

CAPÍTULO XXXVIII

Dosificación del almidón en las sustancias alimenticias. — Sacarificación por la diastasa. — Sacarificación por el agua de malta. — Dosificación de la celulosa. — Preparación del líquido de Schweitzer. — Empleo del líquido de Schweitzer. — Análisis de los aceites comestibles. — Grado de calentamiento por el ácido sulfúrico monohidratado. — Investigación de los aceites extraños. — Investigación del aceite de pistacho. — Coloración de los aceites por una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. — Tiempo de solidificación. — Reconocimiento de aceites vegetales y animales. — Aceite de oliva comestible. — Investigación del aceite de algodón. — Investigación del aceite de sésamo. — Reacción característica. — Procedimiento de Milliau. — Investigación del aceite de colza. — Reacciones características.

BIBLIOGRAFÍA. — Fleurent: *Analys. Chim.* — Behal: *Chim. org.* — Macé: *Subst. aliment.* Boussingault: *C. R. Acad. Scien.*

Dosificación del almidón en las sustancias alimenticias. — El almidón se dosifica en los granos transformándolo previamente en glucosa que se gradúa después por el líquido de Fehling.

Preparación de la diastasa. — Se toman 100 gramos de *malta* de cebada molida y se la deja en contacto durante media hora con un litro de agua templada. Se filtra y se añade al líquido filtrado tres ó cuatro veces su volumen de alcohol, precipitando así la diastasa. Se la deja depositar sobre el fondo del vaso, se la decanta y el producto se pone sobre un filtro lavándolo perfectamente con alcohol.

La diastasa obtenida de esta manera se conserva en un frasco con alcohol á 95°. Jamás se debe preparar grandes cantidades de esta sustancia porque á la larga pierde sus propiedades sacarificantes.

Sacarificación por la diastasa. — Se colocan 5 gramos de granos finamente molidos en un vaso de Bohemia con 50 ó 60 cc. de agua y se eleva la temperatura hasta la ebullición, manteniéndola durante media hora y reemplazando el agua que se evapora. De esta manera se transforma el almidón en engrudo.

Se deja enfriar hasta 60 ó 65° y se añaden algunos cc. de agua, en la cual se ha disuelto un poco de diastasa previamente prepara-

da. El conjunto se abandona en la estufa á 60 ó 65° después de haber puesto en el vaso 60 á 80 cc. de agua.

Al cabo de las 24 horas ha terminado generalmente la acción de la diastasa, y para comprobarlo se toma una gota del líquido, poniéndola sobre el portaobjetos del microscopio con una gota de agua yodada. No debe aparecer la coloración azul, lo cual indica que ha desaparecido toda la materia amilácea.

Entonces se pone todo el líquido sobre un filtro cerrado por un tapón de amianto, se lavan los restos celulósicos y nitrogenados que quedan sobre el filtro hasta hacer un volumen de 100 cc. en un frasco graduado, cuya capacidad sea de 200 cc. Se completa el volumen hasta 200 con una solución al 4 por 100 de ácido sulfúrico, y se lleva el todo al baño maría á 100°, se cierra el frasco por medio de tapón que se sujeta por medio de un alambre de hierro y se mantiene en el baño maría á 100° durante 5 horas.

Al cabo de este tiempo, todos los derivados del almidón han sido transformados en glucosa, y sólo falta enfriar el líquido y dosificar ésta por el método de M. Girard.

El peso del cobre encontrado multiplicado por 0'5121 indica la cantidad de almidón contenido en un gramo de granos.

Sacarificación por el agua de malta. — En lugar de aislar previamente la diastasa necesaria para la sacarificación, se puede sacarificar directamente por el agua de malta. Para esto se añadirá al engrudo un volumen conocido de agua, generalmente 5 ó 10 cc.; pero se dosificará aparte al mismo tiempo, como anteriormente hemos indicado, la cantidad de materias reductibles, glucosa y dextrina, contenidas en un volumen igual del agua de malta empleada.

Al fin de la operación se restará de la cifra correspondiente al grano la cifra encontrada para el volumen del agua de malta empleada.

Dosificación de la celulosa. — La dosificación de esta substancia está basada en su disolución en un líquido llamado de Schweitzer, solución amoniacal de óxido de cobre, y sobre su reprecipitación de este líquido por la acción de un ácido débil.

Preparación del líquido de Schweitzer. — Prepárase este líquido por medio del hidrato de cobre obtenido por el método de Péligot.

Para preparar este óxido, se empieza por descomponer 500 gramos de sulfato de cobre en litro y medio de agua hirviendo. Se dilata esta solución hasta 5 litros y se deja enfriar completamente. Entonces se precipita el líquido por un ligero exceso de amoníaco para redissolver el precipitado formado. Generalmente se necesitan 800 á 850 cc. de amoníaco al 22 por 100.

Se disuelven aparte 360 gramos de potasa cáustica en 2 litros de agua, y se vierte esta solución sobre la primera, dejándola reposar hasta el día siguiente.

De esta manera se tiene un precipitado azul que primero se lava por decantación y después completamente sobre un filtro. Se le

puede conservar húmedo ó secarlo á una temperatura que no pase de 40°.

Este precipitado se pone en contacto con el amoníaco al 22 por 100 y se agita frecuentemente añadiendo el óxido hasta que se encuentre en exceso. Al cabo de algunos días de contacto puede usarse este reactivo.

Empleo del líquido de Schweiter. — Cuando las sustancias en las cuales se quiere dosificar la celulosa, contienen almidón y materias grasas, será preciso separar previamente estas últimas por el éter ó la bencina y el almidón por la diastasa. En seguida se separarán las materias resinosas y pécticas por la ebullición con el agua al 5 por 100 de potasa durante una media hora por lo menos. El residuo será lavado con agua, secándolo después.

Entonces, se pondrá en contacto con el líquido reactivo. Cuando la celulosa estará disuelta, se filtrará el líquido sobre el amianto y se lavará muchas veces el producto insoluble con un poco de la disolución cúprica.

En la solución filtrada se añadirá con precaución ácido acético hasta la reacción ácida, y en este momento la coloración se presenta azul verdosa precipitando la celulosa. Se dilata el todo con agua y se deja depositar hasta el día siguiente. Entonces se separa el líquido claro, se lava muchas veces por decantación y después, finalmente, se filtra sobre un filtro tarado, se lava completamente el precipitado y se le seca, y pesando se tiene un peso *P*. Se incinera entonces el producto, se le calcina y se pesan las materias minerales, á cuyo peso llamaremos *p*. Tendremos, pues, $P-p$, que nos dará el peso de la celulosa.

