

x-rite

colorchecker CLASSIC



FACULTAD DE FARMACIA DE MADRID

D.F.  
665  
R.VI

TESIS DEL DOCTORADO

Contribución al estudio  
 del aceite de hígado de  
 bacalao, desde el punto  
 de vista de algunas de  
 sus constantes físicas  
 y químicas

POR

EUGENIO RUÍZ Y RUÍZ



MADRID  
 IMPRENTA DE HIJOS DE NICOLÁS MOYA  
 Garcilaso, 6, y Carretas, 8.

1916



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5311269586

COLECCIÓN DE FICHA DE BACALAO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

FACULTAD DE FARMACIA DE MADRID

---

TESIS DEL DOCTORADO

---

Contribución al estudio  
del aceite de hígado de  
bacalao, desde el punto  
de vista de algunas de  
sus constantes físicas  
:-:-: y químicas :-:-:

POR

EUGENIO RUÍZ Y RUÍZ



MADRID  
IMPRESA DE HIJOS DE NICOLÁS MOYA  
*Garcilaso, 6, y Carretas, 8.*

1916

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE FARMACIA DE MADRID

TESIS DEL DOCTORADO

Contribución al estudio  
del acido de alga de  
baccala, desde el punto  
de vista de algunas de  
sus constantes físicas  
y químicas.

EUGENIO RUIZ Y RUIZ

MADRID

IMPRESA DE LOS HERMANOS RUIZ

1910

---

EXCMO. SEÑOR:

Grandes, muy grandes, son las vacilaciones y temores que siento al presentar este modesto trabajo; forzosamente he de hacerlo, y sólo la confianza en vuestra benevolencia me conduce a tan solemne acto.

Si consigo ser breve y claro (condiciones imprescindibles hoy que apenas si hay tiempo material para mal leer cuanto se escribe), habré realizado dos de las principales, acaso las únicas, aspiraciones que tengo.

Sabido es que el aceite de hígado de bacalao es el extraído del *Gadus morrhua de Linneo* (abadejo, bacalao), familia gádidos, clase peces.

A pesar de no ser (según Lewkowitsch) bien conocido el hábitat del bacalao, forma enormes bancos en las costas de los mares septentrionales, en ciertas épocas del año, principalmente en las de Noruega, Escocia, Islandia, las orientales del Canadá y Estados Unidos, las del Japón y Siberia, y también se encuentra, accidentalmente, en el Cantábrico y Atlántico de España.

Como inmigra con cierta regularidad, la industria se apercibe y procede a explotarlo. Primeramente, sólo se aprovechaba la salazón, y un accidente de ésta ha sido el aprovechamiento del aceite de su hígado; pues al separar esta víscera, por su alterabilidad y formar grandes montones, claro está que no tardaron en observar que un líquido aceitoso fluía, pero no fué inmediato su aprovechamiento. Observada más tarde alguna virtud curativa en él, la industria del aceite de hígado de bacalao crece de año en año; y hoy

no sólo se aprovecha bajo el punto de vista medicinal, sino también bajo el industrial.

Muchas han sido las suertes comerciales de dicho aceite y sólo se fijaban en el color y olor para diferenciarlas.

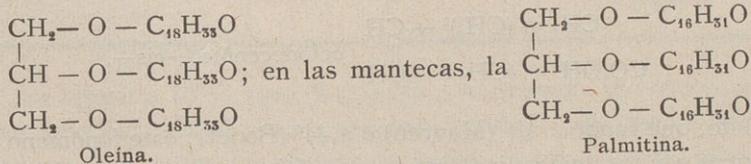
Durante muchos años han circulado en el comercio español tres suertes: aceite blanco, rojo y oscuro, o 1.<sup>a</sup>, 2.<sup>a</sup> y 3.<sup>a</sup> suerte, respectivamente. Era el blanco, el que fluía espontáneamente al colocar los hígados en toneles de doble fondo; el rojo, el que se obtenía prensando los mismos, una vez obtenido aquél, y por decocción del segundo se obtenía el oscuro. Hoy sólo circulan dos suertes: la blanca y la roja, y tal vez muy pronto queden reducidas a una, a juzgar por lo que sobre el particular ha adelantado la industria; tanto, que hay farmacias en Inglaterra que le obtienen en las mejores condiciones imaginables, toda vez que *a las pocas horas de arribar a sus costas el bacalao vivo, obtienen el aceite sometiendo en calderas de doble fondo, al calor del agua caliente o del vapor, los hígados recién extraídos y convenientemente preparados*. Las mejores fábricas de Noruega emplean calderas de estaño provistas de serpentines de vapor directo; se inyecta el vapor a baja presión en la masa, y fluye o exuda el aceite en breves momentos; decantan, filtran y guardan en vasijas apropiadas, después de descolorarlo por filtración a través de tierra y bajo presión, o simplemente por exposición a la luz solar en vasijas de vidrio bien cerradas. Con los hígados averiados y con los que han estado durante algún tiempo expuestos a la acción de los agentes atmosféricos, se prepara el aceite industrial.

Así como Fischer, estudiando las funciones químicas de los hidratos de carbono y de los albuminoides, fundamenta el estudio de tan trascendentales grupos, es a Chevreul a quien debemos, mediante interesantísimos trabajos por él realizados, el estudio metódico del importante grupo de las *grasas*.

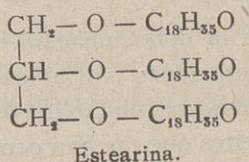
Es Chevreul quien nos enseña que los cuerpos grasos naturales son productos complejos constituidos por ésteres de la glicerina (gliceridos) y que una acción hidrolítica las descompone en sus dos factores constituyentes, ácido y alcohol. Berthelot descubre más tarde la triple atomicidad de la glicerina y llega a reproducir cuerpos grasos idénticos a los formados por la naturaleza. Hoy podemos decir con Halphen que los *cuerpos grasos* son productos complejos constituidos por ésteres de ácidos grasos. Para clasificarlos se atiende al punto de fusión, y se dividen en aceites o grasas lí-

quidas, y mantecas o grasas sólidas, incluyendo también las ceras en el grupo de las mantecas o grasas sólidas. Claro está que algunas mantecas pasan a ser aceites en países más cálidos, y algunos aceites pasan a mantecas en climas más fríos.

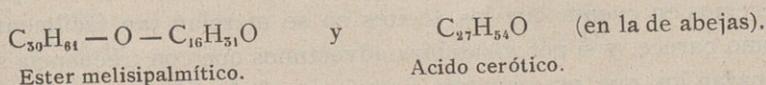
Podemos indicar en líneas generales (para nuestro clima) que en los aceites predomina la



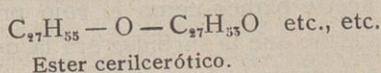
o la margarina (desdoblable en glicerina y ácidos palmítico y estearico; el ácido margárico no se ha encontrado hasta hoy en ningún glicérido natural), unidos a la oleína; en los sebos, la



y en las ceras la mezcla del

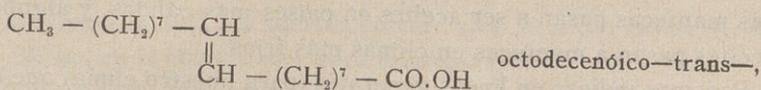


La cera de la China está constituida por el

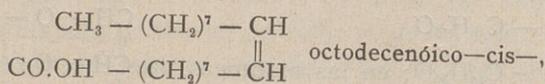


El grupo de los aceites o grasas líquidas se subdivide en secantes y no secantes. Los secantes están constituidos por ésteres, cuyos ácidos están menos saturados que los ácidos que forman los ésteres de los aceites no secantes. Como consecuencia de estos caracteres, los secantes absorben el O del aire y se solidifican, mientras que los no secantes se enrancian en las mismas condiciones *sin solidificarse*; por el contrario, se vuelven más fluidos. Sometiéndolos a

la acción de los vapores nitrosos, *los secantes* no se solidifican y sí *los no secantes* (el ácido oléico de estos



se transforma en su isómero estereoquímico, el ácido eláidico



sólido, que funde a 51° (Moureu) o a 44° (Bonet); este fenómeno no ocurre con los ácidos linoléico y ricinoléico, que entran en buena proporción en la composición de los secantes).

El aceite de hígado de bacalao pertenece al grupo de los secantes y como obligadas consecuencias se solidifica por la acción del O del aire y no se solidifica sometido a la influencia de los vapores nitrosos.

Antes de proceder a la determinación de las constantes deben practicarse algunas operaciones (variables con el problema) encaminadas a preparar la muestra objeto del asunto.

Tres han sido los aceites que me han ocupado: los dos, *blanco* y *rojo*, que en el comercio circulan y el ambreado (ambarino) que, entre otras casas, proporciona la de Adrián, de París.

Desde luego hay que empezar por homogeneizar la muestra, y si tenemos en cuenta que los aceites no se mezclan tan fácilmente como parece, y si por añadidura advertimos que con frecuencia se separan los que previamente fueron mezclados (la mezcla de los aceites de colza y semilla de haya, por ejemplo, se separa en pocos días), fácilmente se desprende el valor que debemos dar a dicho requisito. Tanto el aceite blanco como el rojo presentábanse algo opalinos, y al parecerme que la turbidez era la que en todo aceite se presenta cuando la vasija no está de antemano convenientemente privada de humedad, procedí a filtrarlos y obtuve los dos aceites perfectamente limpios.

### Constantes físicas.

*Densidad.* — Me serví para determinarla de la balanza areométrica de Mohr-Wesphal, que no es más que una modificación de la balanza hidroestática y que no creo oportuno describir.

## Datos obtenidos.

Aceite.	Temperatura a que operé.	Densidad.
Ambarino.....	19°,50	0'922
Blanco.....	"	0'925
Rojo.....	"	0'893

Para referir a 15° C. (que es a la que comunmente se refieren los datos apuntados en el cuadro precedente), sigo a Halphen cuando dice: «aunque todos los aceites no tienen exactamente el mismo coeficiente de dilatación, puede, para temperaturas próximas a 15° C., considerárseles como sometidos a variaciones iguales de volumen; de suerte que bastará sumar o restar a la cantidad hallada la cifra 0'00064 por cada *grado* que haya de exceso o defecto, respectivamente, de los ya dichos 15°». Como hice las determinaciones a 19°,50 (4°,50 de exceso), añado a las densidades del cuadro anterior el producto de  $0'00064 \times 4°,50 = 0'00288$ , y obtengo los números definitivos de las densidades que señalo en el siguiente cuadro:

Aceite.	Densidad.
Ambarino.....	0'92488
Blanco.....	0'92788
Rojo.....	0'89588

Pueden compararse los datos anotados con el cuadro que en la pág. 958 dice Lewkowitsch (traducción de Bontoux) de 1909, a pesar de la ambigüedad del mismo.

*Poder rotatorio.*—Huelga señalar que para hacer esta determinación hay que emplear muestras perfectamente limpias y que, cuando el aceite tiene demasiado color, hay que descolorarlo de antemano, valiéndonos de los medios que los prácticos indican.

Sabido es que la actividad e inactividad de un cuerpo a la luz polarizada depende de la presencia o ausencia del C asimétrico o C cuyas cuatro valencias las tiene satisfechas por radicales diferentes.

