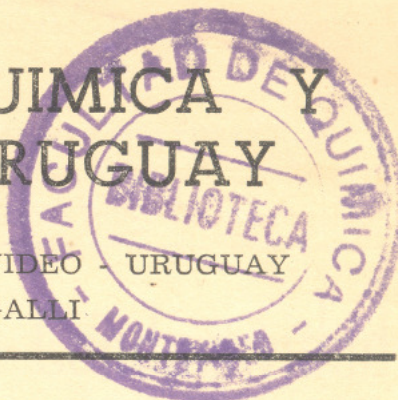


# — ANALES —

## DE LA ASOCIACION DE QUIMICA Y FARMACIA DEL URUGUAY

Avda. AGRACIADA 1464 [Piso 14] MONTEVIDEO - URUGUAY

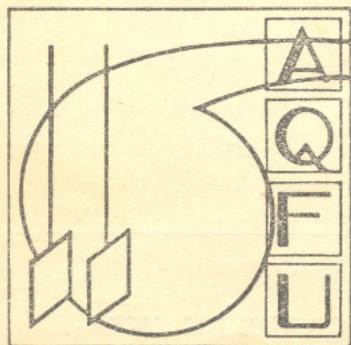
Director: Dr. JOSÉ ANTONIO GALLI



### SUMARIO

Págs.

CANO MAROTTA, CAYETANO. — El coeficiente térmico de la conductividad de la leche .....	3
CHIARINO, JUAN CARLOS. — Revisión de las reacciones de caracterización de las metilxantinas y modificaciones de algunas técnicas que permiten su individualización simultánea y comparativa .....	13
CHIARINO, JUAN CARLOS y MONFORT DE OLASCUAGA, HILDA. — Ensayo de un método para la determinación cuantitativa del poder proteolítico y amilolítico de las sustancias medicamentosas que contienen enzimas proteolíticas y amilolíticas .....	28
OLIVERO, JUAN J. — Sobre la preparación del cloramfenicol inyectable	31
ONETTO, ERCILIA I. y CATALDI, MARIA ESTER. — Estudio de los compuestos mercuriales utilizados como diuréticos .....	36
RODRIGUEZ, MARIA LUISA y BALESTIE, ISABEL. — Contribución al estudio químico funcional de analgésicos sintéticos de acción similar a la morfina .....	43
ROLANDO SUAREZ, LUIS. — Procedimientos y ensayos de dosificación hidrovolumétricos del metil arsenato sódico .....	49
SAREDO, JUAN F. — Ordenamiento de una marcha sistemática general simultánea para aniones y cationes .....	58
SAREDO, JUAN F. — Investigación rápida de aniones que dan productos volátiles en medio ácido .....	68



TOMO 51 N.º 2

AÑO 1951

Don. inf. de. ...

parte entre los términos siguientes:

$$\begin{array}{l} K_{18} \text{ entre } 38.0 \times 10^{-4} \text{ mohs cm}^{-1} \text{ y } 40.0 \times 10^{-4} \text{ mohs cm}^{-1} \\ K_{25} \quad \text{''} \quad 46.0 \times 10^{-4} \text{ mohs cm}^{-1} \quad \text{''} \quad 48.00 \times 10^{-4} \text{ mohs cm}^{-1} \end{array}$$

## F E D E R R A T A S

Al cuadro II de página 11 corresponde la siguiente leyenda:  
Valores experimentales de la conductancia específica a diferentes temperaturas.

(Los valores están multiplicados por  $10^4$ ).

Como ya expresamos, los cálculos fueron hechos por el método de los mínimos cuadrados.

