO

Este nuevo índice indica cuantos grupos sulfocianuro, expresados en porciento mediante una equivalente cantidad de iodo, puede fijar una sustancia grasa. Combinado con el índice de iodo, permite conocer el tenor de un aceite en ácidos grasos no saturados.

En efecto, en tanto que los halógenos reaccionan completa y aditivamente sobre cada doble ligadura de los ácidos oleico, linoleico y linolénico, el radical NCS-SCH se comporta en distinta forma. Así, sobre los ácidos grasos que poseen una doble ligadura en su molécula, (ácido oleico), el (SCH)₂ se adiciona como si fuese un halógeno, obteniéndose, por tanto, índices de tiocianógeno de igual valor a los correspondientes de iodo;



Con el ácido linoleico, en cambio, el (SCH)₂ reacciona saturando una sola de las dos dobles ligaduras, por lo cual el índice de tiocianógeno de este ácido es la mitad del correspondiente de iodo:



En el caso del ácido linolénico la fijación del (SCH)₂ se efectúa sobre dos de los

P O N T I F I C A D O R I A L

tres enlaces eténicos obteniéndose así índices de tiocianógeno cuyos valores son dos tercios de los correspondientes de iodo.

De modo que los valores teóricos de los índices de iodo y de sulfocianógeno para estos ácidos grasos son, según Kaufmann:

Acido	Índice de I ₂ teórico	Índice de (SCN) ₂ teórico
Oleico	89,9	89,9
Linoleico	181,2	90,5
Linoléico	273,7	182,5

De aquí que, en base a estos datos, el empleo del índice de tiocianógeno combinado con el de iodo permita la determinación cuantitativa de mezclas de los ácidos indicados, ya se encuentren éstos libres o como glicéridos. Basta para ello plantear un sistema de ecuaciones de primer grado.

Si llamamos:

x = porcentaje de ácido oleico en la mezcla

y = " " " linoleico " "

z = " " " linoléico " "

I = índice de iodo de la mezcla.

T = " " tiocianógeno " " "

$$x + y + z = 100$$

$$89,9 x + 181,2 y + 273,7 z = 100 I$$

$$89,9 x + 90,5 y + 182,5 z = 100 T$$

Supongamos que queremos calcular la composición de un aceite o grasa compuesto de glicéridos de los ácidos oleico, linoleico y saturados totales. Los índices de iodo y de tiocianógeno teóricos para dichos glicéridos son:

Glicérido	Ind. de I ₂ teórico	Ind. de (SCN) ₂ teórico
Oleico	86,04	86,04
Linoleico	173,27	86,63
Sat. totales	0	0

$x =$ porcentaje de glicéridos del ácido oleico

$y =$ " " " " " linoleico

$z =$ " " " " " los ácidos saturados

$$\begin{cases} x + y + z = 100 \\ 86,04 x + 173,27 y = 100 I \\ 86,04 x + 86,63 y = 100 T \end{cases}$$

Desde luego, el valor del índice de tioisocianógeno en los análisis de sustancias grasas depende de dos factores:

a). El grado de precisión del método, es decir, la posibilidad de reproducir iguales resultados.

b). La exactitud de los índices de tioisocianógeno teóricos dados por Kaufmann y basados en la adición selectiva del (SCN)₂ a los ácidos linoleico y linolénico y sus glicéridos.

En cuanto al primer factor, muchos investigadores, entre ellos Jamieson y Baughman, ("Oil and Fat Ind." año 1930, vol. VII, pág. 419, 437) y Griffith y Hilditch ("J. Soc. Chem. Ind." 1934, LIII, 75) han hallado que, tomando todas las precauciones indicadas en la técnica y muy especialmente asegurando la completa ausencia de humedad en todos los reactivos y aparatos se obtienen resultados satisfactorios.

Influye también en la exactitud de los datos el tiempo de contacto de la grasa con la solución sulfocianúrica. Sobre este punto volveremos más adelante, por ser éste el principal objeto del presente trabajo.

El segundo factor, en cambio, ha sido muy discutido recientemente. Los trabajos

de Hilditch y Murti ("The Analyst", 1940, 133, 437) demuestran que el cálculo de los índices de tiocianógeno teóricos, cálculo basado en la suposición fundamental de Kaufmann de la adición selectiva del $(SCN)_2$ a los ácidos linoleico y linolénico no es exacta.

En efecto, investigaciones recientes han demostrado que, con el ácido linoleico el $(SCN)_2$ reacciona en cantidad algo mayor que la indicada por la teoría de la media saturación, y, en cambio, con el ácido linolénico en cantidad apreciablemente menor que la requerida para saturar dos de los tres enlaces etélicos del mismo.

Estos investigadores prepararon muestras del más alto grado de pureza posible de los ácidos oleico, linoleico y linolénico y de sus ésteres metílico y etílico y determinaron los índices de tiocianógeno de cada uno de los ácidos y de sus ésteres y también de varias mezclas binarias y ternarias de los ácidos y de sus ésteres en proporciones conocidas.