**Datos obtenidos (Cátedra de Técnica física  
Polarímetro de Laurent).**

Aceite.	Dato que da el aparato.
Blanco.....	Coincidieron las escalas en la división 24.
Ambarino..	»           »           »           18.
Rojo.....	A pesar de tratarlo por carbón en frío primero y a temperaturas comprendidas entre 45 y 60° durante media hora, después no se iluminó el campo lo suficiente, tal vez debido al tono verde que adquirió.

Como el nonius de nuestro aparato aprecia  $\frac{1}{15}$  de división y cada división es  $0^{\circ},50$ , o sean  $30'$ , resulta que mide fracciones de  $\frac{1}{15}$  de  $30'$ , es decir,  $2'$  por división; y como las escalas del nonius y graduada coincidieron en la división 24 (en el aceite blanco) y en la 18 (en el embreado), ambos con desviación hacia la izquierda, multiplico por 2 dichas cifras y tendremos que  $48'$  y  $36'$  serán los valores de los ángulos de desviación, o lo que es igual:

$$\begin{aligned} \text{Aceite blanco} & \quad (a) d = -0^{\circ},80. \\ & \quad \text{»    ambarino} (a) d = -0^{\circ},60. \end{aligned}$$

En los cuadros de constantes físicas que he podido consultar no encuentro la atañente al poder rotatorio de ningún aceite de hígado de bacalo.

**Punto de solidificación.**

$$\begin{aligned} \text{Aceite ambarino.....} & = +0^{\circ},5. \\ \text{»    blanco.....} & = 0^{\circ},0. \\ \text{»    rojo.....} & = \text{de } 0^{\circ},0 \text{ a } +0^{\circ},5. \end{aligned}$$

*Índice de refracción.* — La relación que existe entre el seno del ángulo de incidencia y el de refracción es igual a una constante que se llama índice de refracción  $\frac{\text{seno } i}{\text{seno } r} = I_r$ . Es de capital importancia la determinación de esta constante física en el estudio de las grasas. Hoy empleamos para determinarla los oleorefractómetros, que son para los refractómetros lo que los termómetros clínicos para los termómetros. La escala refractométrica se extiende desde el 1'3 que corresponde al agua, hasta el 1'7 que corres-

ponde al sulfuro de carbono, y que es uno de los líquidos de mayor índice de refracción. El índice de refracción de las grasas hasta hoy estudiadas, o escala oleorefractométrica, está comprendida entre 1'4 y 1'5, y en correspondencia con tan corto recorrido está el alcance de tales aparatos, pues que llegan a apreciar la cuarta y aun la quinta cifra decimal.

Según Halphen (G. Halphen: *Analyse des matières grasses*), son cuatro las condiciones que estos aparatos deben reunir:

1.<sup>a</sup> Ser bastante sensibles para que se pueda apreciar la cuarta cifra decimal, por lo menos.

2.<sup>a</sup> Permitir la determinación exacta de la temperatura del líquido en el momento de la observación.

3.<sup>a</sup> Hacer posible la calefacción de la substancia objeto del problema, hasta unos 50° C., para el estudio de las grasas sólidas; y

4.<sup>a</sup> Necesitar los menos cálculos posibles.

Empléase generalmente en Francia el oleorefractómetro de MM. Amagat et Jean, que es diferencial; es decir, que expresa, *no el verdadero índice de refracción, sino una diferencia de desviación con respecto a un aceite tipo, y éste es el de patas de carnero.*

Se compone de tres cubetas concéntricas, que han de contener: la mayor, agua; la intermedia, el aceite tipo, y la central, el problema. Estas vasijas están dispuestas de tal suerte, que el rayo luminoso emitido por un mechero Bunsen pasa sucesivamente por el colimador, por las hendiduras de que están provistas las tres cubetas, y por último, pasa por una lente, que permite observar la desviación sufrida; se mide el valor de la desviación por medio de una escala fotográfica de doble graduación arbitraria, colocada delante del objetivo al interior de la lente.

Para hacer una determinación con este aparato, se trabaja con luz monocromática, con la amarilla, que da la sal común fundida. Ya he indicado que la escala fotográfica es de doble graduación; sirve una para los aceites y otra para las grasas sólidas. Se llena de agua la vasija exterior (a 22° para los aceites y a 45° para las grasas sólidas) y se mantiene la temperatura constante, valiéndonos de la lamparita que lleva en su pie y que puede moverse a voluntad en la dirección vertical del vástago soporte. Se calienta en una cápsula (y con mucha suavidad) el aceite tipo, y cuando está a 22° C. en el caso que me ocupa, se vierte en las otras dos vasijas, intermedia y central; se cierran las cubas, y por medio de dos ter-

mómetros, que van introducidos en la del agua y cuba central, se observa la uniformidad de temperatura, que debe ser la de 22° C. Se enfoca la luz amarilla y se observa el disco dividido en dos partes, una brillante y otra negra. La línea que separa las dos partes sirve de *señal* y se la hace coincidir con el 0 de la escala fotográfica de los aceites, manejando dos tornillos, que funcionan en sentido inverso y que están situados en la extremidad del colimador. Y ya tenemos preparado el aparato; se abre ahora la llave inferior de la cuba central para dar salida al aceite tipo de este depósito, se calienta el problema exactamente igual que lo hicimos con el aceite tipo, y después de llenar y vaciar con él varias veces (tres o cuatro) dicha cuba central, con el objeto de arrastrar los vestigios de aquél, se llena definitivamente con el problema y se ve a qué línea de la escala fotográfica corresponde la *señal* o línea divisoria del disco lumínico.

Como se ve por la sucinta descripción, reúne este aparato las cuatro condiciones apuntadas; no obstante, encuentro más práctico el Zeiss Wollny que emplean en el Laboratorio Municipal de esta Corte. Está dispuesto de tal suerte, que por él circula de abajo arriba y a presión graduada el agua que de la cañería recibe, previamente sometida al calor de un mechero Bunsen, hasta ganar la temperatura requerida.

Las tres vasijas concéntricas del aparato anterior quedan reducidas en éste al prisma del refractómetro Abbe  $\Delta$ , que además de facilitar la operación es de muy fácil limpieza, y basta con 1 gota de líquido para operar. He trabajado con este aparato y he podido observar que, pasando la temperatura de 22°, hasta llegar a 23°, por ejemplo; y apagando el mechero es tal la lentitud con que desciende, que se pueden hacer multitud de determinaciones dentro de dicho grado de exceso y tomar, por consiguiente, con toda holgura los datos a 22°. La escala fotográfica de este oleorefractómetro tiene por índice o señal el límite de una banda como porcelánica, bien neta, que da con el líquido normal, y que con el aceite de patas de carnero ocupa el 0. Con los aceites coloreados se ve una banda azul, que ocupa una división de dicha escala, al lado de un campo violeta mucho más fuerte, y se hace la lectura, tomando el límite de la banda azul, opuesto al campo violeta. Está provisto este aparato de dos termómetros: uno para aceites y otro para mantecas; así como también de dos frasquitos, uno con el aceite de patas de carnero y otro con un líquido normal de índice cono

cido, a temperaturas conocidas, 8, 9, 10°, hasta 25° inclusive, y que, como es natural, sirve para demostrarnos si el aparato está o no en condiciones. El termómetro de aceites está dividido en grados y medios grados, que sin más subdivisiones permite hacer muy buenas determinaciones.

A las instrucciones que todo aparato de esta índole lleva acompañada una tabla, que sirve para dar valor a los números que directamente da. Esta tabla está compuesta de tres columnas de números; la primera de la izquierda expresa los grados que directamente da el oleorefractómetro; la segunda, los índices de refracción (exactos para las decenas), y la última, las constantes de corrección *en número de diez*, para los números comprendidos en sus decenas respectivas. Empieza en el grado 0 con el aceite de patas de carnero (según queda ya dicho) y acaba con el grado número 100.

La tabla es como sigue:

Grados de la escala.

Oleorefractométrica.	Índices de refracción.	Constantes de corrección.
0	1'4220	8'0
10	1'4300	7'7
20	1'4377	7'5
30	1'4452	7'2
40	1'4524	6'9
50	1'4593	6'6
60	1'4659	6'4
70	1'4723	6'0
80	1'4783	5'7
90	1'4840	4'5
100	1'4885	0'0

Según esta tabla, los índices de refracción correspondientes a los grados de la escala oleorefractométrica 0, 10, 20, etc., son definitivos; y, respectivamente, 1'4220, 1'4300, 1'4377, etc. Las constantes 8'0, 7'7, 7'5, etc., correspondientes a las decenas 0 a 10, 10 a 20, 20 a 30, etc., sirven para los grados intermedios; y habrá que añadir dichas constantes (dentro de su decena correspondiente) tantas veces cuantos sean los grados que haya de exceso sobre la

decena inmediata inferior. Supongamos, por ejemplo, que la escala oleorefractométrica nos da el grado 23; vamos a las tablas y vemos que al grado 20 corresponde el índice de refracción 1'4377; pues sumando a dicho número 1'4377 tres veces la constante 7'5 correspondiente a la decena 20 a 30, obtendremos el índice de refracción correspondiente al grado 23:  $1'4377 + 7'5 \times 3$ ; y como los sumandos se colocan según esta disposición

$$\begin{array}{r} 1'4377 \\ 7'5 \\ \hline 1'4384'5 \end{array}$$

(que, como añadimos la constante solamente una vez, será dicha suma 1'43845 el índice de refracción correspondiente al grado 21), tendremos que 1'43995 es el índice de refracción del grado 23. De la misma manera podemos comprobar que, añadiendo al índice de refracción 1'4220 correspondiente al grado 0 el producto  $8'0 \times 10$ , obtenemos el número 1'4300, que es precisamente el índice de refracción que corresponde al grado 10; que si a este índice 1'4300 del grado 10 añadimos el producto de  $7'7 \times 10$ , nos da el número 1'4377 correspondiente al grado 20, etc., etc.; luego, añadiendo al índice de refracción 1'4220 del grado 0 la suma de las 10 constantes multiplicada por 10, obtendremos el índice de refracción correspondiente al grado 100; y, consiguientemente, los medios grados del oleorefractómetro equivalen a sus medias constantes respectivas.

Hechas estas breves observaciones, de más fácil comprensión al practicarlas y que considero oportunas en gracia al no frecuente manejo hasta hoy en nuestros Laboratorios, paso a exponer en el siguiente cuadro los datos y resultado de mis observaciones:

**Determinaciones hechas en el Laboratorio Municipal.**

	Temperatura.	Grado oleorefractométrico.	Índice de refracción.
Aceite blanco.....	17°,50	82	1'47944
» » .....	21°,00	80'50	1'478585
» » .....	22°,00	79	1'4777
» » .....	23°,50	78	1'4710
» » .....	22°,00	79	1'4777
Aceite ambarino.....	22°,00	76	1'4759
» » .....	23°,00	75	1'4753
» » .....	24°,00	74	1'4747
» » .....	22°,00	76	1'4759
Aceite rojo.....	25°,00	75	1'4753
» » .....	24°,00	75'50	1'4756
» » .....	22°,00	77	1'4765

Según el cuadro precedente, es mayor el índice de refracción del aceite *blanco* que el del *rojo*; y el de éste, mayor que el del *ambarino*.