Los valores promedios obtenidos fueron los siguientes:

ANALES DE LA ASOCIACION  
DE  
QUIMICA Y FARMACIA DEL URUGUAY

Director: Dr. JOSÉ ANTONIO GALLI

# El Coeficiente Térmico de la Conductividad de la leche

(DETERMINACION EN LECHE DE VACAS NORMALES DE MONTEVIDEO)

CAYETANO R. CANO MAROTTA

INSTITUTO DE QUIMICA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA. — MONTEVIDEO ( URUGUAY)

## RESUMEN

La medida de la conductividad eléctrica de la leche de vaca es considerada como uno de los procedimientos más importantes en la investigación de la anormalidad patológica de la leche. Su aplicación es aún restringida debido en general a las molestias que ocasiona el uso de un termóstato regulado, sobre todo si se desea efectuar la medida en el lugar de producción.

Hemos tratado de obviar este inconveniente determinando un coeficiente térmico que permita determinar la conductividad a 18°C ó 25°C por el cálculo, siempre que se determine experimentalmente la conductividad a una temperatura conocida y cercana a ésta.

Con este fin se han efectuado medidas de la conductividad de la leche entre 15°C y 25°C con diferencias de un grado entre sí. En base a estos datos se calculó  $\alpha_{18}$  y  $\alpha_{25}$  según el método de los mínimos cuadrados.

Se adoptó el promedio de 31 determinaciones efectuadas sobre muestras de origen conocido, pertenecientes a animales clínicamente sanos, de edad, número de pariciones y tiempo de lactación diferentes. Los animales en muchos casos estaban sometidos a un régimen alimenticio bastante diferente de uno a otro.

En la parte experimental se siguió el método de Kohlrausch.

Se probó el uso de vasijas de conductividad con electrodos hori-

zontales. No se recomienda su uso porque el depósito de glóbulos de grasa en ellos modifica constantemente la resistencia a medir.

Se ensayó la utilización de vasijas con electrodos verticales (planos y curvos) con buen resultado. El uso de electrodos suspendidos verticalmente, adaptados para sumergirse en un vaso cualquiera, se recomienda para el trabajo fuera del laboratorio.

Las muestras fueron utilizadas en el período comprendido dentro de las dos horas posteriores al ordeño o conservadas en cámaras frigoríficas.

Para facilitar los cálculos de  $K_{18}$  y  $K_{25}$  se presenta una tabla con los valores de

$$\frac{1}{1 + \alpha_{18} (t - 18)} \quad \text{y de} \quad \frac{1}{1 + \alpha_{25} (t - 25)}$$

y las mantisas de los logaritmos correspondientes, para temperaturas comprendidas entre 15° y 26°C.

## INTRODUCCION

La conductividad de la leche de vaca proveniente de distintos animales sanos, varía entre límites tales, que su valor medio puede considerarse una constante.

Toda modificación en la constitución normal de ese líquido biológico se traduce en una variación más o menos intensa de su conductividad. Si este cambio en la conductividad alcanza a sobrepasar los límites fijados para los valores normales, nos permitirá comprobar la existencia de una leche anormal.

Esta anomalía puede ser de origen fraudulento o de origen patológico.

El descubrimiento de la anomalía de origen patológico es de enorme importancia, sobre todo si se puede realizar en el período subclínico de la enfermedad.

Diversos autores (1, 2, 3, 4, 5) consideran la medida de la conductividad de la leche entre los procedimientos más importantes, en la lucha contra la mamitis. Sin embargo, su aplicación no se halla mayormente extendida debido en general a las dificultades de orden técnico.

En los dispositivos conductimétricos usuales el mayor inconveniente radica en la necesaria utilización de un termostato regulado a 18°C o a 25°C y podemos decir que constituye la razón fundamental del uso restringido del método citado.

Se han ideado diversos dispositivos que compensando la variación de temperatura, permiten dejar de lado el uso del termostato. Entre los más conocidos se encuentran: el de Gerber que usa vasijas de conductividad especiales, de doble fondo, con tres electrodos horizon-

tales y el de Niemczycki y Gelecki <sup>(6)</sup>, que usan vasijas paralelas con tres electrodos verticales.