Los índices de tiocianógeno de los ácidos linoleico y linolénico obtenidos por estos autores son, respectivamente, 95,9 y 162,5, habiendo observado también valores correspondientes para sus ésteres. Ambos valores difieren apreciablemente de los propuestos por Kaufmann (90,7 y 182,7 respectivamente) y, en cambio, concuerdan con otros publicados recientemente. Así, en la revista "Oil and Soap" 1940, XVII, 118, se cita un trabajo de Kass, Loeb, Morris y Burr en que asignan al índice de tiocianógeno del ácido linolénico un valor de 167,3 y sugieren la necesidad de sustituir por este valor empíricamente hallado, el índice teórico de Kaufmann, aceptado hasta ahora y utilizado en las ecuaciones empleadas para calcular la proporción de este ácido en las sustancias grasas. Por otra parte Hilditch y Murti también hacen notar que este valor empírico varía algo con la concentración y exceso del reactivo tiocianógeno y con el período de contacto con los ácidos grasos o sus ésteres.

Por todo esto recomiendan que: "se consideren como inciertos los datos consignados en la literatura sobre los porcentajes de ácidos no saturados en grasas que contengan alta proporción de ácidos linoleico y linolénico". La necesidad de esta revisión de datos se observa en la siguiente tabla construida con datos tomados de la obra citada:

FOFSA
Porcentajes de ácidos grasos no saturados calculados
en base al índice de tiosulfanógeno

Aceite	Kaufmann { linoleico 90,7 linolénico 182,7	Griffith y Hilditch { linoleico 95,5 linolénico 182,5
Lino tipo I	Oleico 12,5 Linoleico 34,1 linolénico 42,1	Oleico 14,5 Linoleico 29,2 Linolénico 45,2
Lino tipo II	Oleico 8,0 Linoleico 46,6 linolénico 36,3	Oleico 16,1 Linoleico 30,9 Linolénico 44,0
Soja	Oleico 19,1 Linoleico 65,9 linolénico 6,9	Oleico 15,6 Linoleico 72,5 Linolénico 3,6
Uva	Oleico 33,8 Linoleico 54,6 Linolénico 2,4	Oleico 30,8 Linoleico 60,0 Linolénico 0

La determinación del índice de sulfocianógeno no es corriente en análisis comunes de aceites comestibles pero puede llegar a tener un gran valor cuando nuevas reglamentaciones clasifiquen los aceites teniendo en cuenta el porcentaje de ácidos no saturados.

DETERMINACION DEL INDICE DE SULFOCIANOGENO . ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO
DE REACCION SOBRE LA EXACTITUD DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

En la determinación del índice de sulfocianógeno el tiempo de reacción empleado por los distintos investigadores difiere considerablemente.

Así, mientras Kaufmann establece un período de contacto de 24 horas, Riemenschneider y Wheeler ("Oil and Soap", año 1939, vol. XVI, pág. 219) aconsejan emplear tan sólo 3 horas, advirtiendo que, después de este tiempo, el índice de tiocianógeno del metil-linoleato concuerda con el valor teórico dado por Kaufmann (adición exactamente igual a la media saturación) en tanto que, el del metil-oleato es solamente muy poco inferior al valor teórico (adición correspondiente a la saturación total).

Estos autores sostienen que, en las primeras 3 horas el índice de tiocianógeno crece continuamente alcanzando luego un cierto equilibrio, ya que, el aumento ulterior es sumamente lento.

Por su parte H. Sher y R. Coyah en "The Analyst" año 1939, vol. LXIV, pág. 614, observan que, en aceites en los cuales predomina el ácido oleico (aceites de oliva, almendra, etc.) se alcanza un valor máximo o un valor muy cercano al máximo en un período de 5 horas. El examen de los aceites que no contienen ácido linoléico o que lo contienen en muy pequeña cantidad indica que, en general, es suficiente un período de 10 a 15 horas. Para los aceites menos saturados se obtienen, en cambio, valores máximos en períodos que varían entre 20 y 24 horas.

Nosotros hemos examinado diversos aceites vegetales argentinos eligiendo tiempos de reacción que varían entre 1 y 24 horas.

El método empleado en este trabajo es el de Kaufmann con la técnica que dicho investigador recomienda en "Grassi e Saponi" año 1938, pág. 145.

Método de Kaufmann

Fundamento:

El $(SCN)_2$ se obtiene haciendo reaccionar $(SCN)_2Pb$ en medio acético con Br_2 disuelto en Cl_4C ; se separa Br_2Pb y queda en solución el radical $(SCN)_2$.



El sulfocianógeno que queda libre después de saturar total (oleico) o parcialmente (linoleico, linolénico) los ácidos grasos se titula por yodometría.



Técnica: Por la gran sensibilidad del grupo (SCN) a la humedad (el agua reacciona con el tiocianato produciendo la hidrólisis del mismo) todas las drogas utilizadas deben estar completamente secas, y el material de vidrio escrupulosamente lavado con agua, alcohol y éter y secado en estufa a 105°C durante 1 - 2 horas.

Preparación del $(\text{SCN})_2\text{Pb}$: Disolver 725 g de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ en 700 ml de agua destilada y filtrar. Disolver 195 g de SCNK en 500 ml de agua destilada y filtrar.

Agregar lentamente la solución de acetato a la de sulfocianuro, agitando continuamente durante 20 minutos y dejar sedimentar el precipitado. Decantar el líquido a través de papel de filtro empleando embudo de Büchner, y lavar el precipitado con agua varias veces por decantación. Pasar el precipitado al embudo de Büchner usando una cuchara de asta y agua. Lavar el precipitado con agua, alcohol y éter. Secar en el mismo filtro por aspiración de aire y luego en un desecador durante 10 días con P_2O_5 . El sulfocianuro de plomo debe ser blanco.