Aunque observo alguna discrepancia en los números que diferentes autores dicen (Halphen, pág. 44; N. Chercherffsky, «Analyse generale des Corps grasses et Cires», t. I, págs. 246 y 248; Lewkowitsch, pág. 958), he obtenido con el *aceite rojo* el número exacto que el cuadro de la Instrucción indica en la pág. 12 (a la temperatura de 25° da el grado oleorefractométrico 75).

### Constantes químicas.

*Valoración de los ácidos libres en las grasas.*— Es de gran interés en las grasas la determinación de esta constante, y no tan sólo bajo el punto de vista de las adulteraciones de que puedan ser objeto, sino también por ser fiel indicadora del estado de conservación de las mismas. Mas si tenemos en cuenta que las constantes físicas y químicas características de las grasas recientes y puras difieren de las que dan esas mismas grasas, pero *añejas y mal conservadas*, y siendo una de las principales causas de tal variación la de enriquecerse en ácidos libres, lógicamente se desprende que la determinación de la constante «Valoración de los ácidos

libres» es la primera operación que en mi sentir debemos practicar, después de haber observado los caracteres organolépticos.

He seguido el procedimiento volumétrico de Halphen (*Revue Générale de Chimie pure et appliquée*, pág. 168, 1901), que es como sigue: en un vaso de precipitados se vierten 20 cent. cúb. de alcohol amílico, a los que se añaden de 5 a 10 gotas de solución alcohólica de fenoltaleína y 1 o 2 gotas, las precisas para virar al rojo, de la solución alcohólica a 0'2 de la normal de potasa o sosa; se agita bien y se vierte a otro vaso que contenga 20 gramos de aceite (cuerpo a ensayar) y, bien mezclado de nuevo, se deja caer sobre el conjunto y gota a gota, la solución alcohólica de potasa o sosa al 0'2 normal, contenida en una bureta graduada, agitando constantemente hasta que el color rosa indicador persista unos diez segundos como *mínimum*. Se anota el volumen gastado de la solución alcalina y se deduce la acidez del aceite (que ordinariamente se expresa en ácido oléico). Como el peso molecular del ácido oléico es 282, 1 litro de solución normal alcalina saturaría exactamente 282 gramos de ácido oléico; mas como empleamos la solución alcalina al  $\frac{1}{5}$  normal, claro está que necesitaremos 5 litros de dicha solución alcalina para saturar la molécula-gramo de aquel ácido.

Aun cuando la solución alcohólica de álcali varía fácilmente de título, pues al carbonatarse irá depositando carbonato insoluble, no es preciso que el título sea exactamente a 0'2 normal, pero sí es *absolutamente indispensable* el determinarlo siempre inmediatamente antes de utilizarla; para ello no hay más que decantar con tiempo suficiente y filtrar, con lo que habremos separado el carbonato, pasando en seguida a medir la alcalinidad del soluto diáfano con la solución decinormal de ácido sulfúrico. Para simplificar las operaciones, se prepara la solución alcohólica quintonormal de potasa, tomando 200 cent. cúb. de la normal que ha de servirnos para determinar el número de Kœttstorfer o índice de saponificación, y añadiendo cantidad suficiente de alcohol de 95 a 96° para completar 1 litro, cuidando de agitar para hacer la mezcla homogénea y guardarla en vasija bien cerrada. La normal alcohólica para determinar el número de Kœttstorfer se prepara disolviendo de 70 a 80 gramos de potasa en la menor cantidad posible de agua y añadiendo alcohol de 97° en cantidad suficiente para completar 1 litro. La molécula-gramo de KOH = 56, y claro está que si en el volumen de 1 litro hubiese 56 gramos de potasa, como de esta solución to-

mamos la quinta parte (200 cent. cúb.) para preparar la quintonormal, necesitaríamos para neutralizar un volumen de *esta quintonormal* dos volúmenes de la *decinormal* de ácido sulfúrico. Ya he dicho que no es precisa tal exactitud y que lo que interesa es su valoración. Esta se practica pesando en un matraz unos 10 gramos de agua, a la que se añaden unas gotas de la solución de fenoltaleína y 1 gota de la solución de sosa o de potasa, para virar al rojo; se vierten sobre la mezcla rosácea 20 cent. cúb. de la solución decinormal de ácido sulfúrico, y sobre el conjunto se deja caer gota a gota, y agitando, el líquido alcalino contenido en bureta graduada, hasta virar al rojo.

Veinte centímetros cúbicos de la solución decinormal de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  han necesitado 16'05 cent. cúb. de la quintonormal KOH. Si la quintonormal alcalina hubiese sido exacta, los 20 cent. cúb. de la decinormal de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  habrían sido saturados con 10 cent. cúb. de aquélla. Luego los 16'05 cent. cúb. de mi solución alcohólica al quintonormal de KOH representan el producto de 0'282 gramos de ácido oléico (que es la cantidad de ácido oléico que representa 1 centímetro cúbico de solución normal de KOH  $\times 10$ , equivalente exacto de los 16'05 cent. cúb. gastados) partido por 5, puesto que operamos con la quintonormal. Es decir, que  $16'05 = \frac{0'282 \times 10}{5} = 0'564$  gramos de ácido oléico. Lo que quiere decir que 16'05 cent. cúb. de mi solución alcohólica quintonormal representan en ácido oléico 0'564 gramos. Luego 1 cent. cúb. de mi solución quintonormal representa  $16'05 : 0'564 : : 1 \text{ cent. cúb.} : x : x = 0'03514$  gramos. Es decir, que 1 cent. cúb. de mi solución quintonormal alcohólica de KOH representa 0'03514 gramos de ácido oléico.

Valorado ya y con todo cuidado el centímetro cúbico de la solución alcalina, fácilmente obtendremos los números que representan las cantidades ponderales de ácidos libres, expresados en ácido oléico, de las muestras que nos ocupan.

Veinte gramos del aceite blanco han gastado 3'50 cent. cúb. de la solución quintonormal de KOH para saturar sus ácidos libres; luego  $3'5 \times 0'03514 = 0'12299$  gramos de ácido oléico, es decir, que 20 gramos del aceite blanco representan 0'12299 gramos de ácido oléico, y, por lo tanto,  $0'123 \times 50 = 6'16$  gramos, será la cantidad por kilogramo.

Luego el aceite blanco contiene 6'16 gramos de ácidos libres, representados en ácido oléico por 1.000 gramos.

Veinte gramos del aceite ambarino han necesitado 23 cent. cúb. Luego el aceite ambarino contiene 40'411 gramos de ácidos libres representados en ácido oléico por 1.000 gramos.

Veinte gramos del aceite rojo han necesitado 50'50 cent. cúb.

Luego el aceite rojo contiene 88'728 gramos de ácidos libres, representados en ácido oléico, por 1.000 gramos.

Y para ver mejor los resultados obtenidos, formaremos el siguiente cuadro:

Aceite.	Cantidad de ácidos grasos libres por 100 en peso (representada en ácido oléico).
Blanco .....	0'616
Ambarino .....	4'041
Rojo .....	8'872

Según Halphen, oscila entre 1'2 y 28, y comparando estos datos con los que Lewkowitsch dice en su pág. 971 (según diferentes observadores), nos encontramos con que el aceite ambarino que me ocupa, teniendo un 4'04 gramos por 100, ya excede en algunos centigramos de los que en la citada página se consignan.

### Índice de saponificación o número de Kœttstorfer.

Llamamos índice de saponificación al número que representa la cantidad de potasa que puede salificar la totalidad de los ácidos de un cuerpo graso. Ludwig, Chercheffsky, etc., lo expresan por la cantidad en miligramos de KOH necesaria para saponificar 1 gramo de grasa. Halphen, operando con 5 gramos de grasa, cuyo procedimiento sigo, lo refiere a 1.000 gramos.

Según hemos indicado precedentemente, ya tenemos preparada la solución normal alcohólica de potasa. Dilúyanse, por otra parte, de 42 a 45 cent. cúb. de ácido clorhídrico puro (de 20 a 21° B.) en 1 litro de agua; agitemos para homogeneizar la mezcla y valoremos la solución ácida resultante con la solución acuosa de KOH.

Veinte centímetros cúbicos de la solución de ClH = 16'6 centímetros cúbicos de solución normal acuosa de KOH.

He valorado mi solución normal acuosa de KOH (sin perjuicio de comprobarla después, porque me veo obligado a trabajar en diferentes puntos, y en los momentos presentes no dispongo de otros medios), partiendo de la densidad. Densidad a 15°, 1'0335.

Con este dato voy a las tablas, que indican la cantidad de hidrato potásico por 100, y densidad de las soluciones acuosas a 15° (Gerlach), y veo que

la solución al 4 por 100 de KOH tiene la densidad 1'033.  
 » al 5 por 100 » » » 1'041,

o lo que es igual, que para pasar del 4 al 5 por 100 hemos ganado 8 milésimas de densidad. Como la densidad de nuestra solución es 0'50 milésimas mayor que la que corresponde al 4 por 100, tenemos que 8 milésimas aumentan 1 por 100; 0'50 aumentarán  $\frac{0'50}{8} = 0'0625$  gramos de KOH; luego mi solución normal acuosa de potasa tiene 4'0625 por 100 de KOH. Y como el volumen es igual al peso partido por la densidad  $P = V \times D$ ;  $V = \frac{P}{D}$ , tendremos, dando valores, que  $V = \frac{100}{1'0335} = 96'758$  cent. cúb.; luego 100 gramos de mi solución ocupan un volumen de 96'758 centímetros cúbicos, o lo que es igual, cada 96'758 cent. cúb. de mi solución representan 4'0625 gramos de KOH, y por tanto,

$$96'758 \text{ cent. cúb.} : 4'0625 \text{ gramos} :: 1 \text{ cent. cúb.} : x = 0'04198.$$

Es decir, que 1 cent. cúb. de mi solución normal acuosa = 0'042 gramos de KOH, (queda indicado que 20 cent. cúb. de solución de CIH = 16'6 cent. cúb. de solución normal acuosa de KOH); y como 1 cent. cúb. de la normal acuosa de KOH = 0'042 gramos de KOH, 16'6 cent. cúb.  $\times 0'042 = 0'6972$  gramos será la cantidad de KOH pura contenida en los 20 cent. cúb. de solución de CIH; y  $\frac{0'6972}{20} = 0'03486$  gramos será la cantidad de KOH pura que representa 1 cent. cúb. de solución de CIH.

En varios matrascitos de 50 a 60 cent. cúb. de cabida pesé 5 gramos de aceite-problema en cada uno de ellos; agregué aa. 25 centímetros cúbicos de solución alcohólica de KOH; puse otro matraz igual, solamente con los 25 cent. cúb. de la solución alcohólica de KOH (prueba en blanco) y obturándolos con esferitas de vidrio, sometí a todos, incluso la prueba en blanco, al calor, de unos 90° en b-m, por espacio de unos veinte minutos, y agitándolos con frecuencia. Pasado este tiempo, los dejé en reposo durante dos horas; adicione aa. 10 o 12 gotas de solución de fenoltaleína y procedí a

valorarlos con la solución de CIH, dejando caer ésta gota a gota, hasta ver desaparecer de golpe el color rosa.

El matraz de la prueba en blanco ha necesitado 39 cent. cúb. de solución de CIH para neutralizar la KOH de los 25 cent. cúb. que puse. Luego la diferencia entre el número de centímetros cúbicos gastados en cada matraz-problema para neutralizar la potasa y 39 será el número de centímetros cúbicos que representa los ácidos grasos de 5 gramos de substancia.