Análisis de los aceites comestibles. — Los procedimientos de análisis de los aceites son numerosos, pero por otra parte se encuentran actualmente muy pocos que permitan hacer con exactitud escrupulosa el examen de las falsificaciones que puedan encontrarse en un aceite de una clase dada.

La falsificación de los aceites consiste generalmente en añadir á un aceite de precio elevado aceites de precio inferior; por regla general es el aceite de olivas el que se busca falsificar, por ser éste el que tiene más valor. Es por tanto, la falsificación de este tipo la que vamos á tomar como ejemplo.

Pero como generalmente una simple reacción no permite sacar una conclusión segura sobre la naturaleza del aceite añadido y como por otra parte es necesario aclarar, bien por otros reactivos, bien por la medida de sus constituyentes físicos antes de formular una opinión, reuniremos aquí los datos más seguros sobre la cuestión de los análisis de los aceites.

De esta manera el químico higienista encontrará en esta parte de nuestro libro los conocimientos indispensables para el examen que se proponga. En una cuestión tan delicada en la cual los métodos del análisis no tienen el grado de certeza que generalmente se

encuentra en Química, solamente después de madurar perfectamente una opinión por todos los medios posibles es cuando se la puede formular. Añadamos aún, que en este caso, la degustación operada por un práctico será el complemento más precioso de la información química.

El procedimiento de un ensayo químico de los aceites, descansa sobre los datos siguientes:

- 1.º Densidad á 15º determinada por la balanza aerotérmica.
- 2.º Calentamiento por el ácido sulfúrico.
- 3.º Investigación de los aceites extraños. (Reacciones por el ácido nítrico y por una mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico).
- 4.º Tiempo de solidificación por el mercurio crudo y el ácido nítrico.
- 5.º Punto de congelación.

DENSIDAD DE ACEITES Á 15º

Aceite de almendras	0'9185
— de pistacho	0'9175
— de colza	0'9145
— de algodón (blanco)	0'922
— de algodón (moreno).	0'930
— de fabuco.	0'921
— de lino.	0'9325
— de camelia	0'926
— de nabos de invierno.	0'9152
— de nabos de verano	0'9164
— de nueces.	0'928
— de claveles	0'925
— de oliva	de 0'9155 á 0'9175-
— de sésamo	0'9226

ACEITES ANIMALES

Aceite de ballena de Noruega	0'9257
— de ballena del sud.	0'927
— de ballena americana	0'925
— de hígado de bacalao (moreno)	0'928
— de hígado de bacalao (rojo)	0'9254
— de pie de buey	0'9142
— de pie de carnero.	0'9188
— de sebo	0'9029

Grado de calentamiento por el ácido sulfúrico monohidratado. — En vaso tarado se vierten 10 cc. de ácido sulfúrico monohidratado y después 50 gramos de aceite, se agita violentamente hasta la mezcla completa de los dos líquidos y en el momento en que cesa de subir se lee la indicación del termómetro; se resta la temperatura inicial y se tiene el grado de calentamiento.

He aquí este grado con relación á algunos aceites, siendo su densidad 1'844:

Oliva verde	85 á 90°
— de Nápoles	51
— de pistacho	62
— de sésamo	66
— de algodón	69'50
— de claveles	73
— de colza	62
— de pie de carnero.	51'50
Ácido oleico saponificado	47'50
Aceite de hígado de bacalao (moreno).	89'50
— de ballena	63'50 á 73
— de lino en frío.	114'50

Investigación de los aceites extraños. — En un pequeño tubo de ensayo se introducen volúmenes iguales de aceite y de ácido nítrico, se agita y se deja reposar. El aceite de oliva queda verdoso y su capa inferior incolora.

El aceite de clavel queda de color de rosa y la capa inferior amarillenta.

El aceite de sésamo se vuelve rojo y la capa ácida verdosa: con el ácido clorhídrico y el azúcar se obtiene en 10 minutos una bella coloración roja.

He aquí una reacción que permite caracterizar el aceite de algodón en el aceite de oliva:

Se mezcla en un tubo de ensayo 5 cc. del aceite que se ha de ensayar con el ácido nítrico perfectamente privado de productos nitrosos y cuya densidad sea 1'40, agitando fuertemente durante medio minuto. Se deja reposar la mezcla durante 50 ó 55 minutos y el aceite viene á sobrenadar encima del ácido. Con el aceite de oliva puro se obtiene una coloración gris clara con un ligero reflejo amarillento; el aceite de algodón queda moreno obscuro, casi negro, pareciéndose á una infusión de café.

El aceite de oliva mezclado con el aceite de algodón da masas cada vez más oscuras partiendo del amarillo de oro al obscuro, pasando por el anaranjado, según que el aceite contenga más ó menos aceite de algodón. Esta reacción permite descubrir una adulteración de 5 por 100 de aceite de algodón.

Investigación del aceite de pistacho. — Se disuelven 200 gramos de potasa en 500 de alcohol á 90°.

Se saponifica una pequeña cantidad de aceite con una parte de la solución potásica. La mezcla debe quedar media hora ó tres cuartos en el baño maría. Al cabo de este tiempo se deja la mezcla en un espacio frío, de 0 á 6°.

Habiendo un 5 por 100 de este aceite en la masa, se hace sensibles por el depósito sobre las paredes de cristales grumosos de araquidato de potasa insoluble en el alcohol. Si hay una gran cantidad de este aceite, la mezcla se congela en masa.

El aceite puro de oliva no da grumos cuando se le trata por este procedimiento.

Coloración de los aceites por una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. — Esta mezcla debe hacerse con partes iguales de los dos ácidos y la coloración que se obtiene en los aceites es la siguiente:

Aceite de sésamo	verde obscuro.
— de oliva	amarillo claro.
— de lino.	rojo obscuro.
— de almendras	agrisado.
— de colza	rojo obscuro.
— de claveles	rojo de ladrillo.

Tiempo de solidificación. — En un pequeño tubo de ensayo se pesa 1 gramo de ácido nítrico á 40 ó 42° y después un gramo de mercurio. Cuando el mercurio está disuelto se agita fuertemente durante tres minutos y se deja reposar. Después de 20 minutos se agita nuevamente durante un minuto.

Si se trata de un aceite solidificable se congela en una masa que se desprende fácilmente del tubo una hora después de la agitación.

