

75/B

Tomo XLII

N.º 1 y 2

1939

# ANALES

DE LA

## ASOCIACIÓN DE QUÍMICA Y FARMACIA

DEL

## URUGUAY

(REVISTA)



Dirección y Administración :

CALLE EJIDO, 1589

MONTEVIDEO (Uruguay)

Imprenta Artística de Dornaleche Hnos.

Calle Cerro Largo, 783

1940

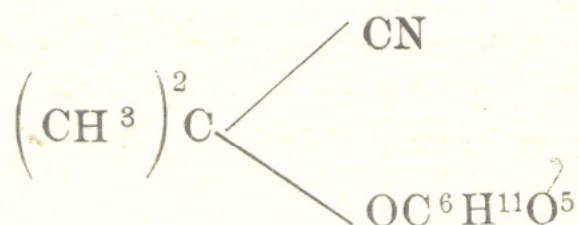


# Dosificación del ácido cianhídrico en las semillas de lino

Por el Dr. JUAN F. SAREDO

QUÍMICO FARMACÉUTICO

*Introducción.* — No habiéndose realizado en nuestro país esas determinaciones me pareció interesante realizarlas como complemento de mi estudio sobre la determinación colorimétrica de este compuesto. Las semillas de lino contienen un glucósido descubierto en 1891 por Jorissen y Hans bajo el nombre de linamarina. Ha sido cronológicamente el segundo glucósido descubierto, pues la amigdalina lo fué en 1830. La linamarina, bajo el nombre de fasiolunatina ha sido igualmente identificado como el glucósido de los porotos de Java. Su constitución es sencilla, se puede considerar como el glucósido de la acetona cianhidrina por la acción de los



ácidos o por lechadas de lino machacado se hidroliza originando: ácido cianhídrico, acetona y glucosa. La emulsina no es capaz de hidrolizarlo. Según Herissey, (Bull. de la Soc. Chim. de France. Tomo 33, pág. 359.) E. Fischer y G. Anger han obtenido sintéticamente la linamarina.

Con el fin de conseguir lino de procedencia segura y bien clasificado me dirigí al Instituto Fitotécnico de La Estanzuela donde se me facilitó muestras de las principales variedades que son: 30.33 (Repetible) 8c; 1, 12c.12, Ar. y 117. Quiero destacar la colaboración entusiasta que me fué prestada por dicho Instituto, muy especialmente por el Ingeniero Agrónomo J. G. Dellazoppa, a cuyo cargo está la Sección Lino.

Como método de dosificación seguí en un principio, la



técnica de Kohn Abrest descripta en su "Chimie Toxicologique", pág. 324, T. I, aunque está aplicada a los porotos de Java dada la identidad del glucósido con justo criterio en la página 333 dice que se pueden hacer la misma investigación y dosificación en las semillas y tortas de lino. Guillard también se ocupó en la determinación del HCN en los porotos de Java. C. Rendu, pág. 549, año 1906. La técnica difiere poco. Maceración 24 horas a 30°. Destila en presencia de un poco de ácido sulfúrico y valora con nitrato de plata.

Las primeras determinaciones efectuadas sobre una misma variedad me dieron resultados bastante irregulares pudiendo identificar dos causas sencillas. No describo la técnica de Kohn Abrest por estar su obra muy vulgarizada; como se sabe destila primero el HCN puesto en libertad por la maceración acuosa, lo llamaré primario; luego destila con un exceso de HCl que descompone el glucósido no hidrolizado, lo llamaré secundario; pude observar que si el machacado del lino se efectuaba en forma defectuosa por un lado, y otra experiencia se hace en forma intensa, la cantidad de HCN primaria es superior en este último caso; pero las cantidades del HCN secundario son inferiores. Por otra parte, las cantidades totales no se compensan, el machacado defectuoso no da el rendimiento total, es imprescindible machacar el lino cuidadosamente en un mortero de acero pisándolo por pequeñas porciones hasta deshacerlo por completo. La otra causa es la forma de efectuar la segunda destilación, si se hace rápidamente se obtiene un rendimiento inferior al obtenido por una destilación lenta; es que la acción del HCl es lenta y gradual sobre el glucósido.

