

75/15  
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



### III. Sección. Química Orgánica

#### Sobre el índice de hidrogenación

Por el Dr. JOSÉ J. CERDEIRAS ALONSO

QUÍMICO - FARMACÉUTICO

En una nota anterior (1), dedicada al estudio de la acción de los reactivos halogenados sobre compuestos etilénicos, indicábamos que, el "índice de iodo" al que denominamos "índice halogénico", tiene con frecuencia sólo un valor relativo, ya que la posición del doble enlace en la molécula de los ácidos, ejerce gran influencia sobre su capacidad aditiva en halógeno. El químico ruso S. Fokin, observó (2) que varios ácidos no fijaban la cantidad de halógeno que la teoría hacía prever; más tarde G. Ponzio y C. Castaldi (3), al estudiar la relación entre la estructura de los ácidos de la serie oleica y su índice de iodo, determinaron, para algunos ácidos, que cuanto más alejado se encuentra el grupo carboxílico del doble enlace más se aproximan el valor teórico y la determinación práctica del índice de iodo; en cambio cuando las uniones etilénicas están próximas al carboxilo, como sucede en los ácidos crotónico, hipogeico, 2-3 y oleico 2-3 no se absorbe la cantidad equimolecular de halógeno.

Los trabajos indicados con los de Eckert y Haller (4), permiten, con alguna aproximación, señalar cifras que expresan la capacidad aditiva en halógeno de los ácidos grasos no saturados; se considera que cuando tienen el doble enlace en posición  $\alpha - \beta$ , fijan un 10 % de la cantidad de halógeno que da el cálculo teórico, los ácidos  $\beta - \gamma$  un 20 % y los  $\gamma - \delta$ , un 25 %.

Si los ácidos con doble enlace presentan estas anomalías, aquellos que lleven en su molécula la unión triple, como sucede con los ácidos tarínico, estearólico y behenólico, dan al determinar del índice halogénico un número

(1) Anales. Soc. Esp. de Física y Química, 38, 56 (1930).

(2) Zeit anal. ch. 48, 339 (1909).

(3) Gazz. chim. ital. 42 92/95 (1912).

(4) Monastsh. f. Ch. 34 1815 (1913). Grün. Analyse der Fette u. Wachse. I. 177.





igual a la mitad del valor de la constante teórica; por fijar el enlace triple dos átomos de cuerpo halógeno en lugar de cuatro.

Así es que, al determinar el índice halogénico habrá anomalías inherentes a la disolución elegida, que puede dar origen a reacciones de sustitución; variaciones producidas por las condiciones experimentales, tiempo que se acepte para duración de la reacción y exceso de reactivo que se haya empleado (5) y errores originados por la constitución en sí de la sustancia orgánica estudiada. Estos últimos errores, podrían considerarse sin mayor influencia en el estudio analítico de las sustancias grasas; si sólo se considera que los ácidos conocidos que intervienen en la formación de sus glicéridos, tienen los enlaces dobles alejados del grupo carboxílico, los más próximos en la posición 6-7, y que los ácidos acetilénicos, con excepción del ácido tarínico, no han sido señalados en las grasas. Pero, trabajos más sistematizados podrán llevarnos a casos semejantes a los observados por Paal y Oelm en ciertas lecitinas con índice de iodo inferior a su capacidad aditiva de hidrógeno (6). Por lo tanto la hidrogenación catalítica al transformar las ligaduras dobles y triples en sencillas, nos ofrece un dato de gran valor para el estudio y la identificación de muchas sustancias orgánicas, especialmente en aquellos casos en que por no ser cuantitativa la adición de halógeno se obtienen índices bajos. Fokin (7) hace ya treinta años que llevó a cabo una serie de hidrogenaciones cuantitativas para determinar el carácter no saturado de varios compuestos orgánicos, designaba aquellas determinaciones con el nombre de "número o índice de hidrógeno", y lo definía: "como la cantidad de centímetros cúbicos de hidrógeno a 0° y 760 mm. de presión (un litro pesa 0,09 gr.) absorbidos por un gramo de la sustancia que interviene en la reacción". Años después, en 1914, Michaelis propuso la expresión "índice de hidrógeno" para expresar la concentración en hidrogeniones, y tanto se generalizó para expresar este concepto, que Grün y Halden recomendaron para evitar confusiones el término "índice de hidrogenación" para designar la determinación cuantitativa de la capacidad aditiva en hidrógeno de los compuestos no satu-

(5) Cerdeiras. Loc. cit.

(6) André. Bull. Soc. Chim. 38. Conference 1922.