Solución del radical $(\text{SCN})_2$: Como solvente se utiliza el ácido acético y sólo para el caso de grasas difícilmente solubles en ácido acético (grasas sólidas, mantecas de cacao, etc.) se mezcla con el 30% de Cl_4C destilado sobre P_2O_5 .

Por la gran sensibilidad del radical $(\text{SCN})_2$ a la humedad e impurezas del disolvente, éste debe ser muy puro y seco. Para una completa deshidratación se puede emplear:

- A). Anhídrido acético
- B). " fosfórico

A). El ácido acético de 99 a 100% se trata con el 10% de anhídrido acético destilado recientemente

B). El ácido acético de 99 a 100% se destila sobre P_2O_5 y se recoge la fracción con

punto de ebullición de 118 hasta 200°C.

Se vierten 200 ml. de ácido acético anhidro en un frasco de vidrio oscuro de unos 200 cm³ de capacidad, provisto de un buen tapón esmerilado. Se agregan 5 g de (SCN)₂Pb bien seco y se deja el frasco al abrigo de la luz durante un período no inferior a 8 días. Cuando se necesita la solución se vierte en el frasco mediante una bureta 0,6 cm³ de Br₂ seco y se agita hasta decoloración. Se filtra dos veces lo más rápidamente posible utilizando dos Büchner con sus correspondientes Kitasatos para ambas operaciones y habiendo previamente secado el papel de filtro a 100°C. La solución así preparada debe ser límpida y se ha de guardar en la oscuridad. Es siempre preferible efectuar las determinaciones con reactivo fresco o que no tenga más de dos días, si bien se afirma que se han obtenido buenos resultados con reactivos que tenían tres y hasta cuatro días. Según Mathews se puede prolongar la duración del reactivo si se lo mantiene a 0°C y en la oscuridad.

Procedimiento: La solución sulfocianúrica se coloca en bureta dividida en centésimos de cm³. Para su titulación se vierten 20 cm³ de la solución sulfocianúrica en un frasco de índice de iodo, bien seco, y después se agregan de una sola vez y lo más rápidamente posible 20 cm³ de solución acuosa de IK al 10%. Se agita bien, se diluye con igual cantidad de agua y se titula el iodo liberado con S₂O₃Na₂ N/10.

Para determinar el índice de sulfocianógeno de una sustancia grasa se pesa en una capsulita de:

0,1 a 0,2 g	si se trata de una grasa de índice de iodo elevado
0,2 " 0,3 g	" " " " " " " " " medio
0,5 " 1 g	" " " " " " " " " muy bajo

La capsulita se introduce en un frasco para índice de iodo y se agregan mediante una bureta 20 cm³ de la solución sulfocianúrica. Para grasas de índice de iodo muy elevado (presencia de ácido linolénico, como en los aceites de pescado) se emplean 40 cm³.

La solución se deja estar en la oscuridad y a baja temperatura (15°C) durante el

tiempo apropiado. Paralelamente se hacen tres ensayos en blanco: uno se titula en el momento en que se inicia la reacción, otro antes de la muestra y el restante después de la titulación de la muestra. El promedio de estos dos últimos no debe diferir más de 0,2 ml. con respecto al primer blanco, pues de lo contrario se obtienen resultados inciertos.

Pasado el período fijado para la reacción y previa una fuerte agitación se agrega lo más rápidamente posible, una cantidad de solución de IK al 10% casi igual a la de la solución sulfocianúrica, se diluye con igual cantidad de agua y se titula el exceso de iodo con $S_2O_3Na_2$ N/10 empleando engrudo de almidón como indicador.

Cálculo del índice de sulfocianógeno

Si llamamos:

e = cantidad de sustancia pesada (en g)

a = cm^3 de $S_2O_3Na_2$ N/10 consumidos en la prueba en blanco

b = " " " " " " " " " con la sustancia

$$\text{Índice de sulfocianógeno} = \frac{1,296 (a - b)}{e}$$

En la tabla I se consignan los datos obtenidos. Cada dato de esta tabla es el promedio de dos determinaciones.

Tabla I

ACEITE	INDICES DE SULFOCIANOGENO								IND. DE IODO (KAUFMANN)
	tiempos de reacción (en horas)								
	1	3	5	10	15	20	24	28	
Oliva	—	—	71,9	71,8	72,6	73,1	73,0	73,4	89,7
Mais	70,5	71,8	72,0	72,3	72,8	73,0	73,1	—	110,3
Girasol	60,0	60,3	60,8	61,9	61,7	62,2	63,7	—	127,2
Soja	75,5	78,2	79,2	80,1	81,4	81,7	81,6	—	133,9
Lino	89,3	102,2	104,6	105,4	110,2	109,9	109,8	—	174,5

Estudiando los datos consignados en la tabla I se observa que, para la mayor parte de los aceites examinados se alcanza prácticamente un valor máximo o un valor muy cercano al máximo en un tiempo de reacción que oscila entre 10 y 15 horas. Sin embargo la adición del radical sulfocianógeno no cesa por completo después de este período, si bien disminuye notablemente la velocidad de dicha adición.