Comprobada mi solución normal de KOH con el ácido oxálico, corresponde a los números hallados en función de la densidad.

El matraz que contiene el aceite ambarino ha gastado 10'84 centímetros cúbicos de la solución de CIH.

Luego  $39 - 10'84 = 28'16$  cent. cúb., y como 1 centímetro cúbico = 0'03486 gramos de KOH, tendremos que  $0'03486 \times 28'16$  será la cantidad de KOH que neutraliza los ácidos de 5 gramos de aceite ambarino, y el producto  $\times 200$  nos dará la de 1.000 gramos.

Verificadas las operaciones indicadas, resulta que el aceite ambarino necesita 198'274 gramos de KOH pura para neutralizar los ácidos de 1.000 gramos.

Procediendo de igual manera, obtengo el número 194'518 para el aceite blanco y 197'028 para el rojo; toda vez que, para saturar los ácidos de 5 gramos de grasa han necesitado 27'90 y 28'26 centímetros cúbicos, respectivamente.

Llámase equivalente medio de saturación (Halphen, pág. 73) al cociente que resulta de dividir el peso molecular del KOH (56'1) por la cantidad en peso de KOH necesaria para saponificar 1 gramo de aceite.

El equivalente medio de saturación del aceite ambarino es  $\frac{56'1}{0'198} = 280$   
 „ „ „ blanco es  $\frac{56'1}{0'194} = 289$   
 „ „ „ rojo es  $\frac{56'1}{0'197} = 284$

Según los datos anotados, formaremos la siguiente tabla:

Aceite.	Gramos de KOH por 1.000 gramos de aceite o índice de saponificación expresados en KOH.	Equivalente medio de saturación.
Ambarino.....	198'274	280
Blanco.....	194'518	289
Rojo.....	197'028	284

Cherheffsky da al índice de saponificación del aceite de hígado de bacalao un valor mínimo de 175 y otro máximo de 193'7; como término medio o valor medio, da el número 185; y como valor excepcional, el 213'2.

Lewkowitsch, según diferentes observadores, Thomson-Parry, Ballantyne-Bull y él, da números comprendidos entre 168'3 y 191'4.

Halphen oscila entre 182 y 187 como índice, y da el equivalente medio de saturación 301 a 320.

### Índice de iodo o de Hübl.

Mide la cantidad de I que necesitan fijar los ácidos no saturados, ésteres y libres, para pasar a saturados. Fijarán, por lo tanto,  $I_2$  los de la serie énica, y  $2I_2$  los de la ínica.

El I reacciona en frío, aunque muy lentamente, con los cuerpos grasos; en caliente lo hace con irregularidad. Por el contrario, en solución alcohólica, el I, en presencia del  $HgCl_2$ , reacciona a la temperatura ordinaria de una manera completa y definida, produciendo derivados halogenados de los compuestos saturados, por combinación con los ácidos grasos no saturados y sus glicéridos. El ácido oléico, ganando  $I_2$ , pasa a ácido di-iodo-esteárico, etc., etc. El I no ejerce acción sobre los ácidos grasos saturados y sus glicéridos. Estos son los fundamentos que Hübl dice motivan su procedimiento.

Para determinar el índice de I según Hübl, hay que preparar una solución alcohólica de I; otra, también alcohólica, de  $HgCl_2$ ; otra acuosa de  $S_2O_3Na_2$  sulfotionato sódico, perfectamente neutra; otra de  $IO_3K$ ; otra de IK y, por último, la de engrudo de almidón.

Ainsi Saytzeff reemplaza el  $HgCl_2$  por  $HgBr_2$  o  $HgI_2$ ; Welmans recomienda como disolvente el empleo de una mezcla aa. volúmenes iguales de éster acético o de éster ordinario y ácido acético. Fahrien aconseja conservar separadamente la solución alcohólica de I y la de  $HgCl_2$  (que ya hemos dicho que también es alcohólica), y reemplaza el alcohol etílico por el metílico. Según este autor, el título de la solución de I es menos variable cuando se la conserva separadamente; no mezclándola con la de  $HgCl_2$  hasta el momento de hacer uso. Las condiciones y la influencia de la duración de la absorción del I han sido examinadas por Fahrien, Holde Thomson y Ballantyne, Dieterich, Benedikt, Henriques, Wijs, etc., etc.; y, en síntesis, el resultado de todos estos trabajos es que la reacción

es independiente del exceso de  $\text{HgCl}_2$ , siendo indispensable un minimum de molécula por molécula ( $\text{HgCl}_2$  por  $\text{I}_2$ ). En cuanto a la duración del contacto en presencia de un exceso suficiente de I, se obtienen resultados iguales en pasando de dos horas. En presencia de un exceso insuficiente de I, los resultados aumentan con la duración del contacto.

Otro asunto de esta operación ha sido estudiado también con gran interés y es el titulaje del ensayo en blanco, que unos lo estiman al principio, otros al fin de la absorción; y, por último, otros hacen los dos, tomando la media. Como resultado del estudio del condicionado experimental de esta operación, duración del contacto, acidez de la solución, relación del I con el cuerpo graso, modo de preparar la solución de I y su concentración, tanto por ciento de la solución del cuerpo graso, etc., etc., ha originado tal confusión en el número de reglas prescritas y tan gran discrepancia en los resultados que, perdiendo todo interés dicho estudio, volvemos al clásico procedimiento de Hübl.

Así he procedido, ciñéndome en un todo al Halphen, que me ha servido de guía en gran parte de mis trabajos.

Antes de exponer el resultado de mis observaciones y con el objeto de sumar motivos para hacer al final alguna consideración de índole genuinamente profesional, siquiera sean mías, creo muy del caso hacer constar, aunque someramente, algo de lo que eminentes químicos dicen sobre este asunto.

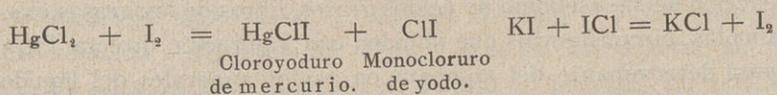
Al observar que la solución de I de Hübl varía incesantemente de título, Waller, para hacerla más estable, señala que, cuanto más concentrado es el alcohol, menos inestable es la solución; y que, empleando alcohol de 90 a 91° saturado de gas  $\text{ClH}$ , obtiene una solución de I que, según he podido observar, varía muy poco de título al cabo de varios días.

Henriques presenta unas tablas en que establece la comparación de los resultados obtenidos con la solución Hübl y la de Waller; y si bien con soluciones recientes las variaciones son leves, confirma lo expuesto por Waller.

Dieterich, Holde y Pelegry, operando con la solución Waller en seguida de prepararla, obtienen números muy parecidos a los de Hübl, un poco menores que los anteriores, y la diferencia es tanto más notable cuanto más elevado es el índice de I del cuerpo graso ensayado. Esta diferencia se hace todavía mayor alrededor de dos horas de contacto, mientras que después de veinticuatro horas no

excede de una a dos unidades. Esto es debido a que la presencia del CII retarda la absorción de I, ya que en el procedimiento de Hübl, cuando se titula el ensayo en blanco después de trece horas de contacto, se obtiene un índice de I un poco más bajo. No obstante, a pesar de su real interés, debe observarse mucha prudencia en la aplicación del método de Waller porque en la práctica analítica no ha recibido la suficiente sanción.

Ephrain, advirtiendo que la solución de I de Hübl exige más sulfonato (después de adicionado el yodato) que antes, saca la conclusión de que hay formación de un compuesto capaz de dejar I libre del IK, reacción que interpreta así:



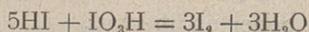
reemplaza la solución alcohólica de I por la de CII (alcohólica también) y de concentración cuyo título corresponde a la solución de I de Hübl. Por deducción, admite que la actividad de la solución de I de Hübl es debida a la formación de CII y ha observado diversas ventajas con el empleo directo de la solución de CII (fácil preparación, poder utilizarla prontamente, gran facilidad para modificar su concentración por ser soluble en el alcohol en todas proporciones, bajo precio, etc., etc.). Sus resultados concuerdan bastante con los de Hübl y en no pocas grasas son idénticos. La estabilidad de la solución de CII no es mucho mayor que la de Hübl. Cuando nos sirvamos del CII del comercio, debemos practicar, por las impurezas que pueda contener, un titulaje directo con el sulfonato en primer término y otro después con el IK para determinar la cantidad de I que es capaz de poner en libertad.

Aschmann adopta una solución cloroyodada de título constante y que da casi los números de Hübl, y aunque de larga conservación (dos años según su autor) no es recomendable por engorrosa y poca exactitud.

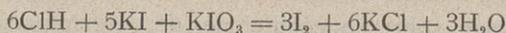
Interesante, aunque no decisivo, es el estudio que Schweitzer y Dungwitz hacen sobre las condiciones de determinación del índice de I. Explican las irregularidades observadas por Holde y otros químicos en los resultados de la reacción Hübl cuando se emplean cantidades diferentes de reactivo por un fenómeno de sustitución variable que se produce simultáneamente con el fenómeno de adición normal. Estos autores, al igual que Mc Ilhiney para el índice

de bromo, determinan el verdadero índice de I, teniendo en cuenta el índice de sustitución. Siendo acompañada la sustitución de un átomo de I con la producción de una molécula de IH, se reducirá el problema a dosificar el IH en el líquido resultante de la reacción de Hübl. Pero para que este compuesto sirva de norma de la sustitución, trátase de examinar si otras circunstancias secundarias la originan igualmente, y, en caso afirmativo, librarle de su influencia. Como el reactivo Hübl lleva en sí una fuente de IH, resultante de la acción del I sobre el alcohol empleado como disolvente, esta es la causa de la debilitación gradual del reactivo. El desagüe de este IH es complicado por la presencia de compuestos orgánicos de reacción ácida, así como de ácidos grasos, libres de las grasas examinadas, circunstancias que impiden una valoración directa. Otra causa determinante del aumento en ácidos minerales del líquido Hübl es la acción que parece ejercer el I sobre el  $H_gCl_4$  con transformación parcial en  $H_gI_2$  y formación de CII, que por adición de agua se descompone parcialmente con producción de KCl, que actuando sobre el KI engendra IH. Advertamos, por último, la presencia de metales que, como el  $H_g$ , precipitan por el  $H_2O$  en solución ácida y comprenderemos la necesidad de vencer tales dificultades.

En estas condiciones, la cantidad de IH originada por el fenómeno de sustitución puede ser determinada por la diferencia de acidez de los líquidos antes y después de la reacción. Los autores recurren a la reacción recomendada por Mohr para la distinción de las sales neutras de las ácidas, fundada en la acción del ácido yodhídrico sobre el ácido yódico



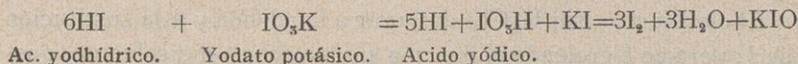
Se sirven de una solución de yoduro y yodato potásicos en presencia de un ácido mineral libre del ClH, por ejemplo, produciéndose



es decir, que quedan libres tres moléculas de I por seis moléculas de ácido. Dichos químicos han examinado el valor cuantitativo de esta reacción, sirviéndose de una solución de yoduro y yodato potásicos, representada por la ecuación precedente para los ácidos

sulfúrico, clorhídrico y nítrico en presencia del  $HgCl_2$ , como es el caso del reactivo Hübl. Cuando el  $HgCl_2$  está impurificado por el  $Hg_2Cl_2$ , una parte del I, puesto en libertad por el ácido mineral, oxida el  $Hg_2Cl_2$  pasándolo a  $HgCl_2$ , oxidación que puede utilizarse para dosificar el  $Hg_2Cl_2$ . Han probado que ni los ácidos grasos de los aceites, ni los compuestos orgánicos de reacción ácida contenidos en el alcohol del comercio, ejercen acción sobre la solución de KI y  $IO_3K$ . Fijan el modo operatorio que sigue para dosificar el ácido mineral libre contenido en el líquido de Hübl después de la reacción e indirectamente la cantidad de I de sustitución.