(7) Loc. cit.



rados, proponiendo la definición siguiente: "Índice de hidrogenación es la cantidad de hidrógeno en peso absorbido por 10.000 partes de substancia", o esta otra: "Índice de hidrogenación es la cantidad de hidrógeno en peso, absorbida por un gramo de substancia, multiplicada por cien". Grün representa el índice teórico de un compuesto olefínico por esta fórmula:

$$I H = \frac{2,016 \cdot n \cdot 100}{M} \cdot 100$$

en la que  $M$  representa siempre el peso molecular,  $n$  el número de enlaces dobles y 2,016 el peso molecular del hidrógeno. Cuando se trate de compuestos con enlaces acetilénicos, se modifica la fórmula sustituyendo la cifra 2,016 por 4,032, duplo del peso molecular del hidrógeno.

La técnica empleada por Fokin en sus estudios de hidrogenación fué de las más fecundas, iniciando la era de los métodos catalíticos en frío, empleando como catalizadores el platino o el paladio; técnica que deparó después tan proficuos resultados a Willstätter y a sus colaboradores. En cambio no tuvo igual acogida, su aplicación al análisis, y la constante "número de hidrógeno de Fokin" no se generalizó; existían ciertas dificultades experimentales en aquella época en que se iniciaban los estudios de hidrogenación. Aún, en épocas más recientes dice Lewkowitsch: "la identificación de los diversos ácidos grasos no saturados por medio de la cantidad en peso de hidrógeno que absorben —en otras palabras, por su número de hidrógeno— necesitan de aparatos demasiado complicados para los análisis técnicos y no da mejores resultados que la determinación por el procedimiento más expeditivo del índice de iodo" (8); Holde (9) en una de las últimas ediciones de su clásico libro, opina así: "los procedimientos indicados hasta ahora para determinar el índice de hidrogenación dan en ciertos casos buenos resultados, pero son muy complicados para ser aplicados al análisis cuantitativo; el método de Grün y Halden parece ser el mejor". Mangrané (10) en su libro, después de estudiar el procedimiento de Grün y Janko, concluye: "debido a la gran dificultad que presenta la ejecución de esta determinación, podemos decir que es absolutamente inutilizable en el análisis". Estas opi-

(8) *Oils Fats And Waxes*. 1 578 (1913).

(9) *Kohlenwasserstofföle u Fette* 448.

(10) *Aceites y grasas* 261 (1929).



niones y otras más por el estilo, nos obligan a dar cuenta de un método sencillo para determinar índices de hidrogenación, que hace años ponemos en práctica con buenos resultados. El fundamento del método que ya dimos a conocer en oportunidad, a la Sociedad Española de Física y Química (11) es una modificación del procedimiento de hidrogenación en frío y a la temperatura ambiente en fase líquida.