El objeto de nuestro trabajo consiste en demostrar, de acuerdo con nuestros resultados experimentales, que puede efectuarse la determinación de la conductividad a una temperatura conocida cualquiera entre 15°C y 26°C; utilizando entonces el coeficiente térmico correspondiente, determinado experimentalmente puede hallarse por el cálculo la conductividad a 18°C o a 25°C. De esta manera se evita el uso, engorroso muchas veces, de un termostato regulado.

## EL COEFICIENTE TERMICO

### I) *Fundamento teórico*

Para una leche determinada se observa que su conductividad es función lineal de la temperatura

$$K_t = a + bt \quad [1]$$

Definimos los coeficientes  $\alpha_{18}$  y  $\alpha_{25}$  por las relaciones

$$K_t = K_{18} [1 + \alpha_{18} (t - 18)] \quad [2]$$

$$K_t = K_{25} [1 + \alpha_{25} (t - 25)] \quad [3]$$

Las ecuaciones [2] y [3] pueden ponerse en la forma de la ecuación [1]:

$$K_t = K_{18} - 18 K_{18} \alpha_{18} + K_{18} \alpha_{18} t \quad [4]$$

$$K_t = K_{25} - 25 K_{25} \alpha_{25} + K_{25} \alpha_{25} t \quad [5]$$

Por lo tanto

$$a = K_{18} - 18 K_{18} \alpha_{18} = K_{25} - 25 K_{25} \alpha_{25}$$

$$b = K_{18} \alpha_{18} = K_{25} \alpha_{25}$$

Vamos a utilizar solamente las expresiones [2] y [3] para calcular los valores de  $K_{18}$  y de  $K_{25}$ . Como  $K_t$  es el dato experimental, necesitamos conocer  $\alpha_{18}$  y  $\alpha_{25}$ , que se calculan aplicando las siguientes expresiones

$$\alpha_{18} = \frac{b}{K_{18}} \quad [6]$$

$$\alpha_{25} = \frac{b}{K_{25}} \quad [7]$$

Por cada leche estudiada, se determinó su conductividad a las temperaturas comprendidas entre 15°C y 25°C inclusives, de grado en grado. Con estos pares de valores se determinó (b) por el método de los mínimos cuadrados <sup>(7)</sup>, utilizando la siguiente expresión:

$$b = \frac{\Sigma(t)\Sigma(K) - n\Sigma(t.K)}{[\Sigma(t)]^2 - n\Sigma(t^2)} \quad [8]$$

## II) Trabajo experimental

Hicimos uso del puente de Wheatstone-Kohlrausch armando el circuito correspondiente con los siguientes implementos principales:

- A) Hilo de platino de 1,000 mm de longitud con una resistencia total de  $10 \Omega$  y calibrado en nuestro Laboratorio.
- B) Caja de resistencias certificada de 1 a 1,000  $\Omega$ .
- C) Un amplificador y teléfonos de doble auricular.
- D) Un oscilador Hummer de 1,000 ciclos por segundo, fabricado por Leeds y Northrup. Fué alimentado por un acumulador de 4 voltios.
- E) Un termostato y vasijas de conductividad.

En nuestro trabajo previo ensayamos el uso de diferentes tipos de vasijas de conductividad con el siguiente resultado:

- a) Vasijas con electrodos horizontales. Su uso presenta inconvenientes, puesto que las partículas de grasa al depositarse sobre los electrodos modifican constantemente la resistencia a medir. A continuación damos algunos datos experimentales obtenidos al hacer uso de estas vasijas:

Al iniciar la experiencia

$$K_{25} = 48.74 \times 10^{-4} \text{ mohs cm}^{-1}$$

A los 20 minutos

$$K_{25} = 47.42 \times 10^{-4} \text{ mohs cm}^{-1}$$

Con una toma nueva

$$K_{25} = 48.74 \times 10^{-4} \text{ mohs cm}^{-1}$$

Preferimos por lo tanto las vasijas con electrodos verticales. De éstas usamos los tres tipos siguientes:

- b) fig. 1. Con electrodos planos de  $3.5 \text{ cm}^2$  de cara y separados entre sí 2 cm. Los electrodos se hallan fijados a las paredes de un recipiente de 75 ml de capacidad que tiene además un termómetro dividido en décimas de grado.
- c) fig. 2. Con electrodos curvos de  $12 \text{ cm}^2$  de cara. Prácticamente tienen la forma de un cilindro abierto en los costados, con una separación de 1 cm en los bordes laterales. Están fijados a los costados de un recipiente de 60 ml de capacidad y una base de 3 cm de diámetro. Tiene un termómetro dividido en décimas de grado.
- d) fig. 3. Con electrodos planos de  $1 \text{ cm}^2$  de cara y separados entre sí 3 mm. Los electrodos se encuentran fijados en la parte superior de una pequeña campana donde también hay algunos orificios. La campana tiene 5 cm de altura y un diámetro de 2.5 cm. El termómetro dividido en décimas de grado se sumerge directamente en la muestra.

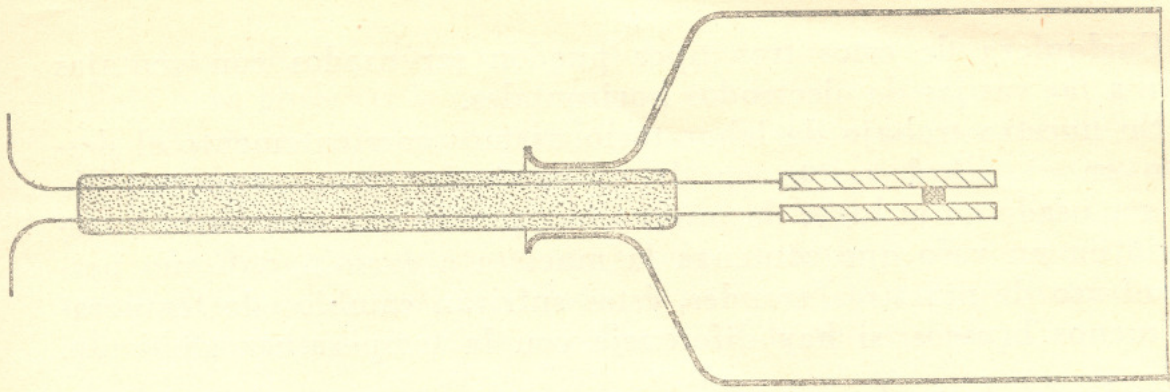


fig. 3

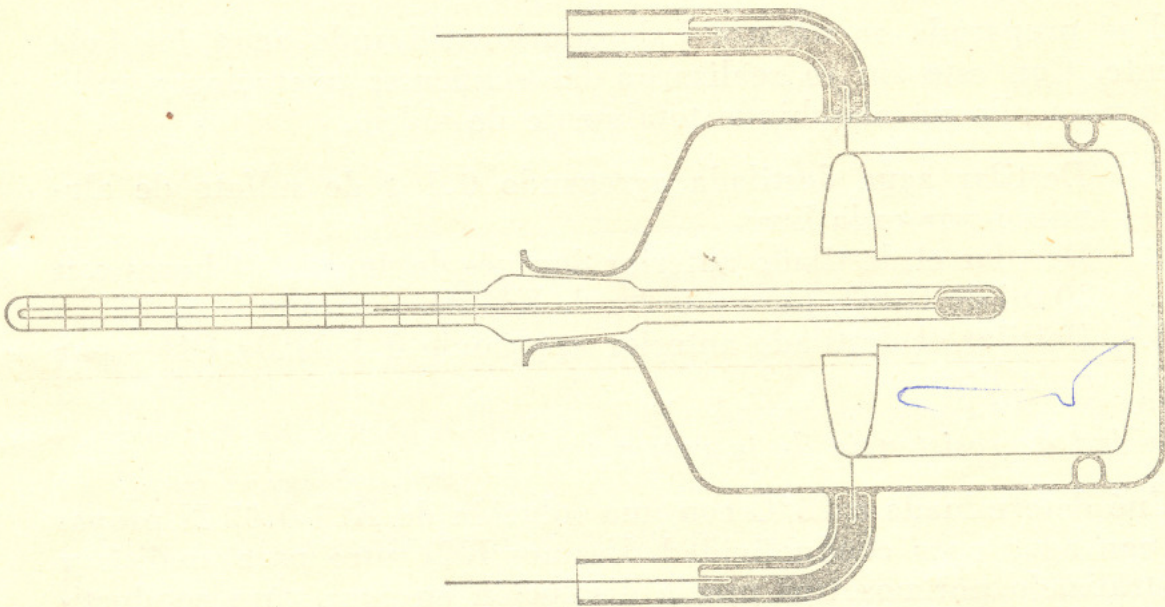


fig. 2

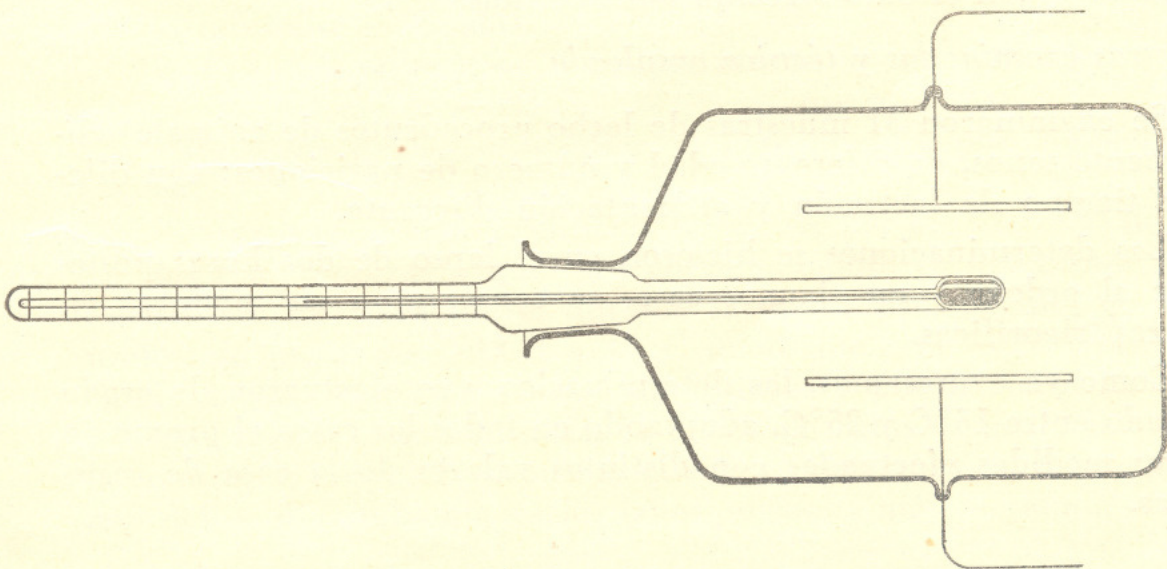


fig. 1

Cualquiera de estos tres tipos pueden ser usados con ventajas frente a las vasijas de electrodos horizontales.

En nuestro trabajo de laboratorio usamos corrientemente el descrito en c). El descrito en d) es particularmente recomendable para ser usado en el lugar de producción, puesto que sólo basta introducirlo en un vaso que contenga la muestra a examinar. Como permite el uso de muestras grandes, éstas sufrirán cambios de temperatura menos bruscos, si hay diferencia con la temperatura ambiente.