Por tanto, nos parece prudente, (sobre todo teniendo en cuenta que los índices de Iodo están basados fundamentalmente en condiciones de reacción que permitan una adición total de los halógenos a los ácidos no saturados o a sus ésteres) preferir las 24 horas de contacto establecidas por Kaufmann y adoptadas por la mayor parte de los investigadores.

INDICE DE IODO

El índice de iodo de una sustancia grasa es una expresión de la proporción de ácidos grasos no saturados contenidos en la misma. Se determina prácticamente por la fijación de halógenos y se expresa convencionalmente en g. de iodo fijados por 100 g. de sustancia grasa.

En tanto que la adición del cloro sobre las dobles ligaduras de los ácidos grasos no saturados tiene lugar con gran dificultad, obteniéndose además, productos de sustitución, el bromo y el iodo se fijan fácilmente dando, en mucho menor grado que el cloro derivados por sustitución. Sin embargo, la mayor parte de los métodos usados en la determinación del índice de iodo prefieren el iodo al bromo, no solamente por ser muy molesto el manipuleo de este último sino también porque siendo mayor su energía de combinación puede originar reacciones de sustitución.

Desde luego, un índice de iodo perfecto sería el dado por la cantidad de iodo absorbida por los ácidos grasos para dar derivados saturados sin que ninguna sustitución se efectúe. Sin embargo en la práctica esto no se verifica siempre y los índices de iodo representan simples estudios de equilibrio y en gran parte de los casos tienen solamente valores convencionales.

Muchos trabajos han sido publicados por varios investigadores sobre la absorción de halógenos por las sustancias grasas. A pesar de ello la naturaleza exacta de la reacción no ha sido bien establecida, en razón de que sólo concuerdan en parte las varias teorías que intentan explicarla.

Hilb halló que empleando el iodo disuelto en alcohol etílico con presencia de Cl_2Hg (catalizador) la fijación se efectuaba fácilmente.

Wijz supuso que sería el ácido hipoyodoso el agente que determina la fijación del iodo sobre la doble ligadura; este IOH se formaría, según Wijz, por la acción del I_2 sobre el Cl_2Hg . El IOH se adiciona a la doble ligadura formando los compuestos que

reaccionan con el HCl presente dando cloriododerivados. En definitiva se llega a la fijación de una molécula de ClI por cada doble ligadura.

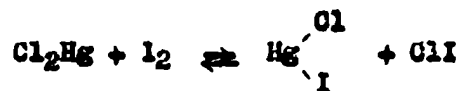
Interpretando Wijs en esta forma la compleja reacción del reactivo de Hübl con las grasas, propone un método basado en el empleo del ClI disuelto en ácido acético al 95%. Más tarde modificó Wijs su reactivo empleando una mezcla de Cl₂I y I₂ metálico disuelta en ácido acético purísimo (99%).

Más reciente es el método de Hanus que sustituye el ClI del método de Wijs por BrI, compuesto que se prepara fácilmente haciendo reaccionar Br₂ y I₂ en cantidades equimoleculares.

El método de Hübl, que de tanto favor gozó en sus comienzos y que aún hoy sigue empleándose en muchos laboratorios en razón de la facilidad de obtención y bajo costo de las drogas de las cuales se parte para la preparación del reactivo (I₂, Cl₂Hg y alcohol de 95°) ha sido muy discutido y se han propuesto diversas técnicas basadas en él.

Uno de los puntos que ha originado más controversias es si la mezcla de las soluciones de I₂ y de Cl₂Hg debe efectuarse previamente o en el momento de su empleo. Así, mientras Villavecchia aconseja efectuar la mezcla 48 horas antes de usarla, Lewkowitsch reduce este tiempo a 24 horas y otros autores recomiendan mezclar en el momento de emplear el reactivo. Si, como supone Lewkowitsch, en las primeras 24 horas el título de la solución iodo-mercuríca varía más rápidamente alcanzando luego un cierto equilibrio, no puede ser indiferente para la determinación que las dos soluciones de Hübl se mezclen en el momento de usarse o 12, 24 o 48 horas antes. De aquí, que sea necesario para obtener resultados comparables trabajar en idénticas condiciones de medio y tiempo, esto es, fijar una técnica única.

La compleja reacción del líquido de Hübl con las grasas ha sido interpretada en diversas formas. Se sabe que el Cl₂Hg y el I₂ sufren una reacción reversible:



Según Wijs, el ClI sería hidrolizado por el agua contenida en el alcohol que se emplea como disolvente:



y este ácido hipoyodoso sería el agente que determina la fijación del iodo sobre la doble ligadura.

La degradación del líquido de Hübl se debería a la oxidación del alcohol a aldehído, oxidación producida por el ácido hipoyodoso. Además no se formaría solamente IOH sino también otros ácidos oxigenados del iodo que ocasionarían reacción ácida creciente al líquido de Hübl. Wijs afirma que al envejecer el líquido de Hübl se torna cada vez más ácido y que por esto disminuye la velocidad de adición del iodo sobre la doble ligadura.

Para evitar la alteración rápida del líquido de Hübl propone Waller saturar previamente con HCl la solución de Cl_2Hg (el HCl disminuye la hidrólisis del Cl_2Hg).

Esta modificación es eficiente ya que en una solución Hübl-Waller ($\text{Cl}_2\text{Hg}-\text{I}_2$) el título baja de 49,8 a 46,6 en dos meses.

