



# Revista Científica

(CONTINUACIÓN DE Ph)

FUNDADA EN 1910

Vol. 1 - MARZO - ABRIL 1951 - N.º 2 - AÑO XLI

PUBLICATION IN EXCHANGE  
PLEASE SEND US YOURS  
PEDE - SE PERMUTA  
ON PRIE L'ECHANGE  
SE RUEGA EL CANJE

Dirección y Administración:  
AGRACIADA 2420  
Casilla Correo 198  
Montevideo - Uruguay

Director y Redactor  
Responsable:

Walter H. Wolf Schmidt

Comisión pR:

A. Alvarez, R. Sánchez,  
A. Gary, C. Margosian,  
I. Margulis, I. Behar.

## Contribución al Estudio del Índice de Iodo de las Substancias Grasas

Memoria presentada para optar al grado de doctor por

**JOSE JUSTO CERDEIRAS ALONSO**

Leída esta Memoria ante el Tribunal formado por los señores Profesores:

Excmo. Sr. Dr. D. José Casares Gil, Pre-  
sidente;  
D. Baldomero Bonet y Bonet, Vocal;

D. Obdulio Fernández, Vocal;  
D. José Rodríguez, Vocal;  
D. Antonio Madinaveitia, Secretario,

Obtuvo la calificación de  
**SOBRESALIENTE**

Por unanimidad, el día 15 de noviembre de 1915.—

—o0o—

En el análisis de las materias grasas tienen gran importancia los ensayos químicos, "conjunto de evaluaciones que constituyen verdaderas constantes químicas características de cada grasa en especial". (1) Entre estas constantes químicas, son de especial interés las que están fundadas en la determinación de la cantidad de cuerpo halógeno que una grasa pueda admitir, por ser reacciones racionales íntimamente rela-

cionadas con la constitución química de los ácidos que entran en la composición de las sustancias grasas. De estos ácidos, los saturados o sus glicéridos no admiten en su molécula ninguna cantidad de elemento halógeno, admitiéndola, en cambio, los no saturados. Así, los ácidos de la serie  $C_nH_{2n-2}O_2$ , como el oleico  $C_{18}H_{34}O_2$ , igualmente que los de la  $C_nH_{2n-2}O_3$ , como el ricinoleico  $C_{18}H_{34}O_3$  y su isómero el ricinisólico, re-

tendrán teóricamente 2 átomos de cloro, bromo o iodo; los de la serie  $C_n H_{2n-6} O_2$ , como el linólico  $C_{18} H_{30} O_2$ , 4 átomos; los de la  $C_n H_{2n-6} O_2$  como el linolénico  $C_{18} H_{30} O_2$ , 6; y, por último, los de las series sucesivas de ácidos menos hidrogenados  $C_n H_{2n-8} O_2$  y  $C_n H_{2n-10} O_2$  fijan 8 y 10 átomos, respectivamente.

Según sea la proporción en la cual estos ácidos no saturados y sus glicéridos estén contenidos en las grasas, será diferente la cantidad de elemento halógeno que podrán fijar; pero como las proporciones en que se encuentran en cada grasa son sensiblemente constantes, también es constante para cada una, dentro de ciertos límites, la cantidad de halógeno admitida. Luego la evaluación de esta cantidad servirá para caracterizar específicamente a las grasas y nos dará también idea de su composición al medir el número de dobles ligaduras existentes en la molécula de los ácidos grasos no saturados. En esta determinación se emplean principalmente reactivos iodados, y por calcularse en iodo el tanto por ciento de cuerpo halógeno admitido por la grasa, se denomina ese valor "índice o número de iodo"; pero habiéndose hecho también ensayos con cloro y bromo, y estando demostrado, como veremos más adelante, que aun empleándose disoluciones a base de iodo no es éste el único elemento adicionado, sería más apropiada la denominación de "Índice halogénico".

La importancia científica y práctica de esta característica, le ha valido que numerosos autores se hayan ocupado de su estudio en algunas obras y varias revistas científicas e industriales. A pesar de tan vasta literatura, el tema no está agotado, y en el deseo de aportar algunos datos personales, dedicamos nuestra atención a su estudio. Al dar cuenta nuestra pequeña contribución al problema, seguiremos el método siguiente en la exposición.

1) Estudio sucinto de los principales procedimientos de determinación del índice

de iodo. 2) Comprobación de sus inconvenientes y ventajas para llegar, apoyados en los experimentos de laboratorio, a su estudio crítico experimental comparado. 3) Exposición y razonamiento de las teorías que existen para explicar los fenómenos químicos efectuados entre los reactivos y los componentes no saturados de las grasas. 5) Obtención del glicérido tetracloro-tetraiodado, del ácido terapico, que en el curso de estos experimentos creemos haber aislado, por primera vez, del aceite de hígado de bacalao. 6) Preparación del monocloriguro de iodo, cuerpo que nos hemos visto obligados a preparar para llevar a cabo parte de este trabajo.

### 1) — Métodos de determinación del índice de iodo.

Los métodos para determinar la cantidad de elemento halógeno que admite una grasa, tuvieron su fundamento en los trabajos realizados en 1854 por Knoop (2), que bromó varias sustancias orgánicas, calculando por medio de un análisis volumétrico el bromo fijado. Poco después, en 1857, Caillete efectuó ensayos semejantes con materias grasas; siguiendo luego otros autores, como Allen, Mills, con Snodgrass y con Akitt, Levallois, Halphen, Schlagdenhauffen y Braun, Parker C. Mc. Ihiney, Hehner y F. Telle, que se ocuparon también de evaluar el bromo absorbido por las grasas; pero como las reacciones que se producen son muy irregulares, los datos que suministran estos trabajos son muy poco uniformes. La absorción del cloro es aún más irregular y presenta dificultades. La utilidad práctica de estos procedimientos es pequeña, especialmente desde que se conocieron otros mejores (3). Así el Método de adición de iodo de Hübl (4), hoy denominado Índice de iodo de Hübl, puede considerarse como el primer procedimiento realmente útil para medir la cantidad de cuerpo halógeno retenido por los componentes no saturados de las grasas.

Aun cuando se estudia con toda extensión en las obras de análisis especial, nos detendremos algo en su técnica, por ser, con ligeras variantes la misma que se emplea en los métodos y modificaciones que le sucedieron.

**Índice de HÜBL.** — Observó este autor que el iodo actúa a la temperatura ordinaria muy lentamente y de una manera muy incompleta sobre las grasas, y que a temperaturas más elevadas se vuelve compleja e irregular, pero que la reacción es cuantitativa si se emplea una disolución alcohólica de iodo mezclada con otra de cloruro mercúrico.

En este procedimiento se necesitan, por lo tanto, los siguientes reactivos: 1) 25 gr. de iodo disueltos en 500 cc. de alcohol puro de 95 vols. por 100.

2) 30 gr. de cloruro mercúrico disueltos en 500 cc. de alcohol puro de 95 vols. por 100.

Volúmenes iguales de estas dos disoluciones se mezclan con veinticuatro horas de anticipación al ensayo, por lo menos.