Después de titular como de ordinario la solución de I de Hübl por medio del sulfotionato, se añaden al reactivo 5 cent. cúb. de una solución al 2 por 100 de  $IO_3K$ , y se titula nuevamente por la misma solución de sulfotionato el I puesto en libertad. La adición de KI no es necesaria, porque ya la contiene el líquido y se opera después, según las prescripciones de Hübl, el ensayo del cuerpo graso; la diferencia entre éste y el anterior titulaje multiplicado por 2, da la cantidad de I, sustituido según la siguiente ecuación:



Se obtiene así la cantidad total de I que absorben 100 gramos de cuerpo graso, esto es, el índice de I total, la cantidad de I de sustitución, y por diferencia la cantidad de I por adición o índice de I corregido o exacto. La valoración debe hacerse cinco minutos después de la adición del  $IO_3K$ , sin lo cual, en solución diluida en presencia de KI y de un ácido mineral, hay depósito de I de una manera continua y, terminada la valoración, el líquido se torna azul al cabo de cierto tiempo. La sustitución aumenta con la duración de la reacción y con la temperatura, porque influye sobre el índice de I primitivo, mientras que el índice de I corregido varía poco. No existe relación entre el índice de I y la cantidad sustituida, siendo la sustitución influenciada, sobre todo, por la naturaleza del aceite que se examina. En estas condiciones, ninguna conclusión podrá sentarse del índice de I primitivo en cuanto a la naturaleza del cuerpo.

Gautter ha estudiado la influencia del  $HgCl_2$  sobre el índice de I, y observó que este último variaba en razón directa de la cantidad de  $HgCl_2$  en presencia. Ha propuesto, pues, reemplazar el reactivo

de Hübl por una solución de I en el tetracloruro de carbono. El reactivo Gautter no sufre fenómeno de sustitución, pero tiene el inconveniente de ser débil y la adición es incompleta.

Concluyen los autores por decir que el método de Hübl corregido, da siempre números menores que los correspondientes á la total adición de I, y han tratado de reemplazar el  $HgCl_2$  por otra sal, con el fin de facilitar la reacción entre el I y el cuerpo graso, o bien aumentar la proporción de  $HgCl_2$  para llegar al índice de I exacto o volver a la idea de Gautter, eligiendo un medio más eficaz que la solución propuesta por él.

Schweizer y Lungwitz han investigado la acción que diferentes disolventes de I ejercen en los resultados obtenidos por el método Hübl.

El alcohol metílico, sin adición de  $HgCl_2$ , no fija I más que por sustitución. El etílico, en idénticas condiciones, da lugar, por adición, a una pequeña cantidad. Los dos alcoholes, en presencia del  $HgCl_2$ , disminuyen el poder de sustitución y aumentan el de adición; no obstante, es mayor la sustitución con el alcohol metílico que con el etílico en presencia también de la sal mercurial.

El cloroformo (sin  $HgCl_2$ ) da lugar a la adición y a la sustitución de I; pero no ejerciendo el I acción alguna sobre el disolvente, quedan neutras las soluciones.

El anhidrol etílico da lugar también al doble fenómeno, favoreciendo más el de adición que el alcohol etílico. Queda siempre con este disolvente algo de I libre, sin que se explique si lo motiva la acción del I sobre el anhidrol o sobre el peróxido de hidrógeno que puede contener el éster mismo.

El I con el sulfuro de carbono puro no reacciona y sus soluciones son de título constante; en presencia de las grasas sólo fija I por adición.

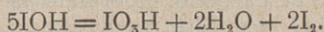
Otros disolventes ensayados, benzol, tolueno, nitrobencina, anilina, alcohol amílico, etc., etc., dan lugar simultáneamente a fenómenos de adición y de sustitución, no reportando ventaja especial alguna.

En lo concerniente a la influencia de las sales añadidas a la solución de I con el fin de descartar el fenómeno de sustitución, dejando sólo el de adición, señalan que el bicloruro de mercurio, en la proporción indicada por Hübl es la más conveniente; excediéndose en esta sal, parece producir el fenómeno de sustitución con bastante intensidad.

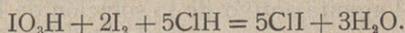
El  $\text{HgBr}_2$ , exalta más el fenómeno de sustitución que el  $\text{HgCl}_2$ , y los resultados vienen a ser parecidos con el alcohol metílico y el etílico.

El  $\text{MnCl}_2$ , el  $\text{MnBr}_2$ , el  $\text{CoCl}_2$  y el  $\text{NiCl}_2$  apenas fijan I por sustitución; y como quiera que con la sal de cobalto han obtenido el índice mayor de I por adición, con una sustitución de poca consideración, Schweitzer y Lung han tratado de aumentar la adición y disminuir la sustitución operando a  $50^\circ$  y aumentando el tanto por ciento del  $\text{CoCl}_2$ . Han demostrado que es muy pequeña la cantidad de ácido mineral libre en las pruebas en blanco, que no aumenta en los ensayos verdaderos, y que, por lo tanto, el fenómeno de sustitución queda reducido al *mínimum*. Hemos dicho que Waller admite la sustitución acompañada de la formación de  $\text{ClH}$ , al mismo tiempo que la adición de I, y que distingue en la solución de Hübl el índice de I aparente y el verdadero. Según Waller, el índice de I de Hübl se compone de I, Cl (por la acción de I sobre el  $\text{HgCl}_2$ ) y O procedente de la acción del cloro sobre el agua que el alcohol contiene, absorbidos por la grasa y calculados en I. Es indispensable, pues, para obtener el índice de adición, restar del índice aparente el de sustitución. Como, en último término, varían mucho los resultados obtenidos por los unos y por el otro, carecen de valor práctico sus conclusiones.

J. J. A. Wijs dice que en la solución de Hübl es el ácido hipoyodoso el que determina la fijación de I por los cuerpos grasos, y que la descomposición espontánea de esta solución es debida a la oxidación del alcohol por dicho ácido hipoyodoso, con formación de aldehído. Desgraciadamente, no podemos hacer uso de tal ácido por su difícil preparación y conservación, pues su descomposición es constante, siquiera sea lenta:

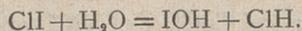


Esta transformación, si bien es cierto que no afecta al título de la solución, desde el momento en que desaparece el IOH queda invulnerable la grasa. En la solución de Hübl, la transformación precedente del ácido hipoyodoso es limitada por el  $\text{ClH}$ , que de nuevo le regenera, según podemos ver por las siguientes reacciones:



Es decir, que reaccionando primero el ácido yódico y el I con

el ClH, producen cloruro de yodo y agua, y el cloruro de yodo (CII) se convierte en ácido hipoyodoso (IOH) y ClH en presencia del H<sub>2</sub>O:



Según esto, podremos mejorar el procedimiento, haciendo que esta conversión se verifique incesantemente. Para ello, emplearemos el CII y nunca el IOH, procurando que haya la cantidad de H<sub>2</sub>O precisa para transformar la mayor parte del CII en IOH, según la anterior reacción. Es preciso elegir un disolvente sobre el que no ejerza acción el IOH; y el autor ha obtenido buenos números empleando el CII disuelto en ácido acético de 95°. Se prepara esta solución disolviendo 16 gramos de I en un litro de CH<sub>3</sub>CO.OH, determinando el título y haciendo pasar una corriente de Cl puro hasta duplicar el título de la solución, que con alguna práctica se puede apreciar por el cambio de coloración que la solución experimenta. Sirvese de esta solución lo mismo que de la Hübl, con la variante de emplear algo menos KI. En resumen: es más breve el procedimiento y más estable la solución.

Más tarde modifica Wijs su procedimiento, y adopta como disolvente el ácido acético de 99 por 100, suprimiendo la corriente de Cl y sirviéndose, como Henriques ideó, de una mezcla de tricloruro de yodo e I en la relación molecular Cl<sub>3</sub>I + I<sub>2</sub>, y empleando como disolvente de la materia grasa el cloroformo o tetracloruro de carbono. En general, el cloroformo contiene algo de alcohol, que se transforma por oxidación provocada por el ácido hipoyodoso en aldehído. Para que la solución quede constante es preciso que el ácido acético empleado sea concentrado y puro (exento de materias oxidables); deben, pues, ensayarse el ácido acético y el cloroformo o tetracloruro de carbono. Operando así, queda muy simplificado el método Wijs. La solución se prepara, disolviendo 16.6 gramos de la mezcla Cl<sub>3</sub>I + I<sub>2</sub> en 1 litro de ácido acético cristalizante y conservándola en frasco bien cerrado al esmeril, para impedir toda absorción de humedad. Al cabo de dos meses puede decirse que no ha variado de título la solución así preparada. La duración del contacto es menos de una hora. Sus ventajas parecen notables; desde luego, el procedimiento está basado en el empleo del CII, que es el agente activo de la solución de Hübl; se conserva mejor y también mejor que la de Waller; se prepara rápidamente y puede emplearse en seguida; su actividad es grande; la

reacción con el cuerpo graso es corta, y por último, concuerdan los resultados con los números de Hübl.

Opera siempre en presencia de un exceso de I (75 por 100), y las discrepancias observadas con los ensayos de Lewkowitsch son atribuidas por Wijs al empleo por este autor de dicho exceso de I. Según Wijs, al cabo de cuatro días de preparada la solución, sólo varía su título unas 0.4 por 100.

Este método da resultados concordantes y exactos, teniendo un valor práctico positivo.

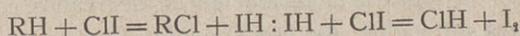
Marshall emplea como disolvente del CII el tetracloruro del carbono desecado en sustitución del  $\text{CH}_3 - \text{CO.OH}$  y saca las conclusiones que siguen, después de comparar sus resultados con los de Wijs:

1.<sup>a</sup> Que el IOH no es indispensable en la reacción, toda vez que el CII disuelto en el  $\text{Cl}_4\text{C}$  anhidro no puede producirlo.

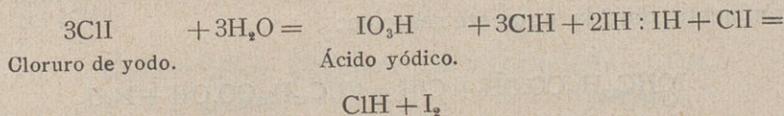
2.<sup>a</sup> Que el CII, si bien actúa en presencia del  $\text{H}_2\text{O}$ , lo hace con más intensidad en ausencia de dicho cuerpo.