Las desventajas del método de Hübl son muchas y una de las más importantes es la duración excesiva del ensayo, puesto que la absorción sólo es completa después de varias horas. Además la inestabilidad de la solución, la diversidad de reacciones que se desarrollan en el ensayo en blanco y en el de análisis hacen que este método haya sido en gran parte sustituido por los de Wijs y Hanus.

El método de Wijs ofrece sin duda algunas ventajas considerables sobre el de Hübl.

Son:

1°. Estabilidad mayor de la solución de iodo. Si el reactivo se coloca en frasco cerrado herméticamente y mantenido en la oscuridad pierde $\frac{1}{2}\%$ de su título en seis meses.

2°. Rapidez de determinación. El tiempo de reacción es de 15 minutos a 1 hora, según el índice de iodo promediable.

3°. Empleo inmediato del reactivo. En el método de Hübl efectuada la mezcla de las soluciones de I_2 y de Cl_2Hg es necesario esperar 48 horas antes de emplearla.

Es por estas razones que el Congreso Internacional de Química reunido en

La Haya en el año 1928 propuso su adopción como método oficial en sustitución del de Hübl.

A pesar de este reconocimiento oficial el método de Wijs no ha suplantado completamente al de Hübl sin duda porque presenta algunos inconvenientes, en primer término la preparación laboriosa del reactivo, y la dificultad de encontrar en el comercio el Cl_2I y su precio relativamente elevado. Se puede, sin embargo, utilizar la técnica que consiste en disolver el iodo en ácido acético y hacer pasar en seguida una corriente de cloro, operación cuyos detalles pueden leerse en la obra de Lechowitch.

La manipulación del Cl_2I es algo delicada; sus cristales son deliquescentes y muy volátiles y dan vapores irritantes.

Además la pureza absoluta del ácido acético glacial y del Cl_2O , a las cuales atribuye Wijs tanta importancia, es otra dificultad.

En el método de Hanus, en cambio, el reactivo es de preparación más fácil que el de Wijs y tiene todas las ventajas de éste en relación al de Hübl, abreviando aún más el período de reacción. El método de Hanus fue propuesto como método oficial por la Comisión Internacional para el estudio de las grasas del Congreso de Química Pura y Aplicada reunido en Madrid en el año 1934.

Sin embargo, a pesar de las ventajas de este método, deben hacerse algunas restricciones. En efecto, en determinaciones efectuadas en ácidos grasos se comprobó que el índice de iodo (Hanus) disminuye algo con el aumento de muestra tomada y cuando el índice es superior a 100. Esta variación del índice no es constante y no se produce sensiblemente en índices inferiores a 100. Por otra parte el reactivo de Hanus (que la literatura considera como relativamente estable) sólo lo es si se prepara con drogas (bromo y iodo) rigurosamente puras, secas y con precauciones especiales que no se acostumbran a tomar en el análisis corriente de las grasas.

Recientemente propuso Kaufmann un método de determinación del índice de iodo por vía bromométrica. Según su autor, este método es muy ventajoso, pues el reactivo que se prepara disolviendo bromo en alcohol metílico saturado de bromuro de sodio no reacciona por sustitución, dando, por tanto, resultados muy precisos. Además la

solución es de título relativamente estable, fácil de pipetear y no desprende vapores irritantes.

Hemos considerado de interés efectuar un estudio comparativo del método de Zauffmann y de los demás métodos de uso corriente (Hübl, Ellis y Harms).

Las técnicas empleadas en este trabajo se detallan a continuación:

Método de Hübl

Reactivos:

1°. Solución de Iodo. Se disuelven 25 g. de Iodo en 500 cm³ de alcohol de 96° químicamente puro. Se disuelven 30 g. de Cl₂Hg en otros 500 cm³ de alcohol del mismo grado y se filtra, si fuese necesario. Las dos soluciones se conservan separadamente en frascos bien cerrados en un lugar frío y oscuro. Estas soluciones se mezclan en volúmenes iguales y en la cantidad requerida para los ensayos a efectuarse, unas 48 horas antes de utilizarlos.

2°. Solución de IK: Se disuelven 10 g. de IK químicamente puro, bien exento de yodatos en 100 cm³ de agua.

3°. Solución de almidón: Se tritura 1 g. de almidón en un poco de agua fría, después se vierte sobre unos 300 cm³ de agua hirviendo; se agita y se deja reposar.

4°. Solución de S₂O₃Na₂ 0,1 N. Se disuelven 25 g. de S₂O₃Na₂ cristalizado y químicamente puro en agua destilada, llevando luego el volumen a 1 litro. Se determina luego el título de la solución en la siguiente forma: Se prepara una solución acuosa de 3,863 g (exactos) de Cr₂O₇K₂ por litro; se toman 20 cm³ de esta solución, se le agregan 10 cm³ de una solución acuosa de IK al 10% y 5 cm³ de HCl de densidad 1,10; se agita, se agregan 100 - 150 cm³ de agua y se titula el Iodo liberado con la solución de S₂O₃Na₂ a ensayar. Hacia el final de la titulación se agrega un poco de un gramo de almidón y se continúa la titulación hasta que el líquido vire del verde turquesa al verde claro.

5°. Cloroformo.