La dosificación iodométrica de los destilados en la forma indicada por Kohn Abrest, merece algunas observaciones: en primer término, hace la determinación en medio carbónico por neutralización en exceso y en presencia de un papel de tornasol con agua carbónica, método poco sensible y que fácilmente obliga a emplear una cantidad excesiva de ácido carbónico y por lo tanto nos desvía de las condiciones óptimas de reacción. Me parece mejor neutralizar en presencia de un indicador soluble, fenolftaleína o timolftaleína, además, operar en medio bicarbonatado y aconsejar la dilución de los destilados y empleo del engrudo de almidón como indicador. Especialmente, para el



segundo destilado que aparece generalmente coloreado en amarillo.

Existe una complicación que no debe silenciarse, en el destilado existen sustancias capaces de actuar sobre el iodo y probablemente también sobre el ioduro de cianógeno; pues una vez producido el viraje, al cabo de un tiempo variable desaparece la coloración y hay que agregar más iodo; al cabo de un tiempo se repite nuevamente el fenómeno; se impone realizar un control del método iodométrico que en mi trabajo ha sido realizado mediante la dosificación simultánea por colorimetría.

La toma de ensayo me pareció conveniente reducirla a 25 gramos pues se debe efectuar un machacado minucioso y además con 50 gramos se obtienen líquidos muy espesos que aun destilando con HCl, producen mucha espuma y al menor descuido invade el refrigerador. Con respecto a las condiciones de hidrolisis, para Kohn Abrest es indiferente efectuarla por maceración durante cuatro horas a la temperatura de 37' a 40°; o sino 24 horas a la temperatura ordinaria; este es el punto más delicado; veremos más adelante la importancia que tiene este detalle. Por comodidad las primeras experiencias las hice por la técnica de 24 horas.

*Técnica general y métodos de dosificación.* Machacado cuidadosamente el grano se pesa 25 grs. Se colocan en un matraz de Erlemeyer de 1 1/2 a 2 litros de capacidad, se agregan 500 c.c. de agua el matraz se tapa con un tapón con dos tubuladuras, una larga que puede servir para hacer pasar corrientes de aire y agregar los ácidos, y otra corta que comunica con un refrigerante de Liebig, largo unos 50 cm., el que por un tubo acodado va a terminar en un matraz aforado de 100 c.c. donde se ponen cuatro a cinco c.c. de lejía de soda al 1/5 para facilitar la condensación y la retención del HCN.

Se deja hidrolizar en las condiciones que más adelante estableceré; luego se agregan cinco centímetros cúbicos de HCl D. 1, 19 y se destila lentamente, vigilando la operación para evitar que la espuma invada el refrigerante. Se destila 100 c.c. Luego se agregan 50 c.c. de HCl poniendo en la extremidad del refrigerante un matraz aforado con 1 1/2 c.c. de lejía al 1/5 se destila lentamente, regulando la ebullición, de modo que demore dos horas a dos horas y un cuarto para llenar el matraz. Mientras destila se agrega fenoltaleína y se cuida de mantener la alcalinidad durante la destilación; no conviene agregar cantidades excesivas;



de álcali, pues el destilado toma un color amarillo que luego dificulta la dosificación colorimétrica. A pesar de efectuar lentamente la destilación aun quedan trazas de glucósido sin descomponer; se puede hacer una tercera destilación (más adelante veremos que nos es imprescindible) recogiendo unos 70 c.c. en un tiempo de 45 minutos; este destilado se trata de mantener ligeramente alcalino hasta el final, pues ya destilan cantidades apreciables de HCl. El ácido cianhídrico es solamente acusable por la reacción del sulfocianuro.

*Dosificación colorimétrica.* Se opera con dos tomas de ensayo de cada destilado. Para el primero con 5 c.c. y se agrega dos gotas de polisulfuro. Para el segundo y tercer destilado se opera con 10 c.c. agregando 1 gota de polisulfuro; en estos casos debe evitarse una alcalinidad excesiva y un gran exceso de polisulfuro, además se agrega después de neutralizar tres gotas de HCl y se hace hervir dos veces por lo menos, a intervalos de media hora; se dejan en reposo unas veinte y cuatro horas; procediendo así, las coloraciones son limpias, de lo contrario y especialmente con el tercer destilado, se obtienen coloraciones oscuras que hacen fracasar el ensayo colorimétrico.

*Dosificación iodométrica.* Se efectúa sobre el resto de los destilados, se pasan a un matraz de unos 600 c.c., se agregan fenoltaleína, se neutraliza hasta viraje al incoloro con ácido sulfúrico 1|25 y luego se agrega rápidamente unos 2 gramos de bicarbonato de sodio; se diluye con agua a unos 350 c.c. y en presencia del engrudo se valora con iodo 0,1 N, que se deja caer de dos a tres gotas a la vez, agitando rápidamente hasta el viraje al azul neto y persistente, medio minuto.