Para llevar a cabo la determinación se pesan en un matraz de Erlenmeyer de 0,2 a 0,3 gr. de los aceites secantes y de los de pescado, de 0,3 a 0,4 gr. de aceite no secante y de 0,8 a 1 gr. de grasas sólidas. La substancia grasa pesada se disuelve en 15 cc. de cloroformo y se añaden 25 cc. de la mezcla de iodo y cloruro mercúrico, agitando fuertemente el líquido y dejándole luego en reposo durante varias horas, veinticuatro según las instrucciones oficiales alemanas (5). Pasado ese tiempo se adiciona al líquido 15 cc. de una disolución de ioduro potásico al 10 por 100 y se diluye todo con 150 cc. de agua. La cantidad de iodo que ha quedado sin combinarse se valora con una disolución de hiposulfito sódico 1/10 N, añadiéndosele poco a poco y agitando fuertemente hasta que el líquido aparezca poco coloreado; se añaden entonces una gota de una disolución reciente de engrudo de almidón al 1 por 100 y se continúa con cui-

dado la evaluación hasta que el líquido se vuelve incoloro. Simultáneamente con este ensayo se hace otro en blanco en las mismas condiciones, colocando en un matraz de Erlenmeyer 15 cc. de cloroformo y 25 cc. del reactivo iodo mercúrico.

La diferencia entre las dos determinaciones efectuadas corresponde evidentemente al halógeno admitido por la substancia grasa, que se considera fué sólo iodo, y la cantidad de éste que da el cálculo será la característica de la grasa ensayada; tomándose como número de iodo "el número de centigramos de iodo que se combinan con un gramo de substancia grasa, es decir, el tanto por ciento de iodo que absorbe la grasa". (6)

El método de Hübl presenta el inconveniente de que la disolución iodomercúrica cambia con rapidez de graduación; tanto que al cabo del tiempo se hace inservible, y el de necesitarse varias horas para que la reacción se ralice. Tratando de eliminar estas desventajas otros autores introdujeron variantes en el método primitivo de Hübl, y algunas de éstas, de las que a continuación me ocupo, consiguieron perfeccionarlo o ayudaron a esclarecer el proceso de las reacciones que se producen.

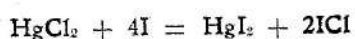
**Modificación de Waller (7).** — Waller observó que la estabilidad del reactivo iodomercúrico de Hübl aumentaba a medida que la concentración del alcohol era mayor, y recomendó se emplease en su preparación alcohol de elevada concentración saturado con ácido clorhídrico gaseoso, para contrarrestar la acción del agua que aun pudiese tener aquél. Luego aconsejó la sustitución de este ácido por ácido clorhídrico concentrado y que se preparasen las disoluciones siguientes:

2) Una disolución de 25 gr. de iodo en 250 cc. de alcohol concentrado.

2) Una disolución de 25 gr. de cloruro mercúrico en 200 cc. de alcohol concentrado; a ésta se le añaden 25 gramos de ácido

clorhídrico de 1,19 de densidad. Se mezclan las dos disoluciones y se iguala el volumen a 500 cc. El reactivo de Waller tiene doble graduación que el de Hübl, y al hacer las determinaciones se debe pesar doble cantidad aproximadamente de aceite o grasa de lo que se acostumbra en el método de Hübl.

**Modificación de Ehproim (8).** — Deduce este autor de sus trabajos que en la disolución de Hübl, al reaccionar el iodo con el cloruro mercúrico, se forma monoclóruo de iodo, según la ecuación siguiente:



Considera a este cuerpo como la parte activa de la disolución de Hübl y prepara, para determinar el índice de iodo, una disolución de 16,25 gramos de monoclóruo de iodo en un litro de alcohol.

**Método de Wijs (9).** — J. J. A. Wijs prepara una disolución de monoclóruo de iodo en ácido acético de la manera siguiente: disuelve 13 gr. de iodo en un litro de ácido acético, valora el iodo con hiposulfito y luego hace pasar a través de la disolución cloro lavado y seco, hasta que valorando nuevamente se necesite doble número de centímetros cúbicos de hiposulfito que los gastados antes. El cambio de color del líquido, de rojo pardo a amarillo claro, determina aproximadamente el momento en que ha de suspenderse la corriente de cloro. También se prepara el reactivo de Wijs, disolviendo en ácido acético tricloruro de iodo y iodo en la proporción necesaria para que se forme monoclóruo de iodo. (10)

**Método de Hanus (11).** — Emplea Hanus, en la determinación del índice de iodo una disolución de 10 gr. de monobromuro de iodo en 500 cc. de ácido acético. Para preparar monobromuro de iodo, pesa en una vasija 20 gr. de iodo finamente pulverizado y le añade poco a poco 13 gr. de bromo, teniendo cuidado de enfriar a cada nueva adición, hasta que la temperatura venga a quedar comprendida entre 5 y 8 grados centígra-

dos. Para que la masa no se solidifique inmediatamente, hay que agitarla, y al cabo de diez minutos hay que eliminar el exceso de bromo haciendo pasar una corriente de anhídrido carbónico. El producto obtenido es una masa gris, de aspecto metálico, que hay que guardar inmediatamente en una vasija con tapón esmerilado, para que no se altere.

El ácido acético que se usa para preparar los reactivos de Wijs y de Hanus, no debe dar color verde al calentarlo con ácido sulfúrico y dicromato potásico.

Como ya se ha dicho más arriba, la técnica de todos estos procedimientos es casi idéntica a la que se sigue en el método de Hübl, salvo la preparación de los reactivos correspondientes. Las ligeras diferencias estriban en que Wijs emplea como disolvente de las grasas el tetrácloruro de carbono en vez del cloroformo; en que Hanus prescinde del engrudo de almidón como indicador en la valoración del iodo, pues considera que el cambio del líquido de amarillo a incoloro es bastante perceptible para señalar el final de la reacción, y en que este autor no hace ensayo en blanco, determinando en su lugar una sola vez para toda la graduación de su disolución cuando está recién preparada. Esto no es recomendable, pues el coeficiente de dilatación del ácido acético es elevado (0,00115 para 1 grado centígrado) resultando que una pequeña variación de temperatura origina un error apreciable. (12)

## 2) — Estudio crítico experimental comparado de los métodos que estudiamos.

Con el objeto de comprobar los inconvenientes que presenta el método de Hübl y de ver hasta qué punto se evitan, en los procedimientos sucesivos de que nos hemos ocupado, llevamos a cabo una serie de ensayos que detallamos a continuación.

Primeramente determinamos la alteración de la graduación que, por la acción del

tiempo, experimentan los reactivos que se emplean en cada uno de los métodos que quedan expuestos.

Para llevar a cabo estos ensayos preparamos los reactivos según aconsejen sus respectivos autores, y además, una disolución de 16,25 gr. de monoclóruo de iodo en alcohol absoluto.

De cada uno de dichos líquidos, recién obtenidos, tomamos 25 cc. que, luego de añadirles 15 cc. de una disolución de ioduro potásico al 10 por 100, valoramos con una disolución de hiposulfito 1/10 N. A la hora y en tiempos sucesivos de doce horas, un día, dos días, etcétera, hasta treinta días, efectué otras valoraciones de porciones iguales de los mismos líquidos.

uno de los reactivos en los tiempos distintos; exceptuando para el de Waller que los números que se dan corresponden a la mitad del hiposulfito gastado, pues dicho reactivo tiene aproximadamente doble graduación que los otros.

Del cuadro se deduce que las disoluciones de Hübl y de Ephraim son las menos estables, alterándose, especialmente la primera, con gran rapidez; la de Waller es menos alterable, pero también sufre un buen descenso con el tiempo; siendo la de Hanus, la de Wijs y la de monoclóruo de iodo en alcohol absoluto, las que resisten mejor la acción del tiempo.