Procedimiento

En una ampolla pequeña de vidrio se pesa la sustancia grasa (tal cual si es

líquida, fundida si es sólida, pero siempre deshidratada previamente y filtrada. La cantidad a pesar es:

0,1 - 0,2 g	si se trata de un aceite secante
0,2 - 0,3 g	" " " " " " semisecante
0,3 - 0,4 g	" " " " " " no secante
0,4 - 0,8 g	" " " " una grasa sólida

Se coloca la ampolla en un frasco de vidrio de 500 cm³ provisto de tapón esmerilado. Se agregan 10 cm³ de cloroformo para disolver la sustancia grasa y después 25 cm³ de una mezcla de volúmenes iguales de las soluciones de iodo y de Cl₂Hg preparada unas 48 horas antes. Se tapa, se agita y se deja en la oscuridad durante 12 o 24 horas según el índice de iodo presumible. Al cabo de este tiempo se agregan de 15 a 20 cm³ de la solución de IK y luego 200 cm³ de agua destilada, y se titula en seguida el exceso de iodo con la solución de S₂O₃Na₂.

Al mismo tiempo que el ensayo con la sustancia grasa se efectúa un ensayo en blanco.

Método de Wils

Disuélvase en 1 litro de ácido acético glacial de 99% cerca de 9 g de Cl₃I. Tómense con una pipeta 5 o 10 cm³ de este líquido y determínese el título del mismo con tiosulfato, como habitualmente. Calcúlese entonces la cantidad de iodo necesaria para transformar el Cl₃I en ClI y agréguese esta cantidad en leve exceso a fin de estar seguros de que no queda ningún vestigio de Cl₃I. Un exceso de Cl₃I tornaría la solución inestable y provocaría reacciones secundarias. Después de la disolución del iodo determínese nuevamente el título en 5 o 10 cm³ y, si se quiere, se puede diluir con ácido acético.

Para la determinación del índice de iodo, disuélvase la cantidad pesada de la sustancia grasa en 10 cm³ de Cl₄C, agréguese 25 cm³ de solución de ClI y mézclese. Después de un intervalo que varía entre 15 minutos y 1 hora, según se trate de una grasa o de un aceite secante, agréguese 10 cm³ de IK al 15% y alrededor de unos

150 cm³ de agua y títúlese el iodo liberado con S₂O₃Na₂ 0,1 N, como habitualmente.

Método de Hamia

Se disuelvan 13,2 g de I₂ pulverizado en 1000 cm³ de ácido acético glacial, calentando suavemente para favorecer la disolución, si fuese necesario. Enfriar la solución a 25°C y determinar el iodo presente en 20 cm³ de la solución por medio del S₂O₃Na₂ N/10; agregar entonces a la solución una cantidad de bromo molecularmente equivalente a la de iodo presente (3 cm³ es la cantidad usualmente necesaria). Guardar la solución en frasco de tapón esmerilado al abrigo de la luz.

Introducir cerca de:

0,8 g si se trata de una grasa sólida

0,3 " " " " " un aceite

exactamente pesados en frasco de tapón esmerilado de 250 cm³ de capacidad, agregar 10 cm³ de cloroformo para disolver la grasa y luego 25 cm³ de la solución de BrI y dejar la mezcla durante $\frac{1}{2}$ a 1 hora en lugar fresco, al abrigo de la luz. Después de este tiempo debe presentar un color pardo. Si el color no fuese pardo, ensayar usando menor cantidad de grasa o de aceite.

Agregar entonces 30 cm³ de solución de IK, 100 cm³ de agua destilada y dosar como habitualmente con tiosulfato décimo normal. Efectuar un ensayo en blanco.

Método de Kaufmann

Se necesita la siguiente cantidad de sustancia

0,12 - 0,1 g para grasas de alto índice de iodo (120 o más: aceite de lino, aceites de pescado).

0,2 g para grasas de índice de iodo medio (61 - 120: aceites de oliva, maní, sésamo)

0,5 - 0,3 g para grasas de índice de iodo bajo (21 - 60: grasa de cerdo, manteca de cacao)

1 - 0,5 g para grasas de índice de iodo muy bajo (hasta 20: aceites de palma, de coco).

La solución de Br_2 se prepara con metanol (destilado sobre Ca desecado) y $BrNa$ desecado a unos $150^\circ C$. En 100 partes de metanol se disuelven alrededor de 12 - 15 partes de $BrNa$.

Para la preparación de la solución de Br_2 se decanta 1 litro de la solución de $BrNa$ y se hace caer en la misma, mediante, una pequeña bureta con tapón de vidrio esmerilado $5,2 \text{ cm}^3$ de Br_2 purísimo.

El título de la solución de Br_2 retrocede, por ejemplo, por el empleo del reactivo no del todo puro; se puede de cualquier modo, agregar bromo en cualquier momento.

Las grasas se pesan en una capsulita de vidrio, se colocan en un frasco para índice de iodo y se disuelven en 10 cm^3 de cloroformo. Se agregan 25 cm^3 de la solución de Br_2 , y después de 30 minutos o bien 2 horas si se trata de una grasa de alto índice de iodo, se agregan 15 cm^3 de una solución de IK al 10% y se titula el iodo liberado con solución de $S_2O_3Na_2$ $N/10$. Es necesario hacer una prueba en blanco en las mismas condiciones.