Operando así, los resultados son bastante concordantes con el método colorimétrico. La dosificación del tercer destilado sólo se hace por colorimetría. Después de muchos análisis y tomando datos medios, he podido establecer que si al dato del segundo destilado se aumenta en un 25 % queda prácticamente compensado el HCN residual con un error, muy inferior al que se comete en esta clase de determinaciones.

*Cuadro general de experiencias.* Los resultados se expresan en mil gramos de HCN por 100 ars. de lino machacado. Los datos parciales de cada destilación serán: en la 1.<sup>a</sup> el del HCN puesto en libertad por hidrólisis acuosa y destilado con 5 c.c. de HCl; donde dice 2.<sup>a</sup> se expresa el HCN proveniente de la descomposición del glucósido no



hidrolizado y en este caso el dato es la suma de la cantidad de HCN de la segunda y tercera destilación; por lo general el dato de la segunda destilación se le agrega un 25 % como compensación; de acuerdo con lo dicho más arriba. En una tercera columna figura el dato total.

Como puede verse hay dos grandes columnas independientes; una para los datos correspondientes a la iodometría y la otra para la colorimetría.

La primera columna indica la variedad del lino, luego el número de la experiencia y por último las condiciones en que han sido realizadas principalmente las condiciones de hidrolisis. Las temperaturas indicadas son las del baño maría con una oscilación de dos grados.

Cuadro General de Experiencias

LINO	N.	CONDICIONES	IODOMETRIA			COLORIMETRIA		
			1.a	2.a	Total	1 a	2.a	Total
30.33 Ep I	1	B. M. 40° 1 hora	12—	3.5	15.5	12.8	3.2	16—
30.33 Ep IV	2	B. M. 40° 1 hora	11.2	3.8	15—	11—	3.8	14.8
12-c-12 Ep I	3	B. M. 40° 1 hora	14.7	3.9	18.6	14.9	4—	18.9
12-c-12 Ep IV	4	B. M. 40° 1 hora	12—	3.1	15.1	12.2	3.8	16—
8 c ÷ 1 Ep I	5	B. M. 40° 1 hora	16—	3.9	18.9	16.2	3.3	19.5
8 c ÷ 1 Ep IV	6	B. M. 40° 1 hora	14—	3.5	17.5	14.2	3.1	17.3
Ar Ep I	7	1 hora temp. labor. (20°)	14—	8.4	22.4	14.2	8—	22.2
Idem	8	24 horas temp. labor. (20°)	14.4	5.4	19.8	14.8	5—	19.8
Idem	9	48 horas temp. labor. (20°)	14.2	4.8	19—	15—	4.4	19.4
Idem	10	1 hora B. M. 40°	19.8	3.4	23.2	20—	4—	24—
Ar Ep IV	11	1 hora B. M. 40°	15.8	2.9	18.7	16—	2.4	18.4
Idem	12	1 hora B. M. 40°	15.6	3—	18.6	15.8	2.8	18.6
Idem	13	(Dest/s/ac) 3 horas B. M. 40°	14.8	3.3	18.1	14.4	3.2	17.6
117 Ep I	14	24 horas temp. laborat.	18.8	4.8	23.6	19.6	4.8	24.4
Idem	15	1 hora B. M. 40°	22.5	5.6	28.1	23.5	5.3	28.8
117 Ep IV	16	1 hora B. M. 40°	17.6	3.4	21—	18.2	3.8	22—
117 Mezcla	17	30' B. M. a 35°	17.3	5.7	23—	17.6	6—	23.6
Idem	18	30' B. M. a 40°	17.8	5.6	23.4	18—	6—	24—
Idem	19	30' B. M. a 45°	17.8	5.8	23.6	18—	6—	24—
Idem	20	30' B. M. a 50°	18.2	5.2	23.4	18.8	5.1	23.9
Idem	21	30' B. M. a 55°	18.6	6—	22.8	17.2	6.5	23.7
Idem	22	1 hora B. M. a 40°	19.2	3.9	23.1	20—	3.7	23.7
Idem	23	1 hora B. M. a 45°	19.4	3.9	23.3	20—	3.8	23.8
Idem	24	3 horas B. M. a 45°	18.7	3.4	22.1	19.2	3.2	22.4



El número de experiencias realizadas es mucho mayor; en el cuadro figuran únicamente un ejemplo de cada una de las principales condiciones, habiendo realizado como mínimo dos experiencias más de cada caso.