Aceite de olivas	1 hora.
— de sésamo	3 h. 5 m.
— de colza	3 h. 50 m.
— de lino.	se vuelve pastoso.

GRADO DE CONGELACIÓN DE LOS ACEITES

Aceite de oliva.	+ 2°
— de hígado de bacalao.	0
— de colza	— 6
— de almendras	— 10
— de lino	— 27'6

La adición de aceite de las crucíferas se reconoce por la coloración negra que estos aceites comunican á la plata si se les hace hervir en una cápsula de plata con un poco de potasa. Esta reacción permite descubrir 8 á 10 por 100 de aceite de las crucíferas.

Reconocimiento de aceites vegetales y animales. — Se distinguen los aceites vegetales de los aceites animales por la acción del cloro, pues los aceites animales bajo la acción de este reactivo adquieren una coloración negra, mientras que los aceites vegetales son ligeramente decolorados. Solamente el aceite de pie de buey, entre los aceites animales, no se colora en negro por esta reacción.

A continuación damos el método areométrico, según H. Pichon, procedimiento práctico para reconocer las falsificaciones del aceite de oliva. Al efecto se tiene un areómetro térmico, con termómetro interior, el cual está graduado de manera que sumergiéndolo en un aceite puro de oliva, á una temperatura cualquiera, las indicaciones del termómetro y las de la varilla son siempre concordantes, es decir, que cuando el termómetro indica una temperatura de 12°, la varilla enrasa también en la graduación 12.

Esta relación entre las dos lecturas subsiste en todas las temperaturas mientras el aceite de oliva es puro; pero cuando el aceite de oliva está mezclado con aceites extraños, no subsiste esta concordancia, y la diferencia es tanto más notable cuanto mayor es la proporción de los aceites extraños.

Cuando los aceites añadidos al de oliva tienen una densidad notablemente diferente de la de éste, la diferencia se produce aun cuando las cantidades fraudulentamente añadidas sean relativamente poco considerables. Tal es el caso del aceite de sésamo, de algodón y de algunos otros. Pero cuando el aceite de oliva está falsificado por aceites cuya densidad es poco diferente de la suya, la diferencia entre las lecturas simultáneas de la varilla termométrica y de la areométrica es tan poco notable que puede quedar una duda sobre la pureza del aceite ensayado, aun cuando las substancias fraudulentas estén en cantidad considerable. Los aceites de colza, de nabos y algunos otros, se encuentran en este caso, y su presencia en el aceite de oliva se indica difícilmente por el areómetro térmico.

Aceites de oliva comestibles. — Se ponen en un tubo de ensayo de 10 c. de largo por 2'5 de diámetro, 20 gramos de la materia grasa que se ha de analizar y 6 gotas de ácido sulfúrico puro, á 66°, se agita durante un minuto sacudiendo vivamente. En seguida se añaden 9 gotas de ácido nítrico puro á 40° y se agita nuevamente durante un minuto.

En seguida se coloca el tubo en el baño maría, cuya agua ha sido puesta previamente á la temperatura de ebullición. En la parte superior del baño hay colocada horizontalmente una placa metálica agujereada cuyos agujeros tienen un diámetro un poco superior al diámetro exterior del tubo é inferior al diámetro del reborde del tubo. Este último puede, por consiguiente, sumergirse en el agua hirviendo sostenido por la lámina. (Fig. 125.)

Se deja el tubo exactamente cinco minutos en el agua hirviendo. Al sacarlo se le pone en un baño de agua fría, mantenido por medio de algunos fragmentos de hielo entre 8 y 10° centígrados. Se retira al cabo de dos horas y se observa el estado de la masa. Es útil anotar, por más que no tenga gran importancia, las diversas coloraciones obtenidas:

- 1.º Después de la adición del ácido sulfúrico.
- 2.º Después de la adición del ácido nítrico.
- 3.º A la salida del baño maría.
- 4.º Después del enfriamiento de la masa.

La coloración obtenida después de la adición del ácido sulfúrico

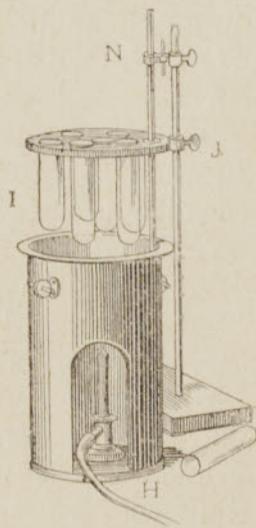


FIG. 125

Baño maría para ensayos del aceite.

y agitación de la masa, varía para los aceites de oliva desde el verde claro hasta el verde oscuro y hasta el verde negruzco.

Después de la adición del ácido nítrico, los colores varían desde el verde gris hasta el gris oscuro.

Después de la ebullición, el tinte de la masa es generalmente de un amarillo que varía desde el amarillo color de manteca hasta el amarillo oscuro.

En lo que se refiere á los aceites comestibles, este procedimiento, salvo en algunas raras excepciones, puede dar indicaciones útiles. Un aceite que no se solidifica ha de considerarse sospechoso, sometiéndolo á un examen detenido. Pero un aceite que se solidifica tampoco puede ser declarado como puro por este solo hecho, porque la adición de aceites de granos comestibles, siendo en pequeñas proporciones, no impide la solidificación.

Investigación del aceite de algodón. — El aceite de algodón extraído de las semillas del algodnero de América ó de Egipto, ha invadido desde hace algunos años los mercados de Europa. Por su olor y su sabor casi nulos, constituye un producto de adición de primer orden y frecuentemente se le emplea para este uso en la adulteración de los aceites de oliva y de la manteca; en este último caso bajo la forma de margarina de algodón.

Hoy se puede encontrar fácilmente este aceite, cuya investigación en las materias grasas parecía antes imposible.

Las propiedades de este aceite son: densidad á 18° = 0.922.

Acción de los vapores nitrosos: no producen la solidificación.

Saponificación sulfúrica: absoluta 52; relativa 144.

Índice de yodo: 105.

Punto de congelación: = 8.

Fusión de los ácidos grasos: 36 á 37°.

Solidificación de los ácidos grasos: 35.

Saturación: 18 y 17.

Solución en el alcohol absoluto: 62 por 100.

Además de estos caracteres, algunos de los cuales permiten suponer la presencia del aceite de algodón en el aceite de oliva, hay una reacción característica sobre la cual hay que apoyarse principalmente.