La determinación del índice de iodo para las grasas de alto índice de iodo puede ser acelerada poniendo el recipiente con la sustancia en agua a $40 - 50^\circ C$. Actuando en esta forma se puede titular a los 30 minutos de reacción.

Cálculo del índice de iodo: ..

Si llamamos:

e = peso de la sustancia

a = cm^3 de $S_2O_3Na_2$ $N/10$ consumidos en la prueba en blanco

b = " " " " " " " " con la sustancia

$$\text{Índice de iodo} = \frac{1.226 (a - b)}{e}$$

La tabla I muestra los índices de iodo que hemos determinado por el método de Kaufmann y por los métodos de Hübl, Wijs y Hanus en varios aceites. A fin de estudiar la marcha de la absorción del halógeno en los diversos métodos, hemos efectuado series de determinaciones con cada uno de los aceites examinados.

T A B L A I

Acseite	Tiempo	Hübl	Wijs	Hanus	Kaufmann
Oliva	15 min.	—	88,4	86,1	88,9
	30 "	—	90,2	86,7	89,7
	45 "	—	91,3	87,9	89,6
	1 h.	—	91,8	87,8	89,7
	2 "	—	92,9	88,2	90,0
	4 "	82,5	94,0	89,6	90,1
	12 "	85,2	—	—	—
	24 "	82,1	—	—	—
	48 "	74,6	—	—	—
Maiz	15 min.	—	100,2	98,3	100,5
	30 "	—	102,5	98,9	101,2
	45 "	—	103,4	99,6	102,1
	1 h.	—	103,5	100,0	102,3
	2 "	—	104,7	99,5	102,0
	4 "	93,7	105,6	100,8	102,8
	12 "	95,8	—	—	—
	24 "	91,5	—	—	—
	48 "	87,1	—	—	—

Aceite	Tiempo	Hlbl	Wijs	Hanus	Kaufmann
Lino	15 min.	—	170,2	163,1	171,2
	30 "	—	173,3	166,3	172,9
	45 "	—	174,0	169,4	173,5
	1 h.	—	174,2	167,3	174,5
	2 "	—	175,7	171,2	174,3
	4 "	159,8	176,6	173,4	174,6
	12 "	162,4	—	—	—
	24 "	156,6	—	—	—
	48 "	148,1	—	—	—

Del estudio de los datos obtenidos se deduce que el método de Hlbl exige, sobre todo en las grasas de elevado índice de iodo un tiempo de reacción muy largo, ya que la absorción sólo es completa después de varias horas. El método de Wijs es, en cambio, mucho más rápido, pero da resultados un poco altos debido a la reactividad del halógeno (reacciones de sustitución). Se obtienen buenos resultados con los métodos de Hanus y Kaufmann, que son, además, bastante rápidos. Este último, sobre todo, preferible debido a la persistencia de los datos, es decir, a la menor tendencia a dar resultados elevados (como consecuencia de reacciones de sustitución), con un tiempo prolongado de contacto.

Hemos ampliado, pues, el número de aceites examinados. Los resultados obtenidos se consignan en la tabla II

T A B L A II

Aceite	Wijs	Hanus	Kaufmann
Maiz	110,9	109,5	110,3
Girasol	128,3	126,5	127,2
Soja	135,0	132,8	133,9
Uva	142,1	139,8	140,7

En su método Kaufmann recomienda límites definidos de cantidad de muestra, según el valor del índice de iodo presumible. La necesidad de esta limitación se observa en la tabla III

T A B L A III

Aceite de soja

Cantidad de muestra	$\frac{1}{2}$ hora		2 horas		24 horas	
	Ind. de I ₂	Exceso de reactivo	Ind. de I ₂	Exceso de reactivo	Ind. de I ₂	Exceso de reactivo
Especificada por Kaufmann	131,9	364	132,3	355	132,5	339
doble	123,6	152	131,1	137	132,1	132
triple	—	—	126,6	59	132,1	52

Se observa también que, si se emplea un tiempo suficientemente largo el exceso de reactivo no es tan importante, pero que, para reducir el tiempo al especificado por Kaufmann es necesario emplear el gran exceso de reactivo (cerca de 300%) que él recomienda.

Hace poco tiempo Scotti ("Grassi e Saponi" vol. 18, pág. 96, año 1938) propa-

so un método muy rápido de determinación del índice de iodo. Este método emplea como reactivo una solución de iodo en bencol puro y una solución de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ en ácido acético glacial. En este método la absorción es casi instantánea, ya que, según su autor, son suficientes dos o tres minutos. Sin embargo, una breve investigación de este método indica que la solución de iodo-bencol no es muy satisfactoria, pero que, tanto el $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ como el Cl_2Hg disueltos en ácido acético glacial reducen el tiempo de absorción, debiendo preferirse el acetato por ser éste más soluble en el ácido acético.

Hoffman y Green ("Oil and Soap" vol. XVI, pág. 236, año 1939) efectuaron experiencias agregando $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ a la grasa inmediatamente después de la solución de Wijs. A fin de determinar la velocidad relativa de absorción trabajaron con varias cantidades de acetato determinando la absorción a diferentes intervalos de contacto.

Estos autores llegaron a la conclusión de que con 250 mg. de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ para los 25 ml. de la solución de Wijs se obtiene una absorción completa en un periodo de contacto que no pasa de dos minutos.