### *Platinado de electrodos*

Se siguió la técnica de Michaelis <sup>(8)</sup>, habiendo lavado previamente los electrodos con mezcla sulfocrómica.

### *Agua para conductividad*

Fué preparada en nuestro Laboratorio utilizando agua destilada reciente. Con este fin se realizaron las siguientes operaciones utilizando para ello un alambique totalmente de vidrio.

- 1.° Destilar agua destilada agregando 0.1 g de sulfato de aluminio por cada litro.
- 2.° Destilar el destilado anterior después de dejarlo 24 horas con 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro y 0.2 g de KMnO<sub>4</sub> por cada litro.
- 3.° Destilar el destilado anterior agregando 0.4 de Ba(OH)<sub>2</sub> por cada litro.

### *Capacidad de resistencia de la vasija*

Fué determinada a 25°C con una solución de KCl 0.02 N preparada con agua para conductividad. Usamos KCl puro para análisis y recristalizado por nosotros previa disolución en agua para conductividad. Para el cálculo correspondiente adoptamos como valor de la conductividad específica de la solución 0.02 N de KCl,  $K_{25} = 0.0027668$  calculado según el dato ofrecido por MacInnes <sup>(9)</sup>.

### *Muestras examinadas y técnica empleada*

Se examinaron 31 muestras de leche procedentes de animales clínicamente sanos, de diferente edad y número de pariciones; con diferente tiempo de lactación y alimentación diferente.

Las determinaciones se hicieron en el lapso de dos horas posteriores al ordeño y en algunos casos se conservaron las muestras en cámaras frigoríficas.

Como ya expresamos, las determinaciones se efectuaron de grado en grado entre 15°C y 25°C, adoptando en todos los casos el promedio de tres medidas efectuadas con distintos valores de la caja de resistencias.



Cada dos grados se procedió a agitar la muestra y repetir la medida para observar la concordancia con la anterior.

Antes de iniciar el trabajo con cada muestra, se procedió a enjuagar cuidadosamente con ésta la vasija de conductividad. Generalmente se examinaron dos o tres muestras en la tarde.

Al día siguiente, antes de iniciar el trabajo, la vasija, que había sido dejada con agua destilada, se lavó con mezcla sulfocrómica y se le determinó nuevamente su capacidad de resistencia.

### III) Resultados obtenidos

#### *Conductividad de las leches examinadas a 18°C y 25°C*

Según el cuadro adjunto, que contiene los datos experimentales, los valores de la conductividad a 18°C y 25°C oscilaron en su mayor parte entre los términos siguientes:

$K_{18}$  entre  $38.0 \times 10^{-4}$  mohs  $\text{cm}^{-1}$  y  $40.0 \times 10^{-4}$  mohs  $\text{cm}^{-1}$

$K_{25}$  "  $46.0 \times 10^{-4}$  mohs  $\text{cm}^{-1}$  "  $48.00 \times 10^{-4}$  mohs  $\text{cm}^{-1}$

Los valores más alejados de éstos, que fueron obtenidos en algunos pocos casos, fueron los siguientes:

	<i>valor máximo</i>	<i>valor mínimo</i>
$K_{25}$	$51.00 \times 10^{-4}$ mohs $\text{cm}^{-1}$	$40.0 \times 10^{-4}$ mohs $\text{cm}^{-1}$
$K_{18}$	$43.00 \times 10^{-4}$ mohs $\text{cm}^{-1}$	$34.00 \times 10^{-4}$ mohs $\text{cm}^{-1}$

Con el objeto de comprobar que la composición química de las muestras era normal, éstas fueron sometidas al examen correspondiente para comprobar algunas características tales como su Densidad, Grasa %, Residuo magro % y Cloruros. Los resultados obtenidos en todos los casos fueron normales.

#### *Coefficiente de temperatura*

Como ya expresamos, los cálculos fueron hechos por el método de los mínimos cuadrados.