Uno de los procedimientos que pueden seguirse se funda en que el nitrato de plata obra directamente sobre los aceites; tiene el inconveniente de que puede hacer que se rechacen como falsificados aceites absolutamente puros.

El procedimiento seguro es el siguiente: en una cápsula de porcelana de 250 cc. se calientan 15 cc. del aceite que se ha de analizar elevando la temperatura hasta 110° próximamente. Entonces se vierte lentamente una mezcla de 10 cc. de una solución de sosa cáustica á 36° y 10 cc. de alcohol á 90°. Luego que la masa en ebullición queda límpida y homogénea, se pueden añadir 150 cc. de agua destilada caliente, y se continúa calentando la mezcla para arrojar

el alcohol. Entonces se desalojan los ácidos grasos por el ácido sulfúrico al décimo, hasta obtener una ligera reacción ácida. Cuando la separación es completa, se recoge por medio de una cuchara de platino ó de plata de cabida de unos 6 ó 7 cc., igual cantidad de ácidos grasos emulsionados y no fundidos. Se vierten los ácidos grasos en un tubo de ensayo de 2'5 c. de diámetro y de 9 c. de largo. Se les lava dos ó tres veces, cada vez con 10 cc. de agua destilada fría, se agota el agua reteniendo los cuerpos grasos por medio de la cuchara, añadiendo entonces 15 cc. de alcohol etílico á 92°, se disuelven los ácidos grasos en el alcohol por agitación, y por último, se vierten 2 cc. de un líquido de nitrato de plata al 3 por 100. Se coloca el tubo al abrigo de la luz en el baño maría que dejamos indicado, se eleva la temperatura hasta 90° centígrados, se deja evaporar próximamente la tercera parte del alcohol, reemplazándola con 1 cc. de agua destilada caliente y se continúa calentando durante algunos instantes.

Entonces se observa la coloración de los ácidos solubles que sobrenadan: la presencia del aceite de algodón determina un precipitado de plata metálica que colora en negro los ácidos grasos.

Los productos de saponificación del aceite de oliva puro, no son coloreados por este tratamiento, que es muy sensible para descubrir muy claramente de 2 á 3 por 100 de aceite de algodón.

Es muy importante operar sobre los ácidos grasos no fundidos, porque está comprobado que los lavados repetidos eliminan todos los productos aldehídicos que determinan la reacción. Además, exponiendo los ácidos grasos hidratados del aceite de algodón á la acción de un calor suave, se puede separar la parte acuosa y comprobar que ésta sola da también el precipitado característico.

Cuando la proporción de aceite de algodón pasa de 15 por 100, la parte acuosa, colocada encima de los ácidos grasos, se encuentra también coloreada de amarillo al salir del baño maría.

La saponificación previa aplicada á la investigación de la falsificación de las materias grasas constituye un nuevo método, al cual se puede recurrir con toda confianza en el análisis de los aceites comestibles ó industriales, porque no solamente da á las reacciones una extraordinaria sensibilidad, sino que las hace más claras y más precisas.

El tratamiento de los ácidos grasos agrupa sensiblemente todos los aceites en un mismo tipo, operando la mejor de las filtraciones y eliminando diversas impurezas como las materias mucilaginosas, glucósidos, etc.

Sin embargo, cuando se obtiene el precipitado característico es conveniente, por exceso de precaución, asegurarse de que la coloración negra es debida á la presencia del aceite de algodón, verificando al efecto una comprobación del cuerpo graso, porque ciertos aceites industriales, y sobre todo los de Túnez, dan alguna vez, si no han sido purificados por los fabricantes, una coloración agri-

sada que podría producir algunas dudas sobre la pureza del producto.

Con una mezcla á 5 por 100 de aceite de algodón, la reacción es absolutamente característica y la parte líquida de los ácidos grasos en el tubo aparece fuertemente coloreada.

No es necesario por consiguiente dar grande importancia á un tinte ligeramente gris que alguna vez pueden presentar los ácidos concentrados en las partes expuestas al aire ó situadas sobre las paredes del tubo. Este fenómeno debe ser atribuído bien á la acción de la luz ó bien á una rectificación deficiente.

Reasumiendo: la presencia del aceite de algodón en el de oliva está indicada:

1.º Por la acción de los vapores nitrosos, que no da una solidificación clara.

2.º Por el índice de yodo, que es más elevado.

3.º Por la coloración característica de los ácidos grasos por el nitrato de plata.

Investigación del aceite de sésamo. — Este producto es empleado como aceite alimenticio, unas veces puro y otras mezclado con aceite de oliva. El aceite comestible recientemente preparado posee un sabor dulce y agradable, pero tiene el inconveniente de alterarse muy rápidamente.

Las propiedades generales de este aceite son:

1.º Densidad á 15º: 0'923 á 0'926.

2.º Acción de los vapores nitrosos: masa líquida.

3.º Saponificación sulfúrica absoluta, 54.

4.º Saponificación sulfúrica relativa, 150.

5.º Índice de yodo, 104.

6.º Congelación, 5º.

7.º Fusión de los ácidos grasos, 26º.

8.º Solidificación de los ácidos grasos, 22º.

9.º Saturación, 17'70.

10.º Solubilidad en el alcohol absoluto, 41 por 1000.

Reacción característica. — El color rojo obtenido tratando por el ácido clorhídrico azucarado los ácidos grasos del aceite neutralizado es característico y permite encontrar el aceite de sésamo en los demás aceites.

Antes de las nuevas investigaciones de M. Milliau, se operaba directamente sobre el aceite y se tenía así el peligro de sensibles errores, porque algunos aceites de oliva perfectamente puros daban la coloración rosa ó roja, siendo por tanto rechazados como impuros.

Para este análisis es indispensable operar sobre los productos de saponificación, no debiendo ser el tratamiento directo sobre el aceite más que una operación á título de ensayo preliminar. Si no da ninguna coloración rosa ó roja, se puede estar seguro de que la muestra analizada no contiene aceite de sésamo; si por el contrario

se obtiene la reacción indicada, se comprueba el resultado como diremos más adelante.

Un aceite que después de dar la coloración roja por el tratamiento directo no da las mismas indicaciones al operar sobre los ácidos grasos, no contiene seguramente el aceite de sésamo.

Procedimiento de Milliau. — Se saponifican 15 cc. de la materia grasa que se va á examinar, por 10 cc. de una solución de sosa cáustica á 36° añadiendo 10 cc. de alcohol á 90°.