3.<sup>a</sup> Que la coloración de la solución en  $\text{Cl}_4\text{C}$  da buenas indicaciones sobre la marcha de la operación, pues mientras contiene I libre, toma una coloración púrpura, y con el CII solo, el color es amarillo obscuro. Podemos, por consiguiente, empleando este disolvente observar si hay fenómeno de adición solamente o si va acompañado del de sustitución.

En efecto, en este segundo caso tienen lugar las siguientes reacciones:



y este I libre es revelado al instante por el color púrpura de la solución. Empleando el  $\text{Cl}_4\text{C}$  desecado o anhidro, no ha visto el I libre. En presencia del agua ya hemos dicho que se verificarán las reacciones que siguen para dejar el I libre:



4.<sup>a</sup> Wijs demuestra que en la reacción de Hübl hay producción de CIH libre; pero, empleando el  $\text{Cl}_4\text{C}$  anhidro como disolvente, no puede producirse; falta el  $\text{H}_2\text{O}$ .

5.<sup>a</sup> La observación hecha por Hübl de que los cuerpos grasos no

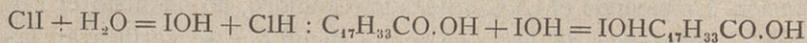
saturados fijan CII por simple adición, es corroborada por el hecho de que la solución en  $\text{Cl}_4\text{C}$  queda inalterada; empero si la duración del contacto es muy prolongada, puede provocar una sustitución y la solución se tornará entonces en púrpura. No es, pues, la absorción de I más que la fijación del CII por la substancia no saturada, sin producirse en grado apreciable ninguna otra reacción.

6.<sup>a</sup> La absorción de I por los cuerpos grasos no saturados es completa a la temperatura ordinaria y lo prueba Marshall con las observaciones siguientes:

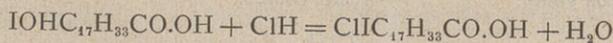
Los ácidos oléico, isoléico, bressídico e isoerúcico, han dado los índices de absorción teóricos. El reactivo Hübl, el de Wijs, la solución alcohólica de CII y la solución de CII en el  $\text{Cl}_4\text{C}$ , han dado los mismos índices de absorción. Y el reactivo Wijs, en mayor o menor exceso, no modifica el índice de I obtenido. Por los datos precedentes estima Marshall que su modo operatorio es de interés teórico, en tanto que permite hacer algunas deducciones sobre la naturaleza de las reacciones y también práctico en muchos casos, pues que da buenos resultados; sin pretender reemplazar al de Wijs.

Otros autores aconsejan diferentes disolventes y sales que omito por su ninguna aceptación, y haré una breve indicación sobre la función química del método Hübl (hasta hace poco tiempo inexplicada) según los trabajos de Waller y Wijs, quienes con buenos fundamentos explican su probable mecanismo.

Según ellos, la adición de I a los cuerpos grasos en las condiciones prescritas da lugar a la formación de derivados cloroyodados de compuestos saturados. Así con el ácido oléico se sucederán, según Wijs, las siguientes reacciones empleando el reactivo Hübl:



Y el producto así formado, reaccionando con el ClH del medio ambiente, dará la siguiente reacción:

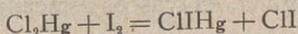


Lieberman supone la formación de compuestos saturados clorados. Sea todo el Cl y todo el I o parte de ambos los que entran a formar el compuesto saturado, los halógenos se calculan siempre en I.

Waller, Wijs y Ephrain opinan, de acuerdo con Hübl, que se forman derivados cloroyodados de los cuerpos grasos. En la interpretación de esta primera reacción hay dos teorías de interés.

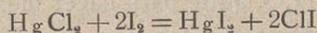
Para Ephrain y otros muchos autores hay fijación de CII a las dobles y triples ligaduras con formación de derivados cloroyodados. Wijs, más recientemente, ha creído poder interpretar la reacción por la formación intermediaria de IOH, que es el agente activo. Formularemos las dos reacciones.

Según Ephrain, el I, reaccionando con el  $\text{HgCl}_2$  del reactivo de Hübl, da lugar a la formación de un cloroyoduro de mercurio y cloruro de yodo:



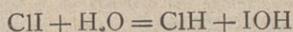
El CII será el agente activo de la reacción Hübl.

Wijs, admitiendo el CII como agente directo de la reacción, considera al IOH como agente activo. Según él, la solución de Hübl abandonada a sí misma o reaccionando con los cuerpos grasos se desdobra así:



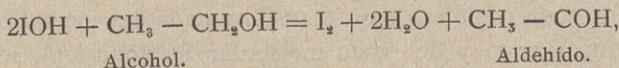
Reacción que considera demostrada con el hecho de que una mezcla de solución alcohólica de  $\text{HgI}_2$  y CII da los mismos resultados que la reacción Hübl.

El CII reaccionando con el  $\text{H}_2\text{O}$  del alcohol:



El ácido hipoyodoso (IOH), muy inestable, se descompone a medida que se va produciendo en ácido yódico ( $\text{IO}_3\text{H}$ ) I libre y  $\text{H}_2\text{O}$ , que el CIH convierte de nuevo en CII.

El equilibrio de la solución de Hübl es de los más complejos y se rompe por pasar a aldehído el alcohol por la acción oxidante del IOH:



que es la causa de la rápida alteración del reactivo Hübl.

Cuando aplicamos, pues, la solución Hübl a la determinación del índice de I, el ácido hipoyodoso (IOH), fijándose a los ácidos grasos no saturados por el lugar de las dobles y triples ligaduras, produce

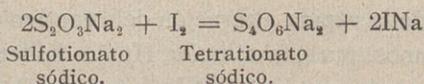
los compuestos de adición, que, reaccionando con el ClH, dan origen a los derivados cloroyodados que hemos expuesto.

Dejando a un lado mil y mil teorías y discusiones encaminadas a dar interpretación a los diferentes fenómenos y reacciones secundarias que con el reactivo Hübl se producen (si el ClH sólo o es asociado al IH el que se forma, etc., etc.), y pues que a la postre no queda descartado en la práctica el reactivo Hübl, expondré, sin más impertinencias, mis resultados.

Empleé 0'3 gramos de cada una de las suertes de aceite e hice las pesadas en vidrio de reloj, que con alguna práctica pueden lavarse perfectamente con  $\text{Cl}_3\text{CH}$  (de 10 a 15 cent. cúb.) que se reconocen, sin pérdida alguna, en frascos esmerilados de 500 cent. cúb. Al mismo tiempo se coloca en otro frasco igual la misma cantidad de cloroformo; vertí en cada uno de ellos 20 cent. cúb. de la solución de I y otros 20 de las de  $\text{HgCl}_2$ , los agité y dejé en reposo durante dos horas. Pasado este tiempo agregué aa. 25 cent. cúb. de la solución de IK, agité durante dos minutos para impedir la formación y precipitación de  $\text{HgI}_2$  al añadir el agua, adicioné aa. 100 centímetros cúbicos de  $\text{H}_2\text{O}$ , agité para hacer mezclas homogéneas y valoré el I libre mediante la solución de sulfotionato sódico, sirviéndome de indicador la solución de engrudo de almidón. El indicador se añade cuando el conjunto tiene color amarillo, mediante el cual pasa a verde, y se continúa la adición del sulfotionato gota a gota y agitando hasta descoloración del ensayo. La diferencia de solución de sulfotionato gastada en ambos ensayos representa el I que fijan los 0'3 gramos de grasa.

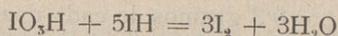
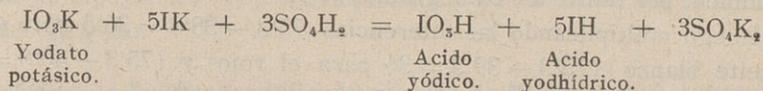
*Valoración del sulfotionato.* — A un vaso de precipitados, con unos 10 cent. cúb. de agua, añadí 4 o 5 cent. cúb. de la solución de IK, 5 cent. cúb. de la de  $\text{IO}_3\text{K}$ , 10 cent. cúb. de la decinormal de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y otros 3 o 4 cent. cúb. de la solución de engrudo de almidón; agité la mezcla y dejé caer gota a gota, y agitando, la solución de sulfotionato sódico hasta descoloración del conjunto.

Cuando reacciona el I con el sulfotionato sódico se forman tetrationato y yoduro sódicos (con transformación del ion sulfotiónico en ion tetratiónico y del yodo molecular en yodo ion), según la ecuación:



Y al reaccionar la disolución de yoduro y yodato potásicos con el

ácido sulfúrico, quedan libres tantas moléculas de I cuantas hayan sido las de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  reaccionantes, mediando la fase de formación de los ácidos yódico y yodhídrico:



Vemos, pues, según estas reacciones, que la relación del I al sulfotionato sódico es la de un átomo del primero por molécula del segundo (127 de I = 248 de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), y la del yodo al ácido sulfúrico la de molécula a molécula (que reduciendo a la mitad sus moléculas gramos, será 49 de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  = 127 de I). Este I libre, al reaccionar con el sulfotionato, produce tetrationato y yoduro, según queda expuesto.

Practicando varias veces estos ensayos se adquiere la práctica suficiente para hacer tres o cuatro determinaciones a un tiempo, pues con los números tomados al principio en ensayos aislados no queda más que afinar al acercarnos al fin de las reacciones. Así lo pensé y he comprobado, valorando el sulfotionato minutos antes de terminar las dos horas de reposo de las muestras y ensayo en blanco (no se necesita más que un testigo para las tres muestras operando así) y procedí en seguida a la determinación de índices con la rapidez que el hábito y la índole de estos trabajos admiten.

Los 10 cent. cúb. de la solución decinormal de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gastaron 9'7 cent. cúb. de la del sulfotionato sódico. Diluí ésta en el grado conveniente para igualarla con la primera, centímetro cúbico de la una = centímetro cúbico de la otra; valoré la prueba testigo e inmediatamente las muestras.

Los datos que estimo como verdadero resultado de mis determinaciones son los siguientes:

La prueba testigo gastó	75'3	c. c. de la sol. decinormal de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$
La muestra de aceite blanco	38'8	» » »
» » rojo	39'3	» » »
» » ambarino	40'8	» » »

La diferencia entre el número de centímetros cúbicos gastados por cada una de las muestras y el número de centímetros cúbicos gastados por la prueba testigo nos da, en centímetros cúbicos de

sulfotonato, la cantidad de yodo fijada por 0'3 gramos de aceite.

Hemos dicho que 1 cent. cúb. de la solución de sulfotonato es igual a 1 cent. cúb. de la decinormal de ácido sulfúrico; es igual también, por tanto, a 0'0127 gramos de I.

Luego multiplicando las diferencias ( $75'3 - 38'8 = 36'5$  para el aceite blanco) ( $75'3 - 39'3 = 36$  para el rojo) y ( $75'3 - 40'8 = 34'5$  para el ambarino) por 0'0127 gramos, obtenemos la cantidad en peso de I, fijado por 0'3 gramos de cada una de las muestras; y consiguientemente, el producto multiplicado por  $\frac{100}{0'3}$  representa la cantidad de I, fijada por 100 gramos de materia grasa, que es la cantidad a que comunmente se refiere el índice de yodo. Hechas las operaciones, resultan los números siguientes:

Índice del I del aceite blanco	= 154'5
" " rojo	= 152'4
" " ambarino	= 146'05

Lewkowitsch, pág. 958, con diferentes operadores (Thomson y Ballantine, Parry, Bull, Harvey, Wijs, Tolman y él), oscila entre 135 y 198'1.