Estas conclusiones aparecen con más claridad expresadas gráficamente por medio de líneas en sistema de coordenadas (fig. 1), representando las abscisas los va-

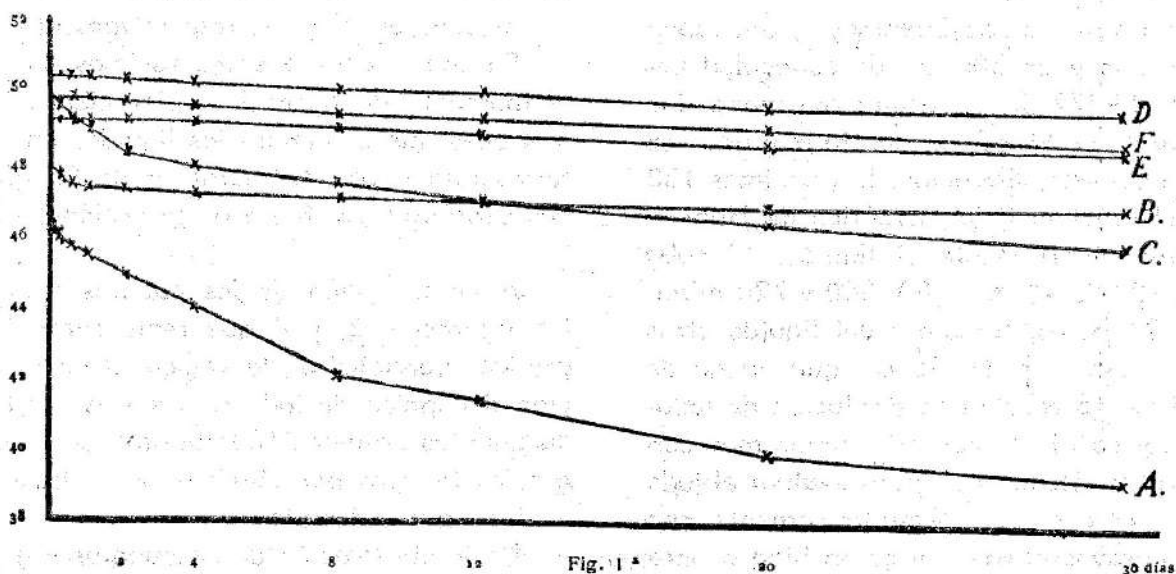


Fig. 1  
A. Disolución de Hübl.—B. Disolución de Waller.—C. Disolución de Ephraim.—D. Disolución de Wijs.—E. Disolución de Hanus.  
F. Disolución de monoclóruo de iodo en alcohol absoluto.

En las columnas del cuadro 1 van anotados los centímetros cúbicos que fueron necesarios de una disolución de hiposulfito decinormal, para valorar 25 cc. de cada

lores correspondientes al tiempo y las ordenadas el número de centímetros cúbicos que se necesitaron de la disolución de hiposulfito.

## C U A D R O I

C.c. DE HIPOSULFITO GASTADOS POR CADA UNA DE LAS DISOLUCIONES SIGUIENTES:

Tiempo que llevan los reactivos preparados	D. de Hübl	D. de Waller	D. de Ephraim	D. de Wijs	D. de Hauns	D. de 1Cl en alcohol abso.
5 minutos	46,4	47,7	49,9	50,4	49,2	49,8
1 hora	46,0	47,5	49,6	50,4	49,2	49,8
12 horas	45,5	47,4	49,2	50,4	49,2	49,8
1 día	45,2	47,3	48,9	50,4	49,2	49,8
2 días	44,7	47,2	48,3	50,3	49,2	49,7
4 "	43,8	47,0	48,0	50,2	49,1	49,6
8 "	42,0	46,9	47,4	50,0	49,0	49,4
12 "	41,3	46,9	47,0	50,0	48,8	49,3
20 "	40,0	46,8	46,4	49,6	48,5	49,0
30 "	39,2	45,6	45,6	49,4	48,3	48,5

Efectuados los ensayos anteriores, llevamos a término otros, con el objeto de conocer la velocidad de reacción del índice de iodo determinado por los distintos procedimientos.

Para estos experimentos seguimos la técnica siguiente:

En un matríz de Erlenmeyer, con tapón esmerilado y de 500 cc. de capacidad pesamos 0,9872 gr. de aceite de linaza que disolvimos en 99 cc. de cloroformo; una vez efectuada esta disolución, le añadimos 150 cc. del reactivo iodo mercúrico de Hübl, y agitamos fuertemente el líquido. Al cabo de 5, 10, 20, 40, 60, 180, 360 y 720 minutos y 24 horas, tomamos del líquido otras tantas porciones de 25 cc. que, luego de añadirles 15 cc. de una disolución de ioduro potásico al 10 por 100, valoramos con hiposulfito decinormal, para evaluar el iodo libre que contenía. Simultáneamente con estos ensayos hicimos otros en blanco para los mismos tiempos. De los datos que nos proporcionaron estas determinaciones, calculamos los índices de iodo del aceite de linaza para cada uno de los tiempos distintos, números que van anotados en la primera columna del cuadro II.

Repetimos idénticos experimentos, pero sustituyendo en ellos el reactivo de Hübl por cada uno de los otros que se estudian, y los

índices calculados para los mismos intervalos de tiempo van anotados en las columnas siguientes del mismo cuadro.

Por último efectuamos otras determinaciones, en igualdad de condiciones, con dos aceites más, el de olivas y el de hígado de bacalao, y los números obtenidos son los de los cuadros III y IV, respectivamente.

En todos estos ensayos tuvimos, hasta el momento de hacer las valoraciones los matraces que contenían los líquidos en un termostato a una temperatura de 25 grados centígrados y fuera de la acción de la luz.

A continuación de los cuadros siguen las figuras 2, 3, y 4 que representan las gráficas parciales de la velocidad de reacción del índice de iodo de los tres aceites durante los primeros 180 minutos; se tomaron los tiempos por abscisas, y los índices de iodo por ordenadas.

De la observación de los cuadros y gráficas correspondientes se deduce que las disoluciones de Hübl y de Waller actúan muy lentamente, necesiándose, para que la reacción llegue a su término, unas 6 horas en los aceites no secantes y unas 12 en los secantes y aceites de pescado. En cambio, las disoluciones de Ephraim, de Wijs, de Hanus y de cloruro de iodo en alcohol absoluto reaccionan con los aceites

mucho más rápidamente; especialmente con la de Wijs y con la de Hanus, se puede considerar la reacción terminada después

de media hora para los aceites no secantes, y de una hora par los secantes.

## CUADRO II

VELOCIDAD DE REACCION DEL INDICE DE IODO EN EL ACEITE DE LINAZA

Tiempo transcurrido desde la adición de la disolución al aceite. (T)	D. de Hübl -1-	D. de Waller -2-	D. de Ephraim -3-	D. de Wijs -4-	D. de Hanus -5-	D. de ICI en alcohol absoluto -6-
5 minutos	150,2	148,0	162,4	169,2	167,9	163,0
10 "	156,4	153,4	166,3	171,2	169,8	167,2
20 "	159,6	156,0	167,9	172,2	171,6	168,1
40 "	164,4	160,5	169,8	172,8	172,4	170,2
60 "	166,2	162,3	170,8	173,1	172,6	171,1
180 "	169,8	167,0	171,4	---	---	171,6
360 "	171,2	167,9	---	---	---	---
720 "	171,4	168,2	---	---	---	---
24 horas	171,2	168,1	---	---	---	---