Cuando la masa en ebullición queda líquida, se añaden 200 cc. de agua destilada caliente, y se deja hervir para descartar el alcohol, desalojando los ácidos grasos por el ácido sulfúrico al décimo. Se les recoge cuando suben á la superficie en el estado pastoso, se les lava agitándolos dos veces en un tubo de ensayo con 15 cc. de agua destilada en frío, se agota y se colocan los ácidos grasos en una estufa calentada á 105°. Cuando la mayor parte del agua ha sido eliminada y los ácidos empiezan á fundirse, se les vierte sobre la mitad de su volumen de ácido clorhídrico puro, en el cual se acaba de disolver en frío y á saturación azúcar blanco finamente pulverizado, agitando vivamente el tubo de ensayo.

La presencia del aceite de sésamo se manifiesta claramente por la coloración rosa ó roja que toma la capa ácida. Los otros aceites dejan el ácido incoloro ó le comunican un color amarillento.

Esta reacción, de extrema sensibilidad, permite reconocer seguramente la presencia del aceite de sésamo en el aceite de oliva.

Hay que observar que la materia colorante roja del aceite de sésamo vira al amarillo por la acción de los álcalis y vuelve á tomar su color primitivo bajo la acción de los ácidos.

En resumen, los caracteres que permiten reconocer la presencia del aceite de sésamo en el aceite de oliva son los siguientes:

- 1.º Densidad muy elevada.
- 2.º Solidificación imperfecta por el reactivo Cailletet.
- 3.º Saponificación sulfúrica elevada.
- 4.º Índice de yodo superior al máximo admitido.
- 5.º Coloración característica de los ácidos grasos en presencia del ácido clorhídrico azucarado.

Investigación del aceite de colza. — Este producto posee un olor ligeramente picante y un sabor especial que le hace poco á propósito para la adulteración de los aceites comestibles; de modo que conviene estudiarlo principalmente desde el punto de vista de la falsificación de los aceites industriales.

Se ha comprobado en este aceite la presencia del azufre, que se descubre generalmente saponificando la materia grasa por la potasa cáustica en una cápsula de plata. Esta última no tarda en ennegrecerse si la muestra que se examina contiene aceite de colza.

Hay que observar que algunos aceites de colza no dan esta reacción, sobre todo cuando han sido purificados por la sosa cáustica, y que por otra parte se pueden encontrar, según su origen, aceites

de oliva puros que contengan vestigios de azufre y que en este tratamiento comuniquen á la cápsula un color obscuro. Por consiguiente, en esta reacción no se puede tener absoluta confianza y hay que comprobarla por otros caracteres más decisivos.

Propiedades de este aceite:

- 1.º Densidad á 15º: 0'9145.
- 2.º Acción de los vapores nitrosos: sin solidificación.
- 3.º Saponificación sulfúrica absoluta, 43º; relativa, 133º.
- 4.º Índice de yodo, 99.
- 5.º Congelación del aceite, 6'5º.
- 6.º Fusión de los ácidos grasos, 17º.
- 7.º Solidificación de los ácidos grasos, 16º.
- 8.º Saturación, 16'49.
- 9.º Solubilidad en el alcohol absoluto, 20 por 1000.

Reacciones características. — Una solución potásica tratada en caliente por el aceite de colza no purificado, se ennegrece por el acetato de plomo y se enrojece por el nitrocianuro de potasio.

Una espátula de plata empleada como agitador durante la saponificación por el alcohol, como hemos indicado, se ennegrece muy notablemente cuando el aceite de oliva contiene el de colza. El aceite de oliva puro da alguna vez la misma reacción, pero con una intensidad mucho más débil.

La acción de los vapores nitrosos, así como los puntos de fusión y de solidificación de los ácidos grasos pueden servir de buenas indicaciones para investigar esta falsificación.

CAPÍTULO XXXIX

Análisis de la manteca.—Coeficiente de dilatación.—Caracteres químicos de las mantecas.—Fusión y filtración de la manteca.—Saponificación.—Preparación de la solución de potasa.—Cómo se ponen en libertad los ácidos grasos.—Destilación de los ácidos grasos.—Dosificación de los ácidos volátiles solubles.—Dosificación de los ácidos volátiles insolubles.—Dosificación de los ácidos grasos fijos.—Saponificación.—Cómo se ponen en libertad los ácidos grasos.—Lavado de los ácidos grasos.

BIBLIOGRAFÍA.—Fleurent: *Analys. Chim.*—Behal: *Chim. org.*—Macé: *Subst. aliment.*—Milliau: *Analys des subs. alim.*

Análisis de la manteca. — Extractaremos en esta cuestión los importantes datos que proporciona un excelente trabajo de H. Müntz. El método preconizado por este sabio para investigar las falsificaciones de la manteca, es delicado, y las operaciones analíticas deben ser ejecutadas con todos los cuidados indicados por el autor, cuyo trabajo recomendamos á los que deseen más amplios conocimientos sobre este importante asunto.

Los procedimientos á propósito para reconocer la adición á la manteca natural de grasas de origen animal ó vegetal, pueden dividirse en dos categorías.

La 1.^a comprende los métodos empíricos que alguna vez ponen sobre el camino del fraude y que no sería prudente rechazar. Pero no se les ha de atribuir más valor que el que tienen en realidad, debiendo limitarnos á servirnos de las suposiciones que estos procedimientos pueden despertar para seguir la pista sobre la cual nos coloquen, pero comprobando siempre sus indicaciones.

La 2.^a categoría comprende los métodos que reposan sobre caracteres específicos y definidos relativos á la composición química y á las propiedades físicas, los cuales ofrecen una seguridad por lo menos relativa, sobre la cual puede apoyarse el químico para estar seguro de la pureza ó de la adulteración del producto.

Entre los métodos empíricos debemos citar los que se refieren á los caracteres organolépticos como el olor, el sabor, el aspecto, los cuales pueden en ciertos casos proporcionar útiles indicaciones.

Pero en los caracteres químicos y físicos es donde pueden encontrarse indicaciones más seguras.

La densidad proporciona datos de suma importancia, tomándola á la temperatura en que la manteca permanece líquida. Se puede tomar esta densidad á la temperatura del agua hirviendo por medio de un densímetro voluminoso muy sensible. Pero este instrumento es difícilmente manejable y exige una cantidad de manteca mucho mayor que aquella de que se dispone generalmente. Y como la determinación de la densidad puede dar indicaciones muy útiles, es muy importante fijarse en ella. Se puede operar de la manera siguiente, que es muy práctica: (Fig. 126.)