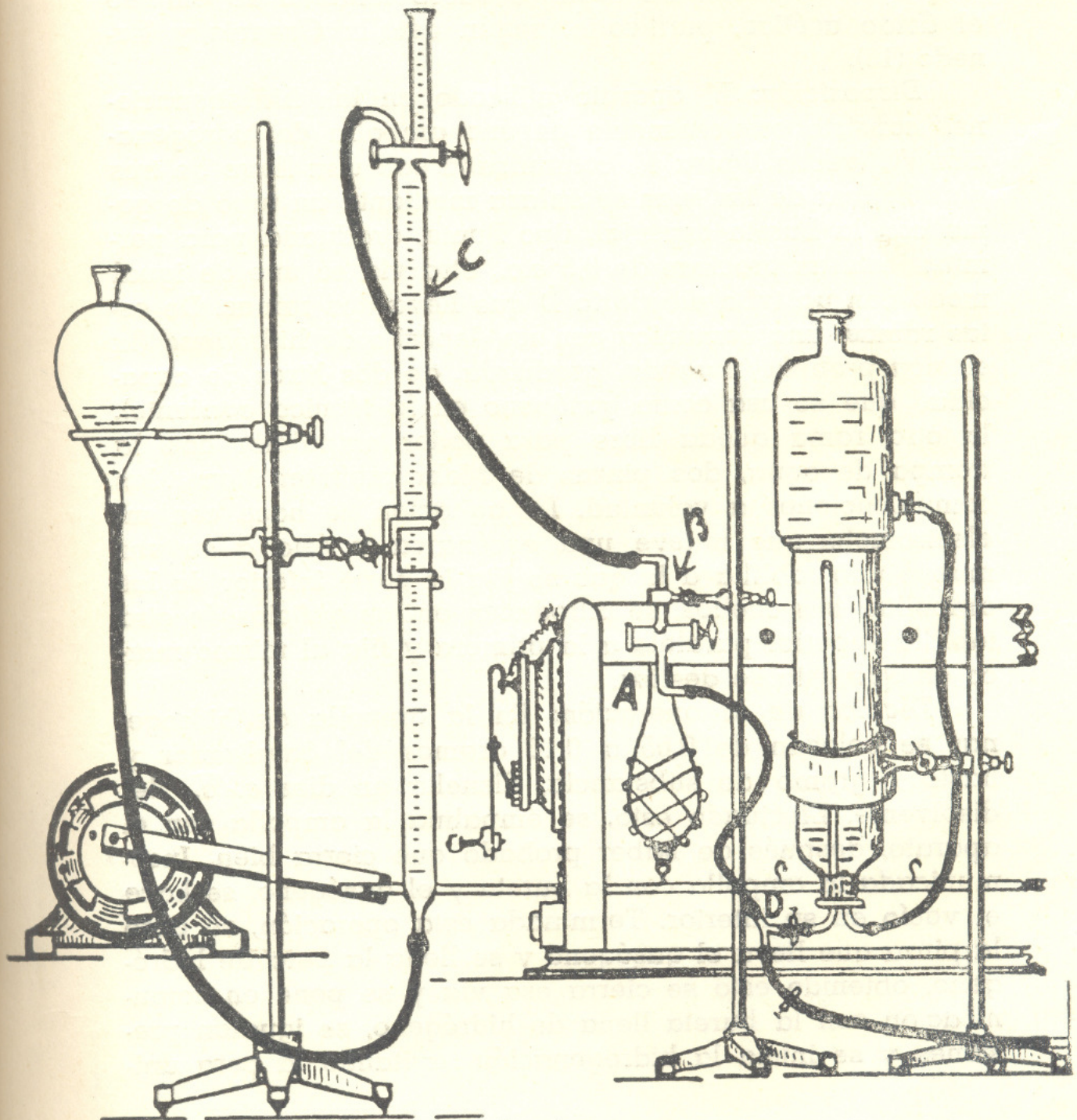


Fig. 1

(11) Anales Soc. Española Física y Química 38, 197 (1930). Actas II Congreso Sudamericano Química, Vol. III. 157 (1937).



## PARTE EXPERIMENTAL.

*El Catalizador:* Platino, obtenido por el método de Willstätter y Waldschmidt, con la modificación propuesta por Casares y Ranedo (12).

*Disolventes:* Empleamos como disolventes en la mayoría de las experiencias el metilciclohexano, a veces, la decalina o la hexalina, producto éste que va muy bien, pero su punto de solidificación alto, 22°, impide su uso en los meses de invierno. En algunos casos también se empleó el ácido acético, purificado, según detalla Casares y Ranedo (13).

*Disposición:* El aparato utilizado en las hidrogenaciones consiste esencialmente de una ampolla de hidrogenación A, (véase figura 1), comunicada con una llave de tres vías B; una de las vías se enlaza mediante un tubo de goma con la bureta especial, tipo Bunte, graduada para permitir lecturas precisas de 0,5 c.c., otra vía se une de igual modo con un tubo de vidrio D que lleva dos ramas. De estas ramas, una comunica con un depósito de hidrógeno (la clásica probeta invertida, graduada, de dos litros de capacidad que se usa como gasógeno en la técnica corriente), la otra rama queda libre para poder empalmar con la trompa de agua, dos pinzas de Mohr permiten hacer las comunicaciones a voluntad. La agitación se hace con un electromotor que mueve una excéntrica y ésta a su vez mueve una tablilla a la que se fija la parte inferior de las ampollas, sus cuellos, se introducen en los orificios de otra tablilla superior paralela a la primera y fija al mismo marco en que ésta se desliza.

*Técnica de la operación:* En la ampolla de hidrogenar se colocan de 0,05 a 0,10 gramos del catalizador y hasta 1 gramo de substancia, disuelta en diez c. c., del disolvente. Efectuado esto, se empalma la ampolla con el aparato, después de haber probado que cierra bien. Incomunicada la ampolla con la bureta y el gasógeno, se hace el vacío en su interior. Terminada esta operación, se abre la pinza que lleva el gasógeno y se llena la pera de hidrógeno, obtenido esto se cierra esa vía y se pone en comunicación con la bureta llena de hidrógeno, se igualan presiones y se inicia la hidrogenación, agitando la pera uni-

(12) *Anales Soc. Españ. Física y Química* 20, 521 (1922).(13) *Loc. cit.*



formemente. La absorción de hidrógeno empieza inmediatamente y con gran rapidez, con una velocidad media en las determinaciones de 150 c.c., en los primeros veinte minutos. Para cada disolvente se hacen los ensayos en blanco correspondientes, para determinar la cantidad de hidrógeno que absorben los 10 c.c. del disolvente elegido con la cantidad normal de catalizador; esta determinación en blanco se considera constante, y se deduce en cada una de las experiencias efectuadas de los valores del hidrógeno total absorbido.

En los productos analizados, aun en los de índice alto, se consiguen lecturas constantes de fin de operación en un máximum de 40 minutos.