## CUADRO III

VELOCIDAD DE REACCION DEL INDICE DE IODO EN EL ACEITE DE HIGADO DE BACALAO

(T)	-1-	-2-	-3-	-4-	-5-	-6-
5 minutos	135,2	131,1	147,6	154,3	153,7	147,2
10 "	141,0	136,3	151,5	156,0	155,6	151,0
20 "	143,9	138,9	152,9	156,8	156,3	152,7
40 "	148,2	142,9	155,0	157,0	156,7	155,4
60 "	149,7	144,4	155,4	157,2	156,8	155,6
180 "	154,2	148,0	155,6	---	---	155,8
360 "	155,4	149,8	---	---	---	---
720 "	155,9	150,9	---	---	---	---
24 horas	155,6	150,8	---	---	---	---

## CUADRO IV

VELOCIDAD DE REACCION DEL INDICE DE IODO EN EL ACEITE DE OLIVAS

(T)	-1-	-2-	-3-	-4-	-5-	-6-
5 minutos	76,2	74,1	78,4	81,4	81,5	78,6
10 "	79,3	76,8	80,6	82,8	83,2	80,8
20 "	80,0	77,6	81,6	83,8	83,6	81,8
40 "	81,4	79,2	83,6	84,0	83,8	83,4
60 "	82,0	79,6				
180 "	83,2	80,8				
360 "	83,6	81,4				
720 "	83,6	81,3				
24 horas	83,6	81,2				

De estos ensayos sobre la alterabilidad de las disoluciones y sobre su velocidad de reacción, se concluye: que el procedimiento de Hübl es el que presenta mayores inconvenientes, aun cuando, como es el primitivo, tiene todavía mucha aceptación y se le considera como el único método oficial en varios países (13); que tampoco son buenas las disoluciones de Waller y de Ephraim, ya que la primera actúa con mucha lentitud, y la segunda se altera con rapidez; y que, por lo tanto, la disolución de mono-

cloruro de iodo en alcohol absoluto se facilita resolviendo directamente 16,25 grs. de monoclóruo de iodo en ácido acético de 99 por 100. La disolución de monoclóruo de iodo en alcohol absoluto no es tan fija en la graduación como la de Wijs y la de Hanus; pero en cambio, tiene la ventaja de no ser tan desagradable como las disoluciones acéticas al absorber por las pipetas.

También determinamos, por último, el índice de iodo de varios aceites por cada uno de los procedimientos estudiados; pues

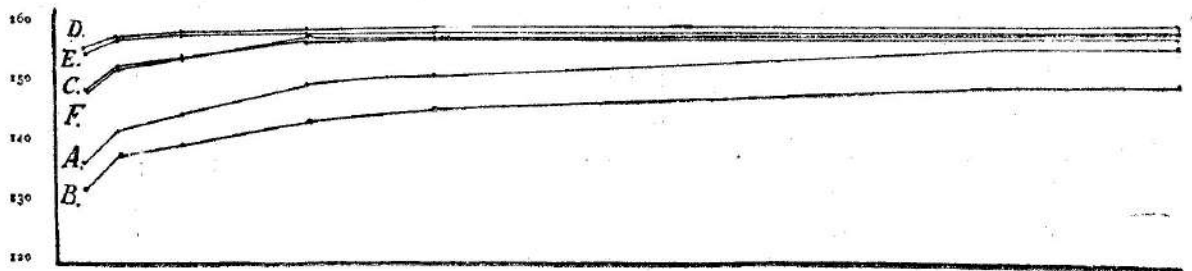


Fig. 3.  
A. Disolución de Hübl.—B. Disolución de Waller.—C. Disolución de Ephraim.—D. Disolución de Wijs.—E. Disolución de Hanus.  
F. Disolución de monoclóruo de iodo en alcohol absoluto.

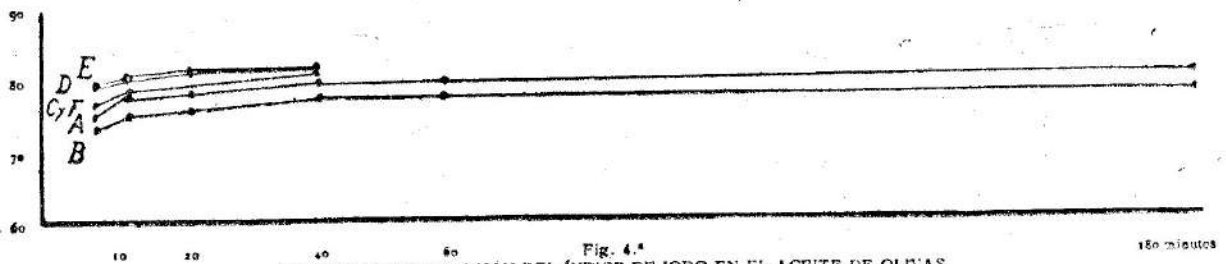


Fig. 4.  
A. Disolución de Hübl.—B. Disolución de Waller.—C. Disolución de Ephraim.—D. Disolución de Wijs.—E. Disolución de Hanus.  
F. Disolución de monoclóruo de iodo en alcohol absoluto.

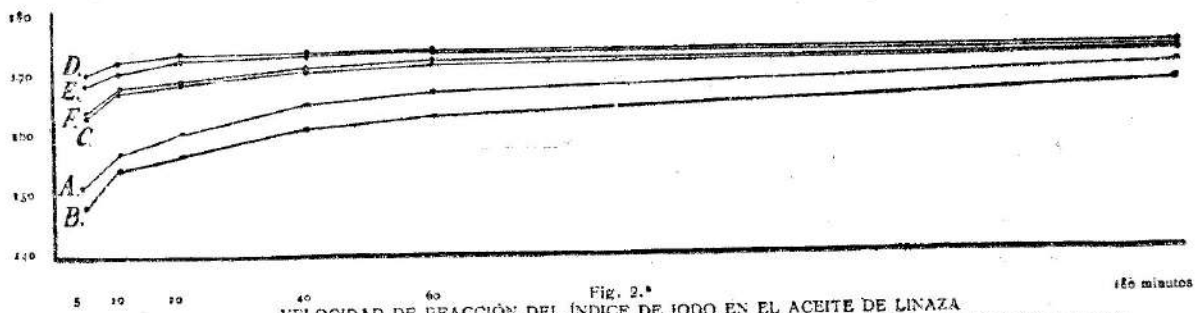


Fig. 2.  
A. Disolución de Hübl.—B. Disolución de Waller.—C. Disolución de Ephraim.—D. Disolución de Wijs.—E. Disolución de Hanus.  
F. Disolución de monoclóruo de iodo en alcohol absoluto.

cloruro de iodo en alcohol absoluto y los reactivos de Wijs y de Hanus son los más recomendables. El método de Wijs se emplea generalmente en los análisis industria-

aun cuando algunos autores, como Kreis, (14), Hunt (15), Tolman y Munson (16) y Auguet (17), han relacionado los índices de iodo que para un mismo aceite se obtienen



con reactivos distintos, no concuerdan estos trabajos por completos entre sí, ni se refieren a todos los métodos que venimos comparando.

Los mismos números que hemos obtenido van anotados en el siguiente cuadro V. De su conjunto se deduce que para los aceites que tienen el índice menor que 100, los números que suministran todas las disoluciones son casi iguales, a excepción de los correspondientes a la de Waller, que generalmente son inferiores a aquéllos en dos unidades y aun en más para los aceites de índice más elevado. Para los aceites de índice más elevado que 100, con la disolución de Wijs se obtienen números mayores en una o dos unidades que con la de Hübl; los que suministra la de Hanus están com-

prendidos entre los que dan la de Wijs y la de Hübl.