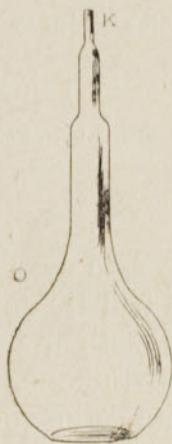


FIG. 126

Frasco para determinar la densidad de la manteca.

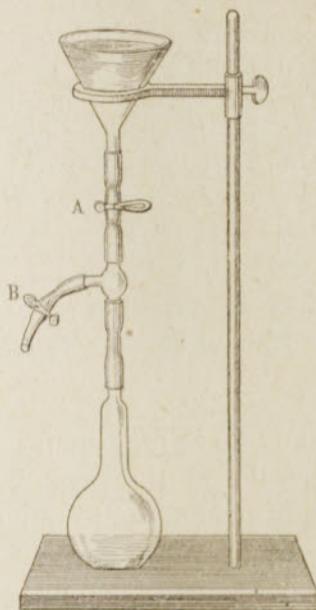


FIG. 127

Manera de llenar frascos para determinar la densidad de la manteca.

Un globo de fondo plano y de 100 cc. próximamente de capacidad, presenta un cuello largo al cual se suelda un tubo capilar, próximamente de medio milímetro de diámetro.

Este globo está graduado á la temperatura exacta de 100°.

Tomado el peso de este globo por medio de la balanza de precisión, se introduce en él la manteca filtrada en caliente por medio del siguiente procedimiento:

Por un tubo con tres orificios (Fig. 127), la extremidad del globo descrito está enlazada con una trompa de agua que hace el vacío y á un embudo que contiene la manteca fundida todavía caliente. Cuando se ha hecho el vacío estando cerrada la pinza A, se interrumpe la comunicación con la trompa cerrando la pinza B, y se abre la pinza A que establece la comunicación con el embudo.

De esta manera la manteca llena casi enteramente el globo.

No hay por qué inquietarse por las burbujas que se desprendan de la manteca y que contienen un poco de ácido carbónico y de vapor de agua; lo importante es que el globo quede casi completamente lleno.

Este globo es colocado en seguida en un baño de agua destilada hirviendo, de modo que la extremidad superior del tubo capilar salga del agua. Pero para que ninguna partícula de esta última pueda introducirse en el globo, se adapta al extremo capilar un tubo de cauchuc.

Se mantiene la ebullición del agua durante dos horas, asegurándose por un termómetro de que toda la masa tiene una temperatura uniforme, procurando que se mantenga constante el nivel del agua.

La manteca se dilata y se escapa por el tubo capilar. Al cabo de dos horas ha tomado en toda su masa la temperatura del baño. Entonces se quita el tubo de cauchuc y se apaga el fuego. El globo está exactamente lleno de manteca; se le retira del agua, se le deja enfriar y se le pesa después de enjugarlo cuidadosamente.

Pudiendo suceder que la temperatura no sea enteramente igual á 100°, es indispensable tomar la altura barométrica en el momento de la operación para poder hacer la corrección y servirse para apreciar la temperatura de un termómetro modelo.

De esta manera se obtiene la densidad á 100°, con una gran exactitud, haciendo la corrección por medio del coeficiente de dilatación de la manteca al rededor de 100°.

La densidad de la manteca pura tomada á 100° varía entre ciertos límites poco separados. La de las margarinas es sensiblemente inferior, y la introducción de la margarina animal en la manteca hace bajar la densidad.

Coficiente de dilatación. — En lo que antecede sólo hemos hablado de la densidad tomada á una temperatura única y rigurosamente constante; pero se puede tomar igualmente la densidad á diversas temperaturas, lo cual permite calcular el coeficiente de dilatación. En tal caso conviene tener en cuenta el obtener este dato entre las temperaturas idénticas, por ejemplo, entre 50 y 100°.

Parece que esta determinación no tiene gran interés; los datos recogidos parece que indican que el coeficiente de dilatación de las mantecas naturales es un poco inferior al de las margarinas; pero éste es un dato bastante inseguro.

Caracteres químicos de las mantecas. — La composición química de las mantecas difiere notablemente de la de otras grasas animales por la presencia de gliceridos, de ácidos grasos volátiles, entre los cuales el ácido butírico y el ácido caproico son los más abundantes, según hemos visto en el lugar correspondiente.

La presencia constante en proporciones comprendidas entre ciertos límites, de estos gliceridos en la manteca, puede facilitar un método de análisis que descansa sobre una base científica.

En efecto, la introducción en la manteca de otras grasas animales, privadas de estos mismos productos, bajará tanto más la proporción de ácidos volátiles propios de la manteca cuanto mayor sea la proporción de grasas extrañas que se haya añadido.

Si la proporción de estos ácidos volátiles que se pueden obtener de la manteca por la saponificación fuese constante, éste sería el medio más seguro para reconocer el fraude, cualquiera que fuese la cantidad de grasa extraña introducida. Pero esta constancia no es absoluta y la variación de los ácidos volátiles está comprendida entre ciertos límites.

A pesar de la incertidumbre que puede atribuirse á estas variaciones, la cual por otra parte sólo se produce cuando la falsificación se hace en dosis muy pequeñas, la determinación de los ácidos volátiles que se pueden obtener de una manteca por la saponificación, constituye todavía el medio más seguro para determinar la adulteración de las mantecas.

Tiene, pues, una gran importancia la determinación de los ácidos volátiles, y esta determinación no debe despreciarse jamás, puesto que proporciona la base más segura para encontrar las falsificaciones.

Numerosos modos operatorios han sido propuestos para esta dosificación, pero lo que importa es dar un método uniforme cuyos resultados han sido objeto de una comprobación rigurosa y que seguido á la letra dará los mismos resultados entre operadores diferentes. He aquí el procedimiento:

Fusión y filtración de la manteca. — Luego que llega al laboratorio la muestra de la manteca, se introduce en un vaso de precipitar que se coloca en una estufa á 40°, de cuya temperatura no conviene nunca pasar. Se deja fundir la manteca tranquilamente sin agitación alguna, viendo cómo se transforma en una capa aceitosa, límpida, que sobrenada en un líquido acuoso, que tiene en suspensión voluminosos copos de caseína; algunos de éstos nadan frecuentemente en la superficie de la manteca fundida.