Nosotros hemos ensayado este método examinando varios aceites por el método de Wijs y por el método modificado. A fin de trabajar en igualdad de condiciones en todos los casos se adoptó una temperatura de $28 \pm 2^\circ\text{C}$. El exceso de iodo se mantuvo constante (cerca de 30%). Los detalles del método modificado son los mismos que los del método de Wijs solamente que después de agregar la solución de Wijs, se agregan 10 cm^3 de una solución al 2.5% de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ en ácido acético glacial.

Los resultados obtenidos se consignan en la siguiente tabla, cada uno de cuyos datos es el promedio de dos determinaciones.

TABLA IV

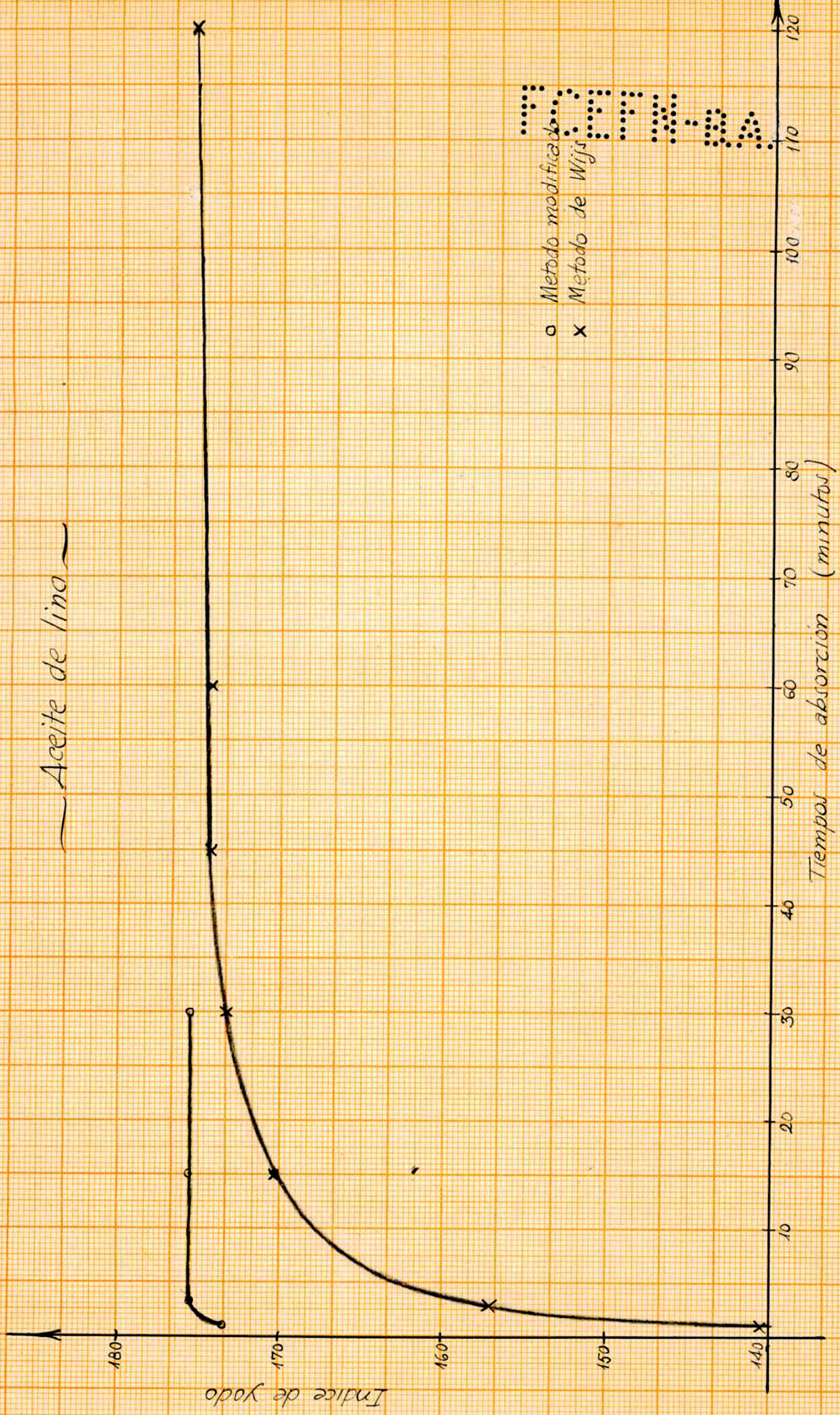
FOTOGRAFIA

Aceite	Indice de Iodo	
	Mét. de Wijs	Mét. modificado
Oliva	91,8	91,9
Maní	103,5	103,1
Mais	110,9	111,0
Girasol	128,3	128,7
Lino	175,6	175,1

La ventaja del método modificado sobre el primitivo de Wijs, ventaja que consiste en reducir considerablemente el tiempo de reacción (el método de Wijs establece de 30 minutos a una hora de absorción y el método modificado solamente 2 o 3 minutos) se pone de manifiesto en el siguiente gráfico obtenido determinando para el aceite de lino el índice de Iodo por ambos métodos y para tiempos de reacción que varían entre 1 y 30 minutos.

Marta Sanchez

~ Aceite de lino ~



Metodo modificado
Metodo de Wijs

110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10

Indice de yodo

Tiempo de absorcion (minutos)