Como datos complementarios de las condiciones en que realizamos estos últimos ensayos, consignaremos que las determinaciones las efectuamos siempre a una temperatura comprendida entre 22 y 25 grados; que la disolución de Hübl se preparó con veinticuatro horas de anticipación al momento de usarla; que la dejamos reaccionar con cada aceite 24 horas, haciendo un ensayo en blanco al principio y otro al final del experimento para aceptar en el cálculo el término medio de ambos; que la disolución de Waller actuó 24 horas; y que las restantes disoluciones reaccionaron sobre los mismos treinta minutos.

### CUADRO V

#### Indices de iodo

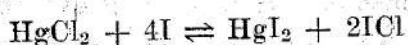
Sustancia	D. de Hübl	D. de Waller	D. de Ephraim	D. de Wijs	D. de Hanus
Aceite de linaza	171,4	168,2	171,4	173,0	172,6
" " cáñamo	145,0	141,0	145,2	146,7	145,6
" " nueces	142,1	137,7	142,5	143,8	142,7
" " adormideras	137,1	134,0	137,7	138,4	137,9
" " algodón	108,6	105,8	108,8	109,9	108,8
" " sésamo	110,8	104,7	111,2	111,8	111,0
" " cacahuet	100,2	98,4	100,0	100,8	100,9
" " olivas	83,6	81,4	83,5	84,0	83,8
" " almendras	98,1	95,8	98,3	98,9	98,6
" " ricino	84,8	83,7	85,0	85,0	85,2
" " hígado de bacalao	155,8	150,9	155,6	157,2	156,7
" " foca	129,0	127,0	129,4	130,6	129,6
" " ballena	118,1	117,0	118,3	120,3	119,7

Los números obtenidos con la disolución del monoclóruo de iodo en alcohol absoluto no van anotados por ser idénticos a los que suministró la disolución de Ephraim. Estos aceites nos fueron proporcionados por los señores Bender y Hebein, de Múnich, en su mayor parte, y unos pocos por el señor Noquera de Valencia.

#### III. — Alteración en la graduación de los reactivos.

En este capítulo nos ocuparemos de las consideraciones teóricas a que se llega para explicar el descenso en la graduación que por la acción del tiempo sufren los reactivos que venimos estudiando.

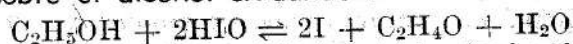
Como Ephraim (18), admite Wijs (19) que en la disolución de Hübl se forma cloruro de iodo conforme a la reacción siguiente:



Considera luego Wijs que el agua que existe en el alcohol de 95 grados actúa sobre el monocloruro de iodo según la ecuación reversible siguiente:



De modo que a cada molécula de ácido hipoiódoso que se forma, corresponde otra de ácido clorhídrico, y ese hipoiódoso actúa sobre el alcohol oxidándolo:



Luego la alterabilidad de la disolución de Hübl será debida a los cambios que tienen lugar en su composición al originarse la oxidación del alcohol. (20)

En estas condiciones, el iodo que queda libre en la última ecuación reaccionará nuevamente con más cloruro mercúrico, para formar una nueva cantidad de ioduro mercúrico y de monocloruro de iodo. Pero ahora, la mayor parte de este monocloruro de iodo no se descompondrá, pues la presencia del ácido clorhídrico impedirá que se forme ácido hipoiódoso, ya que, según la ley de las masas, a medida que aumente el ácido clorhídrico, disminuirá el ácido hipoiódoso, y al mismo tiempo, la oxidación del alcohol se hará cada vez más lenta.

Así se observa en el cuadro 1 y mejor aún en la fig. 1, que la alteración más rápida de la disolución de Hübl se produce durante los primeros días, y aún cuando sigue su graduación disminuyendo, se hace el descenso más lento a medida que la disolución se va envejeciendo. Todo el iodo libre se irá transformando en ioduro mercúrico, pues en la disolución de Hübl hay exceso de cloruro mercúrico para que eso suceda; así es que con el tiempo se hacen las disoluciones casi del todo fijas, pero en la práctica no se pueden usar por disminuir mucho la cantidad de halógeno libre.

La alterabilidad de la disolución de Eph-

raim se explica de una manera idéntica, ya que en ésta también el cloruro de iodo reaccionará con el agua del alcohol de 95 grados; en cambio, la disolución preparada con el alcohol absoluto conserva su graduación con mucha más fijeza. Las disoluciones de Wijs y de Hanus también son fijas por no poder sufrir oxidación.

Waller (21) opina que la alteración en el grado de concentración de la disolución de Hübl se debe a que al reaccionar el iodo con el cloruro mercúrico se produce cloro naciente, que al actuar sobre el agua contenida en aquella se forma ácido clorhídrico y queda oxígeno libre, que oxida al alcohol. De aquí el que Waller añada a la disolución ácido clorhídrico para que con su presencia contrarreste de antemano la acción del agua. Pero Waller no aduce datos en favor de esta hipótesis, que, además, tienen pocos visos de verosímiles, pues, aun cuando la disolución de Waller sea más estable por la presencia del ácido clorhídrico, esto se explica fácilmente por impedir este ácido la formación de ácido hipoiódoso y, por lo tanto, la oxidación del alcohol. Por lo tanto, la teoría más lógica y la más aceptable para explicarse la alteración de las disoluciones es la de Wijs. Además, este autor apoya su opinión en la experimentación, pues ha comprobado que el alcohol se oxida si reacciona con ácido hipoiódoso, y también ha determinado en las disoluciones viejas de Hübl la presencia del aldehído y aun del ácido acético, lo que confirma la existencia de una oxidación.

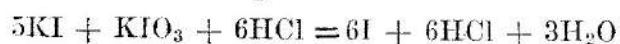
#### IV. — Reacciones con los componentes no saturados de las grasas.

Siguiendo el plan propuesto, nos ocuparemos ahora de las teorías que existen para explicar los fenómenos químicos que se originan en la determinación del índice de iodo de las grasas, pues no hay una opinión única para interpretar la marcha de esta reacción.

La mayoría de los autores aceptan que al efectuar aquella determinación, los componentes no saturados de las grasas adicionales radicales a los átomos de carbono que están unidos por dobles ligaduras, destruyéndose éstas y transformándose en sencillas; pero hay otros que, además de esta adición, admiten que aquellos actúen también sustituyendo a átomos de hidrógeno de la cadena.

Los representantes más caracterizados de esta última teoría son Schweitzer y Lungwitz (22), que afirman que en la determinación del índice de iodo, no sólo hay adición de iodo, con separación del doble enlace, sino también sustituciones del hidrógeno por tal elemento. El hidrógeno que queda entonces libre se une con iodo para formar ácido iodhídrico; así razonan estos autores, y, además, dicen que en el caso de que haya fenómeno de sustitución, aumentará la acidez de la disolución iodo-mercúrico de Hübl y al evaluar ese aumento de acidez se podrá conocer la cantidad de iodo que actuó sustituyendo.

Para efectuar esta evaluación preparan una disolución de 100 gr. de ioduro potásico y de 28,5 de iodato potásico en un litro de agua; de tener la disolución reacción alcalina, le adicionan unas gotas de ácido clorhídrico y luego la cantidad de hiposulfito sódico necesaria para que desaparezca el iodo que pudo separarse; esta disolución reacciona con un ácido mineral como indica la ecuación siguiente:



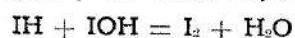
Así es que el iodo separado es equivalente a la cantidad de ácido presente en la reacción.