La capa de manteca es cuidadosamente decantada sobre un filtro colocado en la misma estufa, evitando completamente el que sean arrastradas sobre el filtro las pequeñas gotas de agua.

De esta manera se ha separado la materia grasa de la manteca sobre la cual se ha de dirigir el análisis.

La manteca filtrada todavía líquida y hecha homogénea por la agitación, es introducida en dos ó tres frascos bien limpios y secos, que se llenan enteramente, que se tapan y se conservan al abrigo de la luz.

Estas precauciones son indispensables si se quiere conservar la manteca durante cierto tiempo con objeto de verificar durante algunos días las operaciones encaminadas á su examen.

La manteca puesta en los frascos se separa ordinariamente por el enfriamiento en partes sólidas y en partes líquidas, y cuando se

quiere tomar una parte de esta manteca para examinarla, es preciso devolverle su homogeneidad. Al efecto, se calienta el frasco entre 40 y 50° para hacer líquida toda la masa de la muestra, agitando entonces vivamente. Esta preparación previa de la muestra es común á todas las operaciones en las que se emplea la manteca fundida y filtrada.

Saponificación. — La saponificación de la manteca para dosificar los ácidos grasos volátiles debe hacerse de la manera siguiente:

En un vaso de Bohemia cilíndrico, con pico, de un diámetro de 5 c. y de 7 c. de altura, que antes ha sido perfectamente limpio y seco, y que se tara sobre el platillo de una balanza que pueda pesar al miligramo, se introducen 5 gramos de manteca, fundida y perfectamente homogénea, por medio de un tubo estirado, y evitando que caigan gotitas de manteca sobre la pared interior, puesto que toda la manteca debe encontrarse reunida en el fondo del vaso.

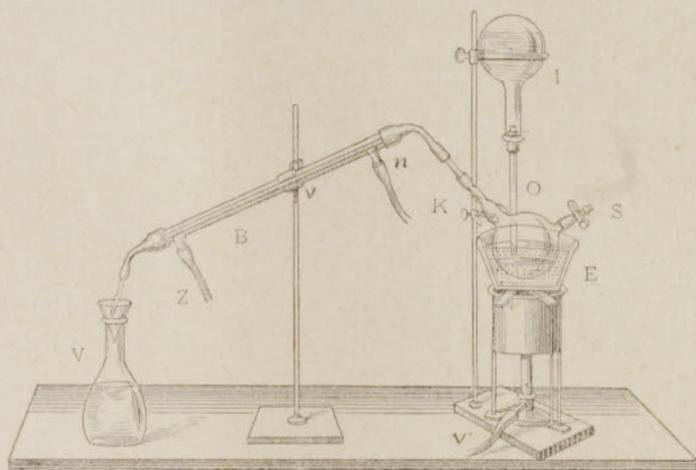


FIG. 128

Dosificación de los ácidos grasos volátiles.

Antes que la manteca se solidifique, se añaden 2'5 cc. de una solución concentrada de potasa cuya fórmula daremos más adelante. Por medio de un agitador se hace una mezcla íntima que se transforma pronto en una emulsión espesa. Se continúa agitando durante algunos minutos para poner todas las partículas de la manteca en contacto íntimo con la potasa. La masa se calienta notablemente, se endurece y la saponificación es completa á los 15 ó 20 minutos, sin que sea necesario elevar la temperatura.

A esta masa de jabón se añaden 40 cc. de agua hirviendo y se agita para hacerla disolver, colocando el vaso sobre un baño de arena caliente.

De aquí resulta un líquido perfectamente límpido que se introduce en el globo de destilación (Fig. 128) por medio de un pequeño embudo. El vaso y el embudo son lavados cuidadosamente con

pequeñas cantidades de agua caliente á fin de que el jabón sea íntegramente introducido en el globo. El volumen total del líquido no debe pasar de 60 cc.

El procedimiento que acabamos de describir es de una aplicación muy fácil y debe ser sustituido á los numerosos procedimientos de saponificación, los cuales son mucho más largos y más delicados en la práctica y algunos de los cuales hasta llevan consigo la causa de errores considerables.

Preparación de la solución de potasa. — Para que el modo operativo que recomendamos resulte perfectamente, conviene operar con una solución de potasa muy concentrada y privada de sales potásicas.

Al efecto, se toma la potasa purificada disuelta en alcohol y privada de esta manera del carbonato y sulfato. Este producto se encuentra en el comercio con el nombre de *potasa de alcohol*.

Se hace una disolución saturada á la temperatura ordinaria, y como los productos comerciales están más ó menos secos se opera de la manera siguiente:

Se disuelven próximamente 200 gramos de potasa al abrigo del aire, en agua caliente añadida en pequeñas cantidades, de manera que el volumen total de la disolución aun tibia, no pase de 100 cc. Esta disolución es conveniente para todos los casos con tal de que esté bien concentrada. Si llega á cristalizar por enfriamiento se disuelve nuevamente calentándola al baño maría y añadiendo cantidades de agua, de modo que toda la potasa quede disuelta á la temperatura próximamente de 20° y comience á dejar un depósito cristalino bajo esta temperatura.

De esta manera se tiene una disolución saturada de potasa, cuya acción sobre la materia grasa de la manteca y sobre los productos que en ella se han introducido fraudulentamente es muy rápida.

Esta preparación consiste solamente en hacer una disolución saturada de potasa.

¿Cómo se ponen en libertad los ácidos grasos? — La saponificación tiene por objeto combinar los ácidos grasos con la potasa, separándolos de los gliceridos, lo cual se consigue saturando la potasa por un ácido enérgico.

El que conviene emplear es el ácido fosfórico por razón de su fijeza. Efectivamente, este ácido es arrastrado por los vapores de agua menos fácilmente que el aceite sulfúrico por ejemplo.

Pero para evitar completamente todo arrastre de ácido fosfórico, que podría influir en la dosificación de los ácidos grasos volátiles, conviene no emplear el ácido fosfórico sino en la proporción necesaria para saturar la potasa con un muy ligero exceso, para dar una reacción ácida muy clara. Conviene, por tanto, medir el ácido fosfórico que se ha de emplear.

Para esto se toma 2'55 cc. de la solución de potasa que sirve

para la saponificación, se les tiñe por el tornasol y se determina la cantidad de solución de ácido fosfórico necesaria para obtener una reacción que aunque débil sea claramente ácida. Ésta es precisamente la cantidad de ácido fosfórico que se emplea para descomponer el jabón contenido en el globo.