Observaciones. Lo que más me ha interesado son las condiciones de hidrolisis. Guñard la hacía 24 horas a 30° y para Kohn Abrest es indiferente 24 horas a la temperatura ordinaria o cuatro horas a la temperatura de 37 a 40°. Basta comparar las experiencias del número 7 al 15 para ver la influencia del factor tiempo y temperatura de hidrolisis; así una hora a la temperatura ordinaria da mayor rendimiento que 24 y 48 horas (esta disminución se podría explicar por la formación de una cianhídrica con la glucosa, que al hidrolizarse produjera sal amoniaca!); una hora solo a B. M. a 40° da más rendimiento que 24 horas a la temperatura ordinaria. Con respecto al factor tiempo al B. M. resulta que si en media hora la cantidad hidrolizada es menor que el rendimiento total, compensa la cantidad originada por el tiempo de una hora; pero si el tiempo se eleva a tres horas (13 y 24) no se anota ningún aumento, al contrario el rendimiento tiende a disminuir. Con respecto a la temperatura véase N.° 17 al 21) se puede afirmar que en límites grandes de 40 a 50° prácticamente no se observan diferencias y aún entre 35 y 55° la diferencia es relativamente poca.

De acuerdo con esas experiencias puedo afirmar que las condiciones óptimas de hidrólisis para una toma de 25 grs. de lino bien machacado desleídos en 500 c.c. de agua sería el de 30' a 1 hora al B. M. a una temperatura que puede oscilar entre 40 y 50°. Es decir, alrededor de 45' a unos 45° de temperatura.

He tratado de ver si efectuando la destilación sin ácido (experiencia N.° 12) se aumentaba el rendimiento de HCN; el resultado fué negativo, con el inconveniente de que la destilación se hace muy penosa, pues la espuma amenaza constantemente invadir el refrigerante, viéndose obligado el operador a pasar rápidas corrientes de aire para romperla; en algunas experiencias observé un ligero aumento en la cantidad de HCN en la primera destilación pero en esos casos la segunda destilación producía menos, habiendo compensaciones.



## Resultados de los análisis

Lino	30.33	Epoca	IV	mgrs.	HCN	por	o/o	14,9
»	»	»	I	»	»	»	»	15,8
»	8 c ÷	»	IV	»	»	»	»	15,5
»	» » »	»	I	»	»	»	»	18,8
»	12 c 12	»	IV	»	»	»	»	17,4
»	» » »	»	I	»	»	»	»	19,7
»	Ar	»	IV	»	»	»	»	18,6
»	»	»	I	»	»	»	»	23,6
»	117	»	IV	»	»	»	»	21,5
»	»	»	I	»	»	»	»	28,4

Estos datos han sido obtenidos por hidrólisis al B. M. a 40° durante 1 hora; no lo hice por la técnica aconsejada en todos sus detalles, pues el estudio sobre temperatura óptima lo hice con posterioridad sobre una mezcla de lino 117 de varias épocas; por otra parte, no existen, como ya hemos visto, variaciones fundamentales.

**Conclusiones.** 1.° A la técnica indicada por Kohn Abrest para la determinación del HCN en los linos, nos conviene hacerle algunas modificaciones; la más importante, es sobre las condiciones de hidrólisis, las que indica el autor no son las más convenientes.

2.° Las condiciones óptimas de hidrólisis son: para 25 gramos de lino perfectamente machacado y con 500 c.c. de agua, 45 minutos al B. M. a una temperatura alrededor de 45° (la temperatura puede oscilar entre 40 y 50°).

3.° Son notables las variaciones del HCN en las distintas variedades del lino en una misma siembra. Así en la siembra del 11 de Mayo de 1934, que corresponde al denominado Epoca I, la variedad 117 resulta la más rica con miligramos 28,5 de HCN por %; luego en orden decreciente vienen la Ar, 12 c 12,8 c ÷ 1 y la 30.33 que sólo contiene 15, mgrs. 8.

4.° Para una misma variedad la época de siembra influye bastante. Los de la época I son más ricos que los de la época IV (siembra del 29 de Agosto de 1934). En este caso las escalas de valores guardan el mismo orden decreciente, es decir: 117, Ar, 12 c 12, 8 c ÷ 1 y 30.33.