Preparada esta disolución, determinan con ella: primero, la acidez de la disolución de Hübl del modo siguiente: valoran su graduación, y una vez conocida, le añaden 5 c.c. de la disolución de ioduro y iodato potásico, de la cual el ácido libre que existe en la disolución de Hübl separará iodo, que se evaluará con hiposulfito, y el núme-

ro de centímetros cúbicos gastados de éste permitirá calcular la cantidad de ácido libre. Luego determinan la acidez de la misma disolución, después de haber reaccionado con la grasa, o sea una vez determinado el índice de iodo, y añaden también 5 cc. de la disolución de ioduro y iodato potásico, y el número de centímetros cúbicos de hiposulfito gastados ahora, dará a conocer la acidez total. La diferencia entre los dos valores corresponderá al aumento de acidez, o sea a la cantidad equivalente de iodo que actuó sustituyendo.

Dicen Schweitzer y Lungwitz, partiendo de estas consideraciones, que no puede ser exacto el índice determinando según Hübl, por corresponder al iodo adicionado, y además al que actuó sustituyendo y al que está formando el ácido iodhídrico. Pero añaden que si se resta del índice de Hübl los dos últimos valores, o sea la cantidad de iodo equivalente al doble de lo que aumentó la acidez de la disolución de Hübl, se tendrá un índice que denominan "exacto" y que suponen corresponde solamente al iodo fijado.

Estos razonamientos de Schweitzer y Lungwitz son muy ingeniosos, pero están faltos de datos experimentales; así afirman a priori que se forma en la reacción ácido iodhídrico, sin haber determinado su presencia, cuando, de producirse este ácido, reaccionaría inmediatamente con el monoclorigenuro de iodo y el ácido hipoiódico.



Luego el único ácido que puede encontrarse presente en el líquido es el ácido clorhídrico.

Wijs (23) comprobó experimentalmente que el aumento en acidez del líquido al reaccionar el reactivo iodo-mercúrico con la grasa, es independiente de la cantidad de cuerpo halógeno que pueda contener, y además, que aquella acidez disminuye al aumentar la del reactivo; son éstos, hechos que no tienen explicación fácil, de existir una sus-

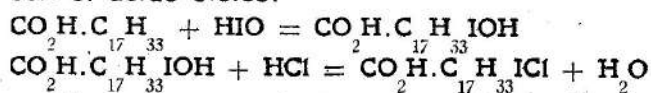
titución, como afirman aquellos autores.

Entre los que admiten que sólo hay adición, tampoco existe conformidad; así Lieberman (24) supone que el radical monovalente que se fija es el cloro; Waller (25) acepta que no sólo hay adición de cloro, sino también de iodo y oxígeno; Wijs (26) afirma que es el ácido hipoiódoso el que se adiciona, y Hübl, Ephraim y otros muchos autores dicen que las grasas absorben cloro e iodo.

Lieberman basa su suposición únicamente en que el iodo actúa muy lentamente sobre las grasas, y que el cloro reacciona, por el contrario, con gran energía.

Waller, opina que en el reactivo de Hübl se produce cloro naciente, que al reaccionar con el agua y el alcohol da lugar a la formación de ácido clorhídrico y deja oxígeno libre, que es adicionado por las grasas, lo mismo que el cloro y que el iodo. Recomienda también este autor el determinar un índice "verdadero", calculado restando de la cantidad total de iodo absorbida una cantidad de este elemento equivalente a la del ácido clorhídrico que existe libre. Este índice no tiene interés práctico alguno, y las suposiciones de Waller no están fundamentadas.

Wijs, como se dijo más arriba, afirma que los ácidos grasos no saturados y sus glicéridos, que constituyen las sustancias grasas, adicionan, con separación de los enlaces dobles, ácido hipoiódoso; pero como para cada molécula de ácido hipoiódoso fijada debía de quedar libre una de ácido clorhídrico, y esto no sucede en la práctica, supone este autor que, una vez formado el producto de adición, reacciona con el ácido clorhídrico y queda el cuerpo como si sólo se hubiese fijado cloro e iodo. Las ecuaciones siguientes explican, según esta teoría, las reacciones que tendrían lugar con el ácido oleico:



En su razonamiento, sigue Wijs afir-

mando que el agua que queda libre reaccionará sobre el cuerpo formado, restableciéndose en parte el doble enlace y quedando ácido clorhídrico libre, al que considera debido el aumento de acidez de la reacción de la disolución de Hübl.

Basa estas ideas Wijs en que, habiendo preparado una disolución de ácido hipoiódoso (agitando una disolución alcohólica de iodo con óxido de mercurio) obtuvo con ella índices de iodo iguales a los que le suministraba la de Hübl. Lo que le dió pie para admitir que el ácido hipoiódoso era el absorbido por la grasa. Además, dice que, siendo la concentración de la disolución de Waller mucho mayor que la de Hübl, actúan tan lentamente la una como la otra, cuando debía la primera reaccionar mucho más rápidamente si fuese monocloruro de iodo el cuerpo adicionado; pero como afirma que es el ácido hipoiódoso, que se encuentra sólo en pequeña cantidad en la disolución de Waller, considera lógico que la reacción vaya lentamente.

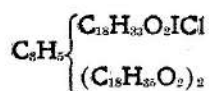
Estos argumentos no bastan para aceptar la teoría de Wijs. Así, los índices determinados con su disolución alcohólica de ácido hipoiódoso, sólo demuestran que este ácido puede ser absorbido por las grasas, pero no que sea el único cuerpo que reacciona en la disolución de Hübl con estas sustancias. Wijs no consiguió que los productos que obtenía en esas reacciones se transformasen por la acción del ácido clorhídrico en productos cloroiódados, y tampoco pudo comprobar que se volviese a formar el doble enlace. También Ingle (27) tiene que objetar a Wijs; pues dice que la reacción entre el ácido clorhídrico y el componente de la grasa que fijó el ácido hipoiódoso no puede ser total, por ser una reacción reversible. Interés práctico no tiene ninguno la disolución de ácido hipoiódoso en alcohol, pues se altera muy rápidamente. La lentitud como reacciona la disolución de Waller tiene buena explicación si se supone al monocloruro de iodo unido al ácido

clorhídrico, formando  $\text{IOL.CIH}$ ; cuerpo que aisló Schützenberger, y al tener que descomponerse antes de ser absorbido, la disolución de Waller tendrá que reaccionar lentamente. (28)

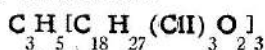
Más lógicamente aceptable es la opinión de los que afirman que los componentes no saturados de las grasas adicionan cloro e iodo. Marshall (29) determinó el índice de iodo de varias sustancias grasas con una disolución de cloruro de iodo en tetracloruro de carbono, y obtuvo números que concordaban con los que les suministraba el método de Wijs; sin encontrar en el líquido indicio alguno de ácido, lo que parece demostrar que no había sustitución y sí sólo absorción de elementos halógenos.

Además, haciendo reaccionar la disolución de Hübl con diversas grasas, se han podido aislar varios productos cloroiodados.

Así, Enriques y Hühne (30) obtuvieron el producto de adición cloroiodado de la oleodiestearina, glicérido con radicales ácido distintos que constituyen el principal componente de la grasa de Mkní de la semilla del árbol del sebo del África Oriental, Stearodentró Stuhlmanni, Eng.; aislaron este producto en forma de un precipitado blanquecino, de aspecto cristalino, al mezclar una disolución clorofórmica de la grasa de Mkani con la disolución iodomercúrica de Hübl. El precipitado separado lo purificaron por sucesivas recristalizaciones en una mezcla de alcohol y éter. El análisis elemental les dió la fórmula:



Heiduschka y Rheinberger (31) obtuvieron también, por un procedimiento idéntico, del aceite de linaza el glicérido triclorotriiodado del ácido linolénico:



del ácido linolénico su producto de adición cloroiodado:  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{(CII)}\text{O}_2$  y de la mezcla de los ácidos que forman el aceite

de hígado de bacalao el ácido terapico tetraclorotetraiodado:  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{(CII)}_4$ . Partiendo de este aceite nos ha sido posible obtener el glicérido tetraclorotetraiodado del ácido terapico:  $\text{C}_3\text{H}_5[\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{(CII)}_4]_3$ ; más adelante nos ocuparemos del estudio detallado de este cuerpo.