N. Chercheffsky, 1903, pág. 530, indica un minimum de 135, un maximum de 168'4 y un término medio de 155, señalando como excepcional el 123.

No hay necesidad de recalcar el interés que pierde la determinación de esta constante, habida cuenta la disparidad de resultados obtenidos, sea motivada por no ceñirse al procedimiento, por emplear otro diferente, o tal vez, como indicaré después, contribuyan los factores de antigüedad refinación, etc., etc. No obstante, con el índice de I que obtengo del aceite blanco = 154'5, me diferencio solamente en 0'50 del índice medio de Chercheffsky = 155; con el rojo, obtengo una diferencia de 2'6, y con el ambarino, la diferencia asciende a 9'95.

Y finalmente, si nos fijamos en el cuadro de la citada pág. 958 de Lewkowitsch, veremos que Harvey, a un aceite medicinal del Japón (al vapor), asigna el índice de I 154'5, que es exactamente el que doy al aceite blanco.

Respecto a los demás índices halogenados, pocas palabras puedo dedicar; pues si bien es cierto que sólo con el bromo se ha trabajado y sigue siendo asunto del día (siquiera haya que acentuar muy mucho las dificultades que con el índice de yodo hemos visto), bien a pesar mío, me he privado de hacer trabajos propios.

En cuanto a los índices de Cl y Fl, no he visto trabajos experimentales; no obstante, creo pertinente recordar la formación de derivados cloroyodados (pág. 30) mediante la intervención del ácido hipoyodoso (IOH), aunque, como queda dicho, sean expresados en yodo.

### Índice de Reichert modificado o índice de Reichert-Meissl-Woliny.

Redúcese la determinación de esta constante a saponificar una determinada cantidad de grasa-ensayo (5 gramos), disolver en 100 centímetros cúbicos de agua hirviente el jabón formado, descomponerle por un ácido mineral, destilar el líquido hasta obtener 110 centímetros cúbicos, filtrar 100 cent. cúb., añadir unas gotas de solución de fenoltaleína, valorar con solución decinormal de potasa y cuando nos acercamos al fin de la valoración, verter el líquido de nuevo al matraz que nos sirvió para recoger el destilado, volverle al en que se hacía la valoración y terminar ésta. El número de centímetros cúbicos empleado, aumentado en una décima, representa la cantidad destilada, y ésta, la de los ácidos volátiles, de 5 gramos de grasa.

Con poca variación (la que de la precedente exposición se desprende) sigo el procedimiento de Halphen (pág. 77) y obtengo los datos siguientes:

Aceite.	Número de c. c. de solución decinormal de KOH.
Ambarino.....	0'41
Blanco.....	0'47
Rojo.....	0'43

Lewkowitsch indica los números obtenidos por Parry (de 0'55 a 0'76) y por él (de 0'40 a 0'70).

Con lo expuesto, doy por terminadas las determinaciones experimentales, y por si entrasen por poco las vicisitudes y contrariedades sufridas en el transcurso de este modesto trabajo, abogarán en mi favor la carencia de un aceite tipo a quien poder referirnos, la no recomendable disciplina que entre los observadores se advierte y los pocos trabajos que sobre esta grasa se han hecho.

El tema reúne óptimas condiciones para hacer un trabajo eminentemente profesional y práctico, ¡lástima grande el que haya caído en mis manos!; tal y conforme es lo someto a vuestra indulgente censura; no sin antes hacer algunas consideraciones y conclusiones, después de trazar en un cuadro general los resultados obtenidos.

## Constantes físicas y químicas del aceite de hígado de bacalao.

ACEITE.	Densidad a 15° C.	Punto de solidificación	Poder rotatorio [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Índice de refracción a 22°.	Índice de ácidos grasos libres por 100 en peso representado en ácido oléico.	Gramos de KOH por 1.000 de aceite o índice de saponificación expresado en KOH	Índice medio.	Índice de yodo.	Índice de Reichert modificado. Número de centímetros cúbicos de so- lución decinor- mal de KOH.
Ambarino ..	0·9248	+ 0°,5	- 0°,60	1·4759	4·041	198·274	280	146·05	0·41
Blanco .....	0·9278	0°,0	- 0°,80	1·4777	0·616	194·518	289	154·50	0·47
Rujo.....	0·8958	De 0°,0 a + 0°,5	,	1·4765	8·872	197·028	284	152·40	0·43

### Breves consideraciones que del precedente estudio deducimos.

A poco que fijemos la atención en lo expuesto, nos daremos cuenta de que, a pesar de la preponderancia legítima que los estudios de Físico-Química están adquiriendo y de la decidida aplicación que del estudio de las constantes físicas y químicas se hace, los resultados prácticos dejan no poco que desear, por hoy al menos, cuando se trata de aplicarlos a la especificación de grasas. Señaladas quedan algunas diferencias verdaderamente notables que sobre una misma determinación encuentran diferentes observadores. También hemos tomado buena cuenta, y esto es todavía más grave, de la amplitud en los resultados obtenidos por un mismo operador sobre una misma constante y a pesar de someterse a un mismo procedimiento. Tengamos muy en cuenta la diferente interpretación que dan químicos de verdadero relieve a determinadas reacciones y lógicamente inferiremos que debemos obrar con extrema prudencia al dar valor a los resultados que se obtengan.

Al hablar de las relaciones entre las constantes de los cuerpos grasos, Allen ha sido el primero que ha dicho que los aceites de una misma procedencia tienen densidades próximamente iguales y los clasifica en cinco grupos, comprendiendo a la vez los aceites vegetales y los aceites de animales marinos y terrestres. Al propio tiempo Halphen, buscando analogías entre los grupos que establece aquél, ya basándose en los caracteres físicos, ya apoyándose en determinaciones químicas, ha notado que las principales constantes están ligadas a la densidad. Así, en líneas generales, dice: que los aceites absorberán tanto más yodo y refractarán tanto más la luz cuanto mayor sea su densidad. No obstante, advierte algunas excepciones, como los aceites de ricino y croton, que encierran ácidos alcoholes, además de las variantes, hijas de la acción del tiempo; enranciamiento, formación de lactonas, etc., etc.

En lo concerniente a las reacciones de grupo ocurre cosa parecida a lo que sucede con las de los albuminoides. La reacción Millon, por ejemplo, al observar Kuehne que la *tirosina* la daba, no vaciló en atribuírsela a dicho cuerpo regresivo de los albuminoides; más tarde, al ver que presentaban la misma reacción otros albuminoides que carecían de tirosina, echaron abajo tal hipótesis; y hoy, teniendo en cuenta que el fenol la da, es la reacción Millon característica de la función fenol y, por tener la tirosina dicha función, la presenta.

De idéntica manera, al tratar de las grasas, va perdiendo todo su valor el tema «reacciones coloridas», salvo contadas excepciones. La reducción del ácido ósmico es debida al ácido oléico de la grasa; y el color será tanto más intenso cuanto más nos aproximemos a la especie química, ácido oléico, con la que hagamos reaccionar dicho  $O_3O_4$ . Y también está comprobado que el color que toman las grasas, al reaccionar con el  $SO_4H_2$ , es debido a que contienen lipocromos.

Sería salirse del campo trazado si trajese a colación el sinnúmero de reacciones coloridas; pero creo muy del caso hacer indicación de la producida por los aceites de hígado de bacalao en presencia de dicho ácido sulfúrico, ya que Lewkowitsch la da una importancia decisiva. Dice este sabio que los aceites puros y frescos disueltos en el sulfuro de carbono dan con dicho reactivo una coloración azul muy neta; y que, cuando están rancios, el color es purpurino obscuro. De las tres suertes que me han servido de tema, ninguna ha producido la coloración azul; las tres dan el color púrpura en cuanto la gota del  $SO_4H_2$ , resbalando por las paredes del tubo de ensayo, llegan a tocar la solución del aceite. Debo hacer constar que con el blanco, si bien es cierto que directamente da el púrpura, tarda algo, unos instantes; con los otros dos aparece el color púrpura instantáneamente, y más obscuro con el aceite rojo.

No he tenido ocasión de comprobar la coloración azul producida por el  $SO_4H_2$  sobre un aceite de hígado de bacalao fresco y puro disuelto en  $S_2C$ ; pero no me resisto a creerlo, a juzgar por lo observado en todos mis ensayos, y es: que la intensidad del color púrpura está en razón directa del color y del enranciamiento del aceite que se ensaya.

Su composición química parece ser muy compleja. Hase comprobado la existencia de glicéridos de los ácidos esteárico y palmítico; Lewkowitsch ha indicado la presencia de pequeñas cantidades de glicéridos de ácidos grasos inferiores: cáprico, valeriánico, butírico y acético; estos ácidos volátiles son productos secundarios debidos a la putrefacción de los hígados por los antiguos procedimientos de extracción. Los mejores aceites medicinales, dice el mismo autor, preparados al vapor, están exentos de ácidos volátiles. Asimismo hace constar que los ácidos líquidos de los glicéridos del aceite de hígado de bacalao son menos saturados que los de la serie  $C^nH^{2n-2}O_2$  (a que pertenece el oléico) y que jamás ha sido este ácido oléico aislado. También parece comprobar la existencia

de ácidos de la serie  $C^nH^{2n-6}O_2$ ; y dice no puede ser el linolénico por tener un punto de fusión mayor que éste; e igualmente comprueba la existencia de los ácidos mirístico, gadolénico y erúxico; probablemente el morrhúico, que difiere en  $H_2$  de la tirosina; contiene, además, colessterina, morrhuina, algunas bases acíclicas (productos de albuminoides por metamorfosis regresiva), lipocromos, sustancias biliares, I, Cl, S, P, Ca, Na, Mg, etc., etc.

Es menos secante que los aceites secantes de origen vegetal, no forma una película tan seca.

Veamos lo que nuestra Farmacopea (7.<sup>a</sup> edición) dice respecto al aceite de hígado de bacalao:

«Aceite extraído por ligera presión y a temperatura moderada de los hígados frescos del G. M. (L.).

Líquido de color amarillo claro o amarillo rojizo, de olor fuerte y desagradable; no se solidifica a  $0^\circ$  y enrojece débilmente el papel de tornasol humedecido con alcohol.

No ha de tener olor ni sabor de sardina. Varias gotas de aceite, mezcladas con una de  $S_4H_2$  concentrado, adquieren una coloración rojo-violeta primero, después carmín y pasado algún tiempo se vuelve parda. Tratado del mismo modo con el  $Na_3H$ , el color de la mezcla es rosado.

No debe emplearse el aceite turbio, ni tampoco el de color pardo, sin prescripción especial».

Esto es lo que nuestra Farmacopea oficial vigente dice.