Los valores promedios obtenidos fueron los siguientes:

$$\alpha_{18} = 0.023$$

$$\alpha_{25} = 0.020$$

Este valor de  $\alpha_{25}$  es similar al determinado por Niemczycki y Gelecki.

Nosotros hemos determinado  $\alpha_{18}$  y  $\alpha_{25}$  porque 18°C y 25°C son las dos temperaturas a que más corrientemente se determina la conductividad. Por otra parte, durante la época fría del año quizás sea preferible la conductividad a 18°C dado que ésta es la temperatura ambiente más corriente en los laboratorios y por lo tanto habrá que calentar menos la muestra. En la época de calor es preferible referir la conductividad a 25°C, puesto que la temperatura de las muestras y aún del medio ambiente en los laboratorios es más cercana a ésta.

#### IV) Comprobación

Haciendo uso de los valores de las conductividades determinadas a diferentes temperaturas (según el cuadro adjunto) y de los coeficientes  $\alpha_{18}$  y  $\alpha_{25}$ , calculamos para cada muestra la conductividad a  $18^\circ\text{C}$  y a  $25^\circ\text{C}$  aplicando las siguientes expresiones que deducimos de [2] y de [3]:

$$K_{18} = K_t \frac{1}{1 + \alpha_{18} (t - 18)} \quad [9]$$

$$K_{25} = K_t \frac{1}{1 + \alpha_{25} (t - 25)} \quad [10]$$

Los valores así calculados concordaron con los determinados experimentalmente a  $18^\circ\text{C}$  y  $25^\circ\text{C}$  con una aproximación promedio de  $\pm 0.1 \times 10^{-4}$ . La diferencia mayor obtenida en algunos pocos casos fué de  $\pm 0.3 \times 10^{-4}$ .

Estas diferencias carecen de valor práctico y podemos considerar que las expresiones [9] y [10] utilizando los coeficientes que hemos determinado, nos permiten calcular la conductividad de la leche a  $18^\circ\text{C}$  o a  $25^\circ\text{C}$ , respectivamente, sin cometer un error apreciable.

Con el fin de facilitar los cálculos ofrecemos la siguiente tabla que contiene los valores de

$$\frac{1}{1 + \alpha_{18} (t - 18)} \quad \text{y} \quad \frac{1}{1 + \alpha_{25} (t - 25)}$$

y las mantisas de los logaritmos correspondientes, para valores de la temperatura comprendidos entre  $15^\circ\text{C}$  y  $25^\circ\text{C}$ .

TABLA I

Temp.	1	mantisa	1	mantisa	Temp.
	$1 + \alpha_{18} (t - 18)$		$1 + \alpha_{25} (t - 25)$		
15	1,0741	03104	1,2500	09691	15
16	1,0482	02070	1,2195	08618	16
17	1,0235	01009	1,1905	07573	17
18	1,0000	00000	1,1628	06551	18
19	0,9775	99012	1,1364	05553	19
20	0,9560	98046	1,1111	04575	20
21	0,9354	97100	1,0869	03619	21
22	0,9157	96175	1,0638	02684	22
23	0,8968	95270	1,0417	01774	23
24	0,8787	94384	1,0204	00877	24
25	0,8613	93515	1,0000	00000	25
26	0,8446	92665	0,9804	99140	26