No cabe duda, pues, que el cloro e iodo se adicionan a las grasas, y que al menos en los casos arriba anotados no hubo sustitución alguna. Así es que de todas las teorías, la más aceptable es la que considera que los componentes no saturados de las grasas adicionan aquellos cuerpos. Aun cuando el hecho de no haberse aislado otra clase de productos no sea suficiente para afirmar que el cloro y el iodo son los únicos cuerpos que puedan fijar las grasas; pues en las disoluciones de Hübl y de Ephraim existe ácido hipídioso, y Wijs ha demostrado que puede ser adicionado. En cambio, en las otras disoluciones, casi solamente el cloro y el iodo se adicionarán, y en la de Marshall serán los únicos que estarán en condiciones de poder fijarse. Para los efectos del cálculo del índice de iodo, se considera que sólo se adicionó iodo.

La acidez se explicaría en el caso de las disoluciones de Hübl y de Ephraim por el ácido clorhídrico que queda libre al oxidar el ácido hipiodoso al alcohol, y al aumento de acidez, una vez determinado el índice de iodo, por la cantidad del mismo ácido clorhídrico que queda ahora libre al fijarse el ácido hipiodoso en mayor o menor proporción a las grasas.

## V. — Estudio del glicérido tetraclorotetraiodado del ácido terapico.

Uno de los componentes del aceite de hígado de bacalao es el ácido terapico, que se encuentra al estado de glicérido. Se le considera miembro de la serie  $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$  con cuatro enlaces dobles, y aun cuando no se ha podido aislar puro todavía, se conocen varios de sus productos halogenados de adición.

Heyerdahl (32) supone que los efectos terapéuticos del aceite de hígado de bacalao son debidos a este ácido, y de ahí el que le denomine ácido terapico. El fué el primero que obtuvo su derivado octobromado:  $C_{17}H_{26}Br_8O_2$ , en cantidad equivalente en el aceite a un 20 por 100 de ácido terapico. Heiduschka y Rheinberger (33) asilaron el derivado tetraclortetraiodado  $C_{17}H_{26}O_2(CI)_4$ , el clorobromado  $C_{17}H_{26}O_2(CIBr)_4$  y trataron también de obtener el glicérido cloroiodado; pero al reaccionar el aceite de hígado de bacalao con la disolución de Hübl, se les separó un producto de aspecto negruzco que no pudieron purificar, y los resultados obtenidos en el análisis orgánico elemental no concordaban con la fórmula empírica del producto, lo que se atribuyó a que debía estar mezclado con otro cuerpo del que no conseguían separarlo.

No ha sido ahora posible obtener el cuerpo puro; partimos para su obtención de un aceite de hígado de bacalao purísimo que nos suministró la casa Bender y Hobein, cuyas constantes eran las siguientes:

Índice de refracción (a 25°) . . . . .	1,472
" de saponificación . . . . .	194,60
" de iodo . . . . .	147,60
" de Reicher-Meissl . . . . .	0,74
" de Polenske . . . . .	0,85

Para su obtención disolvimos en un matraz de Erlenmeyer de 1.000 cc., con tapón de vidrio, 10 gr. de aceite de hígado de bacalao en 250 cc. de cloroformo, y a esta disolución añadimos 800 cc. del reactivo iodo-mercúrico de Hübl preparado con 24 horas de anticipación. Agitamos fuertemen-

te varias veces la mezcla límpida, y por fin la dejamos en reposo, fuera de la acción de la luz, a 22 grados durante seis días. Poco a poco se fué depositando en el fondo del matraz un precipitado blanco amarillento. Al cabo de seis días recogimos el precipitado sobre un filtro y lo lavamos varias veces con alcohol; luego disolvimos en cloroformo, y de esta disolución clorofórmica lo separamos nuevamente con alcohol. Repetimos esta operación varias veces. Por último, volvimos a disolver el precipitado en cloroformo y le añadimos a la disolución una mezcla de volúmenes iguales de alcohol y éter, hasta ligero enturbamiento. Dejamos el líquido en reposo en la nevera, y lentamente se precipitaron unas escamas blanquecinas de aspecto blanco cristalino.

Estas escamas cristalinas eran insolubles en el agua, solubles en el cloroformo y en el nitrobenzono, muy poco solubles en el éter, y aun menos en el alcohol y en el ácido acético. Al calentarlas se transforman, aproximadamente, a la temperatura de 150 grados, con desprendimiento de vapores de iodo, en una masa parda.

El análisis elemental nos dió números concordantes con la fórmula empírica del glicérido tetraclortetraiodado del ácido terapico. El cloro y el iodo los determinamos por análisis indirecto, o sea hallado primeramente, por el método de Carius, la cantidad total de sales argénticas correspondientes a ambos elementos, y transformando luego el ioduro argéntico en cloruro argéntico al calentar aquellas sales en una corriente de cloro.

#### Análisis elemental:

0,1342 gr. de substancia producen . . . . .	}	0,1170 gr. de anhídrido carbónico.
		0,0340 gr. de agua.
0,2050 gr. de substancia dan . . . . .	}	0,3350 gr. de sales argénticas, que se transforman en
		0,2539 gr. de cloruro argéntico.

### Hallado

C .....	23,63
H .....	2,83
I .....	54,78
Cl .....	15,12

Calculado para  $C_3H_5I_{17}O_{23}(Cl)_{43}$  1%

23,41
2,65
55,06
15,37

Luego el análisis elemental confirma la fórmula empírica.

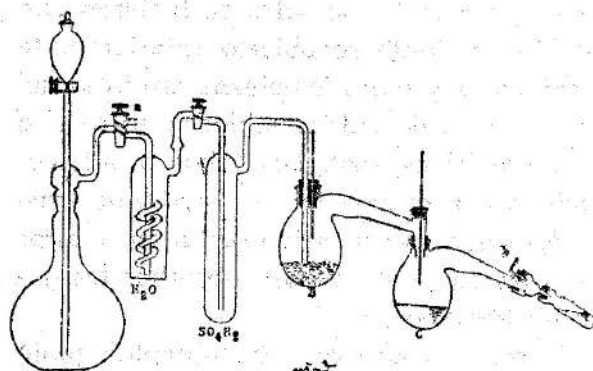
También se obtiene este cuerpo empleando la disolución de Wijs en vez de la de Hübl, y la separación del precipitado tiene lugar mucho más rápidamente.

Hay que conservarlo al abrigo de la luz, pues su acción le descompone paulatinamente, transformándose en una masa parda.

### VI. — Obtención del monocloruro de iodo: ICl.

En el curso de estas investigaciones hemos tenido que utilizar bastante monocloruro de iodo. Primero operamos con un producto de procedencia Kahlbaum, pero las circunstancias de la guerra nos han obligado a obtener este cuerpo en el laboratorio. Consultados los tratados extensos de química inorgánica que tuvimos a nuestro alcance (34), optamos por seguir en su obtención el procedimiento de Bornemann, que es el más recomendable, y que se funda en hacer reaccionar el cloro seco sobre el iodo hasta que se forman cristales de tricloruro de iodo. Pero en la práctica hemos observado que esos cristales no sirven bien para averiguar el final de la operación, pues se forman ya algunos a los pocos minutos de comenzada la reacción, y si se espera a que se depositen en alguna cantidad, al destilar

el monocloruro de iodo se descomponen en cloro y monocloruro de iodo, resultando el producto que se recoge con exceso de cloro.