Ahora bien: Heyerdahl ha estudiado la influencia que ejerce el tiempo que los hígados son calentados sobre la proporción de ácidos grasos libres que el producto contiene; y ha observado que la proporción de ácidos libres disminuye, aunque poco, perceptiblemente, cuando se mantiene la temperatura de  $62$  a  $85^\circ$  durante veinte a veinticuatro minutos. Puede atribuirse este resultado a la volatilización de los ácidos volátiles a esas temperaturas; a que las primeras porciones de aceite extraídas son más ricas en ácidos grasos; a las dos causas reunidas, y finalmente, a la descomposición por el calor de las enzimas hidrolíticas. Este último concepto me recuerda la racional y comprobada interpretación del verdadero origen de los productos de cola en la destilación de los vinos; y al par que me complazco en esbozarlo, aplicaremos el caso al asunto que nos ocupa. Si hace once años, cuando terminaba mis estudios, me hubiesen preguntado qué entendía por productos de cola, mi contestación hubiera sido, sencillamente, una perogrullada, y ésta,

justificadísima, por la soberana razón de que ni los libros ni nuestros maestros nos decían otra cosa. Productos de cola eran los constituidos por alcoholes homólogos superiores al etílico y que casi en su totalidad destilan al final; pero, ¿quién origina esos homólogos superiores? Precisamente por no saber responder a tan racional pregunta he dicho que mi contestación sería vacía de sentido, una perogrullada. Hoy podemos dar cumplida respuesta a tal pregunta, pero antes he de hacer algunas deducciones, que bien podrán rectificármeme toda vez que no será difícil que me juzgue su propio autor.

Al hidrolizar los albuminoides para estudiar su constitución, Schützenberger por medio de la barita, y Hlasiwetz y Habermann, sirviéndose de los ácidos minerales, despiertan la magna idea de Fischer de llevar a cabo el problema inverso, «síntesis de los albuminoides». Su concepción no puede ser más robusta cuando dice: Si una acción hidrolítica provoca el desgajamiento, el análisis de la compleja molécula albuminoidea, una acción deshidratante producirá su regeneración, su síntesis. Y sabedor de que la albúmina es débilmente ácida, se ingenia y produce su obra máxima «Polipéptidos» o «Condensación de amino-ácidos con deshidratación». Y este debió ser el motivo por el que mi querido maestro, D. J. R. Carraco, dió el por qué del origen de los productos de cola en la destilación de los vinos. «Los productos de cola son debidos al desdoblamiento, a productos de metamorfosis regresiva de los albuminoides constituyentes de los *sacharomyces*». Tan hermoso pensamiento fué comprobado en el Laboratorio, adicionando albúmina al producto a destilar y observando que en los líquidos destilados aumentaba la cantidad de productos de cola a medida que se aumentaba la cantidad de albúmina. Y aplicando esta misma argumentación al asunto que ha dado margen a esta digresión, diremos: que los albuminoides zimásicos pueden ser descompuestos por el calor y ser arrastrados los productos ácidos volátiles resultantes de su escisión, disminuyendo de esta suerte la cantidad de ácidos grasos libres, pues con un calor más moderado, si bien es verdad que la descomposición de tales productos albuminoideos sería menor, en cambio el arrastre por el calor sería casi nulo y, por consiguiente, habría aumento de ácidos libres. Experiencias practicadas han demostrado que al principio disminuye la cantidad de ácidos volátiles y que después aumenta; indudablemente habrá de contribuir a este resultado, pues que empleamos el calor, la des-

composición de cantidades no despreciables de albuminoides procedentes de los hígados, y aunque la evaporación y arrastre de esos ácidos volátiles sea grande, como la producción ha aumentado enormemente no será extraño que rinda un aceite algo más rico en ácidos volátiles.

Dos indicaciones a cual más interesantes llena el aceite de hígado de bacalao como agente terapéutico. Es una la que proporciona como alimento, pues al formar materia de reserva y aumentar la capacidad calorífica del ser medicinado, aumentamos sus defensas orgánicas al par que defendemos sus materiales albuminoideos. Y es otra la que nos reporta con su variada composición. De ambas se deduce el empleo que de él se hace como reconstituyente poderoso y también como alterante, empleándose bajo formas múltiples: solo, asociado a otros reconstituyentes, emulsionado, en cápsulas, pastillas, pociones, asociado al hierro, fósforo, yodo, creosotal, etc., etc.

Ha existido la creencia errónea de que el aceite blanco no era tan eficaz como el rojo y menos como nuestro antiguo oscuro. Ya sabemos el alcance que debemos dar al factor color: sus atributos son todos negativos, pues hemos visto que con el color aumenta notablemente la acidez libre, y si señalamos que ésta no debe pasar de 0.69 por 100 (según Lewkowitsch), sólo el aceite blanco es bueno, de los tres que me han ocupado, y va siendo cada vez peor a medida que la coloración aumenta.

Saltan a la vista los fenómenos que pueden producirse (hablando en líneas generales) cuando los hígados son sometidos a temperaturas bastante elevadas y por algún tiempo: se aumenta la acritud (después de adquirirla, pues el oficial no la debe poseer); crece asimismo la intensidad del olor, tornándose en nauseabundo el débil olor propio de su procedencia; como secante que es, se producirán derivados por oxidación (oxácidos, ésteres internos o lactonas, etc., etc.).

Teniendo hoy gran aplicación los compuestos orgánicos de yodo, sobre todo los derivados por adición, diremos algunas palabras respecto al concepto que como agentes terapéuticos tienen.

La yodipina, lo mismo que una enormidad de productos y preparaciones especiales que hoy nos asedian, sayodina, ferrosayodina, ictión, yodotirina, etc., etc., son capaces de dejar yodo libre.

Fijémonos en las yodipinas (aceites que contienen glicéridos cuyos ácidos no están saturados, sino que tienen dobles y triples liga-

duras saturadas con I; el de sésamo por ejemplo), que al pasar a nuestra economía, aportando una fuente de yodo, puede éste llegar a un medio alcalino y verificar una reacción, aunque más débil, parecida a la que el bromo produce, y dar origen a la formación de yoduro, yodato e hipoyodito, siendo éste el fulminante o agente que oxida la grasa (de mis notas tomadas al oído a D. J. R. Carracido en sus explicaciones de Química biológica).

Winternitz (*Nouveaux Rèmesdes*, pág. 149, 24 Marzo 1910), saca estas consecuencias:

1.<sup>a</sup> Nada demuestra que la acción de todas las preparaciones yódicas sea una acción exclusivamente iónica, y que tanto la sayodina como la yodipina deban ser transformadas, para actuar, en yoduros alcalinos.

2.<sup>a</sup> Lo mismo para el I de los cuerpos grasos, si deberá ser transformado previamente en I-ion para ejercer una acción terapéutica. Existen, no obstante, entre estos I-iones y los yoduros alcalinos, diferencias esenciales; manera de transportarse en el organismo: su acción, si tiene lugar bajo una forma indiferente y que no presente los inconvenientes de los yoduros alcalinos sobre el tubo digestivo y la circulación, y por otra parte, la manera que tienen de distribuirse los cuerpos grasos yodados en los tejidos del organismo, permitiendo una acción local reforzada y una descomposición lenta de sus sucedáneos los yoduros; y

3.<sup>a</sup> La experimentación clínica enseña que por el empleo de la yodipina y de la sayodina se obtiene el mismo efecto terapéutico que con los yoduros alcalinos, empleando un tercio de la dosis traducida en yodo, y que con esta medicación el yodismo es muy raro y de presentarse es más benigno.

Debo recordar aquí el coeficiente de repartición y deducir por ende que se formará de todo, según las masas, el tiempo y las energías de cada cuerpo reaccionante, sin olvidar la manera suave con que el organismo vivo verifica sus reacciones, sustituyendo las elevadas temperaturas que en el Laboratorio necesitamos por las acciones enzimósicas. Y fundándome en las poderosas conclusiones de Winternitz y en las pobres consideraciones que hago, deduzco que en la lentitud con que el organismo vivo aprovecha la medicación yodo-orgánica radica la no producción del yodismo, siquiera pase por las fases de I libre y yodo ion en todo o en parte, o tal vez interviniendo el cuerpo tiroides y ayudando al hígado en su función antitóxica, sea el verdadero regulador y repartidor.

El I libre pudiera producir la formación de yoduro, yodato e hipoyodito en la digestión pancreática, por ejemplo.

Empléanse estos derivados para oxidar el tejido adiposo, y ciertas clases sociales acompañan a tal medicación una alimentación tan austera, que si recogen algún fruto, si consiguen reducir sus carnes, es a muy elevado precio, es a costa de su salud, obscureciendo, por lo tanto, el valor real de tal medicación. Se ha observado en la alimentación grasa que los ácidos pares (aquellos en que el C entra en número par de átomos) son quemados fácilmente, y no lo son los impares. Asunto es éste del que, hasta hoy, poca aplicación se ha hecho; pero tal vez sin tardar nos proporcione doctrina tan saludable como la que nos reporta la selección que el organismo vivo hace entre los cuerpos de constitución cerrada, los acíclicos y los mixtos, al quemar los segundos, quemar las cadenas laterales de los terceros, dejando intacto el núcleo, que sale conjugado, y dejando invulnerable el grupo primero, que sale también esterificado. La manera de defenderse el organismo para expulsar estos compuestos es oxidarlos, pasarlos a ácidos primero, para esterificarlos después.

Creo pertinente hacer levísima indicación respecto a lo que de cuerpos solubles en los aceites se sabe. Al hacer las monografías de los cuerpos, hoy como ayer, y hoy mucho más punible que nunca, se hace ordinariamente la más completa omisión respecto a su solubilidad en los cuerpos grasos; y como de día en día va complicándose la medicación, no sólo respecto al número de representantes terapéuticos, sino también en lo que afecta a la forma de ser administrados, y tomando las grasas un interés capital en la moderna terapéutica, nos vemos en la precisión, cuando un problema de esta índole se nos presenta, de improvisar estudios propios y demorar, a veces más de lo debido, el uso del medicamento. Parece estar comprobado que el clorhidrato de cocaína es bastante más activo que el alcaloide puro; al propio tiempo el clorhidrato prácticamente no es soluble en los aceites, y la cocaína lo es. Sería, pues, de interés capital el hacer un estudio comparativo de ambos relacionado con el estudio de los anestésicos. Hemos dicho que el clorhidrato es más activo que la base; asimismo hemos señalado que la base es soluble en las grasas; éstas disuelven a los lipoides, como hermanas carnales que de ellos son. ¿Aumentará el poder anestésico de la base cocaína empleando un excipiente graso? Si la respuesta es afirmativa, tenemos un dato positivo en lo que a

anestesia atañe, respecto a los disolventes de los lipoides; y si, por el contrario, la respuesta es negativa, podrá servirnos para cambiar de orientación en los estudios que de anestésicos se hacen.

### CONCLUSIONES

El aceite de hígado de bacalao ha de ser pálido, de olór débil y sabor poco pronunciado.

La manera de conseguirlo será operando sobre hígados frescos a la temperatura más baja posible y con la mayor rapidez. Si procediendo así, presentase bastante proporción de ácidos volátiles, creo que como hemos procurado separar las vísceras con toda celeridad, libre de ellas, podrá calentarse y expulsar aquéllos; es decir, que la temperatura podrá intervenir fuera del contacto del aceite con el órgano productor y siempre aplicándola con prudencia.

La manera de conservarlo entra por mucho, debiendo procurar librarle de los agentes atmosféricos.

Sus ácidos libres no deben pasar de 0'65 a 0'70 por 100.

Verificado el ejercicio del grado de Doctor el día 12 de Octubre de 1911, obtuvo la calificación de *Aprobado*.

JOSÉ R. CARRACIDO.

LÁZARO BLAS.

MARCELO RIVAS.

FRANCISCO CASTRO.

JOSÉ RODRÍGUEZ.