CUADRO II

Muestra	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
1	37,62	38,60	39,47	40,39	41,44	42,29	43,33	44,22	45,16	46,06	47,03
2	38,51	39,38	40,30	41,35	42,20	43,23	44,11	45,06	45,97	47,84	48,60
3		34,12	34,78	35,66	36,47	37,31	38,30	39,26	40,21	41,03	41,85
4	39,01	39,88	40,81	41,86	42,70	43,73	44,62	45,57	46,47	48,36	49,11
5		38,15	38,93	39,86	40,90	41,72	42,71	43,71	44,58	45,52	46,47
6	38,22	39,20	40,47	41,24	42,18	43,20	44,13	45,03	45,88	46,87	47,65
7	37,73	38,71	39,56	40,50	41,54	42,39	43,43	44,33	45,26	46,16	47,13
8	32,12	32,90	33,72	34,43	35,30	36,07	36,99	37,74	38,59	39,27	40,02
9	37,54	38,29	38,99	40,04	41,03	41,85	42,87	43,77	44,67	45,55	46,58
10	34,90	35,71	36,64	37,37	38,30	39,25	40,53	41,04	41,87	42,64	43,44
11	37,97	38,94	39,81	40,74	41,76	42,63	43,68	44,58	45,50	46,40	47,37
12	40,70	41,37	42,19	43,35	44,42	45,51	46,50	47,42	48,56	49,57	50,36
13	35,53		37,69	38,31	39,25	40,21	41,03	41,87	42,72	43,64	44,49
14		38,52	39,38	40,31	41,36	42,21	43,24	44,13	45,07	45,97	47,25
15		33,52	34,40	35,14	35,94	36,83	37,46	38,61	39,34	40,05	40,85
16		37,08	37,84	38,76	39,72	40,53	41,36		43,26	44,22	45,19
17	38,05	39,01	39,91	40,84	41,85	42,74	43,70	44,66	45,60	46,46	47,47
18	31,85	32,48	33,30	34,10	34,97	35,61	36,45	37,23	38,00	38,77	39,56
19	37,58	38,52	39,81	40,58	41,55	42,54	43,49	44,39	45,24	46,22	47,00
20	40,65	41,32	42,14	43,32	44,37	45,46	46,45	47,37	48,51	49,51	50,51
21		37,16	38,13	38,91	39,82	40,85	41,66	42,64	43,64	44,49	45,43
22		37,48	38,26	39,16	40,13	40,44	41,76	42,61	43,66	44,62	45,59
23		37,55	38,73	39,79	40,49	41,39	42,41	43,42	44,48	45,33	46,38
24		38,70	39,65	40,45	41,36	42,36	43,37	44,44	45,28	46,34	47,35
25		39,52	40,80	41,59	42,52	43,51	44,46	45,36	46,23	47,21	47,98
26	38,45	39,42	40,69	41,47	42,41	43,39	44,35	45,25	46,11	47,09	47,87
27		37,20	38,48	39,26	40,22	41,21	42,16	43,06	43,91	44,89	45,67
28	36,38	37,24	38,00	38,93	39,87	40,69	41,52	42,47	43,42	44,38	45,35
29		39,77	40,70	41,76	42,71	43,64	44,52	45,47	46,37	48,25	49,01
30	40,58	41,36	42,09	43,25	44,32	45,41	46,39	47,31	48,45	49,46	50,46
31	38,49	39,35	40,29	41,33	42,18	43,21	44,09	45,04	45,90	48,76	48,54

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Peppe B. Bul. du Lait. 10 anné, N.º 4, 26-1 (1939). Rochaix et Taperneux. "Le lait et ses dérivés", pág. 20 (1948), París.
- (2) Messner E. "El examen de la leche", pág. 49 (1934).
- (3) Krann J. "Le Lait", XIX, 396 (1939).
- (4) Rogers L. "Fundamentals of Dairy Science", pág. 172 (1935).
- (5) Niemczycki et Gelecki. "Le Lait", XVIII, 1009 (1938).
- (6) Ibid.
- (7) Rodríguez Réguli J. "pH", N.º 2, pág. 17 (1943).
- (8) Michaelis L. "Manual de técnicas de fisicoquímica", pág. 210 (1925). Trad. 2.ª Ed. Alem.
- (9) MacInnes D. A. "The Principles of Electrochemistry" (1939), pág. 339.

NOTA: *Agradezco al Quím. Ind. A. Armesto la realización de estos dibujos.*

---