Mejores resultados nos ha dado el operar con exceso de iodo, al que se le dirige una corriente de cloro seco hasta que se liquida por completo; luego se destila en seguida el líquido rojo que pasa hasta los 102 grados, y se repite la operación tantas veces sea necesaria hasta que no quede más iodo. El total del líquido destilado se rectifica luego y se recoge el que pasa entre 100 grados y 102° en tubos que cierran a la lámpara inmediatamente que están llenos. El producto hay que conservarlo al abrigo de la luz.

La operación se realizó con el aparato indicado en la figura, cuya disposición evitaba toda molestia del cloro y permitía interrumpir la obtención a voluntad.

El cloro era preparado en el matraz A por el método conocido de Scheele, acción del ácido clorhídrico sobre el bióxido de manganeso. La corriente podía regularse fácilmente calentando con más o menos suavidad. El gas se lavaba con agua; luego con ácido sulfúrico concentrado, y, ya seco, pasaba a la retorta tubulada B. Este recipiente contenía el iodo, y el tubo de conducción del cloro tocaba sólo en su superficie; al reaccionar el cloro sobre el iodo, elevaba paulatinamente la temperatura de éste hasta 100 grados. La retorta estaba adosada por su alargadera a otra C, en la que se

rectificaba el monoclóruo de iodo formado, y se encontraba dispuesta para recibir los tubos que habían de contener el producto.

Ambas retortas llevan termómetro; los cierres para el termómetro se hicieron con papel de amianto recubierto exteriormente de colofonia, y todas las piezas restantes del aparato eran de vidrio, soldadas entre sí o enlazadas al esmeril. Los tubos a y b comunican con el exterior por medio de frascos desecadores con ácido sulfúrico, y otros lavadores con potasa para absorber los gases desprendidos.

El monoclóruo de iodo obtenido tenía todos los caracteres del producto puro.

### RESUMEN

1) De los ensayos sobre la alterabilidad de las disoluciones y sobre su velocidad de reacción, se concluye: que el procedimiento de Hübl es el menos recomendable; que también son malos los de Waller y Ephraim; siendo, por lo tanto la disolución de monoclóruo de iodo en alcohol absoluto, y los reactivos de Wijs y de Hanus, los que actúan con más rapidez y se alteran menos por la acción del tiempo.

2) Relacionando los índices de iodo que para un mismo aceite se obtienen con los distintos procedimientos estudiados, se deduce: que los números que suministran todos los reactivos son casi idénticos, con excepción de los correspondientes al de Waller; que generalmente son menores que aquéllos en dos unidades para los aceites que tienen el índice de iodo inferior a 100. Para los de índice más elevado, el reactivo de Waller da aún números más bajos; la disolución de Wijs los suministra mayores en una o dos unidades que la Hübl, y los que se obtienen con la de Hanus están comprendidos entre los de estos dos.

3) La teoría más lógica para explicar la alterabilidad de la disolución de Hübl

es la de Wijs, que la considera debida a los cambios que tienen lugar en su composición al originarse la oxidación del alcohol. La alterabilidad de la disolución de Ephraim se explica de manera idéntica.

4) Del estudio de las opiniones existentes para explicar las reacciones que se originan al determinar el índice de iodo de las grasas, la que tiene más fundamento es la de los autores que afirman que los componentes no saturados de las grasas adicionan cloro y iodo a los átomos de carbono que están unidos por doble enlace, destruyéndose éste y transformándose en enlace sencillo.

5) Se ha aislado del aceite de Hígado de bacalao el glicérido tetraclortetraiodado del ácido terápico, y el análisis elemental orgánico confirmó la fórmula empírica.

6) Se obtuvo el monoclóruo de iodo modificando el procedimiento de Bornemann y se dió una disposición especial al aparato que evitaba toda molestia de cloro y que permitía interrumpir la operación en cualquier momento.

Madrid, 10 de octubre de 1915.

### BIBLIOGRAFÍA

- (1) José R. Carracido: Tratado de Química Biológica. pág. 344.
- (2) Chemisch. Pharmaceut. Zentralblatt, vol. 25, págs. 321, 403, 499.
- (3) Benedikt-Ulzer: Anal. d. Fett. u. Wachsarten, pág. 152 (1908).
- (4) Dinglers: Polyt. Journl. 253-281.
- (5) Entwuerfe zu Festsetzungen ueber Lebensmittel. Kaiserl. Gesundheitsamt., vol. 2 Speisefette u. Speiseoele (1912).
- (6) J. Casares: Análisis Químico, vol. 2, pág. 443. Holde: Untersuchung der Fette (1913) Lewkowitzch: Chemical Technology of oils, Fats-Waxes (1909).
- (7) Chem. Ztg. (1895) vol. 19 pág. 1786.
- (8) Zeit. f. Angew. Chem. (1895) pág. 254.
- (9) Berichte d. deutsch. chem. Ges. (1898) pág. 750.



- (10) Esta proporción viene calculada mal en todos los libros que hemos consultado. Debe prepararse disolviendo 7gr78 de tricoloruro de iodo y 8gr45 de iodo en un litro de ácido acético.
- (11) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs. u. Genussmittel (1901) 913.
- (12) Benedikt, Ulzer: Obr. cit., pág. 158.
- (13) Entwuerfe zu festsetzung ueber Lebensmittel (Alemania). Schweizerische Lebensmittebuch (Suiza). Méthodes Officielles pour l'Analyse des Denrées Alimentaires (Francia) Official and Provisional Methads of Analysis (Estados Unidos).
- (14) Schweiz: Wochenschrift, pág. 215 (1901).
- (15) J. Soc. Chem. Indust. vol. 21, pág. 454 (1902).
- (16) J. Am. Chem. Soc. vol. 25, pág. 244 (1903); vol. 26, pág. 826 (1904).
- (17) Ann. Des. Falsifications, vol. 5, pág. 475 (1912).
- (18) Loc. cit. (8)
- (19) Loc. cit.; Zeit. f. Angew. Chem. pág. 291 (1898)
- (20) Van Leent: Zeit. Anal. Chem. vol. 43, pág. 661 (1904).
- (21) Loc. cit.
- (22) Zeit. f. Angew. Chem. pág. 245 (1895).
- (23) Zeit. f. Angew. Chem. pág. 277 (1898).
- (24) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. vol. 24, pág. 4117.
- (25) Loc. cit.
- (26) Loc. cit.
- (27) Jour. of the Soc. of Chem. Industry, pág. 587 (1902).
- (28) Van Leent: Loc. cit.
- (29) Journ. of the Soc. of Chem. Industry. pág. 213 (1900).
- (30) Chem. Rev. ub. d. Fett. u. Harz. Ind. pág. 45 (1899).
- (31) Ueber Ungesaettigte Fettsaeuren, págs. 40, 41, 45 (1911) y Pharm. Zentralhalle (1911) 52, pág. 837.
- (32) Chem. Ztg. 685 (1893).
- (33) Loc. cit.
- (34) Abbeg u. Auerbach, Anorganische Chemie IV, 2456; Moissan, Chemie Minerale 1, 183. Gmelin, Kraut Handbuch der Anorganischen Chemie 1, 2, 394.