La solución de ácido fosfórico ha sido preparada por otra parte disolviendo el ácido siruposo en dos ó tres veces su volumen de agua.

Cuando la adición del ácido fosfórico se ha verificado en el globo de destilar, se ve descomponerse el jabón, y los ácidos grasos forman copos de carácter lechoso.

Para regularizar la ebullición durante la destilación, se añade después del ácido fosfórico algunos granos de piedra pómez que previamente ha sido calcinada al rojo después de haber sido impregnada de ácido sulfúrico. Terminada la calcinación se la lava cuidadosamente con agua hirviendo y se la seca.

Antes de proceder á la destilación de los ácidos grasos conviene eliminar el ácido carbónico que la potasa hubiera podido absorber en el curso de la operación. Sábese, en efecto, que el ácido carbónico hace muy inciertos los virajes, y que igualmente se opone á la precisión en las graduaciones alcalimétricas. Conviene, por tanto, excluirlo de la medida en cuanto sea posible, para no tener que contar con su intervención.

Para quitarlo, se somete al vacío en el globo (Fig. 128) la mezcla hecha ácida por el ácido carbónico. Se mantiene el vacío durante algunos minutos, en frío y agitando la mezcla para facilitar el desprendimiento del ácido carbónico.

Destilación de los ácidos grasos. — Se dispone el globo relacionándolo con un refrigerante, como se ve en la Fig. 128, y colocándolo en un baño de cloruro de calcio de una concentración tal, que á la ebullición marque aproximadamente 120°. Además se dispone un recipiente lleno de agua para mantener constante el nivel del baño de cloruro de calcio.

El producto de la destilación, condensado por el refrigerante, se vierte en un pequeño filtro de papel Berzelius que ha sido previamente mojado con agua y que está colocado sobre un frasco graduado de 400 cc.

Este filtro tiene por objeto retener los ácidos insolubles en el agua que han sido volatilizados ó arrastrados en el curso de la destilación. De esta manera el producto destilado se divide en dos fracciones:

1.^a Los ácidos solubles en el agua que comprenden casi exclusivamente el ácido butírico y el ácido caproico.

2.^a Los ácidos insolubles en el agua que, humedecidos constantemente por el líquido acuoso condensado cargado, cada vez menos, de ácidos solubles, son despojados por este lavado metódico de los ácidos solubles que podían retener.

Dicho esto previamente, he aquí cómo se conduce la destilación:

El baño de cloruro de calcio, una vez sostenido á la ebullición, se deja destilar casi enteramente los 60 cc. que habían servido para deshacer el jabón y practicar el lavado. Cuando en el globo no quedan más que unos 5 cc. de agua, lo cual es muy fácil de ver, se añade por la tubulura lateral, que lleva un cautchuc y una pinza, y por medio de una pipeta graduada, próximamente 20 cc. de agua hirviendo.

El extremo capilar de la pipeta es introducido previamente en el tubo de cauchuc; se abre en seguida por la parte inferior de la pipeta la pinza y se deja caer el líquido cerrando la pinza antes que la salida del líquido sea completa.

De este modo el contenido del globo jamás está en contacto con el aire exterior, y no puede producirse ningún desprendimiento de vapores ácidos.

Cuando la concentración del líquido acuoso en el globo ha llegado nuevamente á unos 5 cc., se repite esta adición de 20 cc. de agua, y esto hasta que el volumen del líquido recogido sea de 400 cc.

La operación dura próximamente cinco horas y se puede repetir ocho ó diez veces.

Es indispensable operar estas introducciones de agua, sirviéndose de agua destilada y previamente hervida para que esté privada de ácido carbónico y que por eso se introduce hirviendo en el globo.

De esta manera se han recogido: en el frasco 400 cc. de agua que contiene los ácidos grasos volátiles solubles en el filtro que se presentan bajo la forma de gotitas aceitosas ó bajo la de un magma voluminoso en el cual entra el agua en su mayor parte.

Dosificación de los ácidos volátiles solubles. — El líquido que ha sido recogido, desembarazado por el filtro de los ácidos insolubles, es con frecuencia algo opalescente, lo que es debido á vestigios de ácidos grasos insolubles que han sido arrastrados. No hay por qué preocuparse de esta opalescencia y se procede desde luego á la dosificación por el agua de cal.

El índice del viraje es el tornasol preparado con los panes del comercio y del cual se añaden un número de gotas siempre igual para dar un color bien fijo al líquido.

Por medio de una pipeta graduada se vierten de una vez 50 cc. de agua de cal; después se completa el viraje por la misma agua de cal contenida en una bureta graduada.

El tornasol pasa por las tintas intermediarias; pero no hay que detenerse por esto y se debe continuar vertiendo el agua de cal hasta el momento que la tinta azul uniforme aparece en el líquido. Este viraje es fácil de conocer. Después de un poco de práctica, no es fácil caer en error por las tintas intermediarias que se producen.

Conviene recordar que el ácido carbónico no produce una acción perturbadora, puesto que ha sido cuidadosamente eliminado de todos los productos que entran en la operación.

Entonces se ve el volumen de agua de cal vertido y se puede expresar en ácido sulfúrico la cantidad de ácidos obtenidos. En este caso es necesario tomar cuidadosamente la graduación del agua de cal con el ácido sulfúrico graduado.

De esta manera se puede referir á una misma unidad los ácidos volátiles solubles, los cuales dosificados de este modo se mantienen entre límites notablemente menos separados que los que se obtenían hasta el presente por la graduación en conjunto de todos los ácidos volátiles.

Los prácticos encontrarán puntos de comparación entre las mantecas naturales de origen seguro.

En el caso de un descenso notable de los ácidos volátiles solubles, se podrá estar seguro de la falsificación.

Dosificación de los ácidos volátiles insolubles. — Los ácidos recogidos sobre el filtro en el estado de gotitas aceitosas ó alguna vez de un magma voluminoso, pueden igualmente ser dosificados. Pero conviene decir que su determinación, en conjunto, sólo presenta un interés muy secundario. Efectivamente, sucede casi siempre así y su proporción es mucho más variable que la de los ácidos volátiles solubles.

Separándolos de éstos se da á la determinación de los últimos un valor mayor que por la determinación en conjunto de los ácidos volátiles. Tampoco el viraje presenta las incertidumbres que había antes, y se consigue instantáneamente, lo que no sucede dejando los ácidos volátiles insolubles mezclados con los otros.

Sea como quiera, si se ha de dosificar separadamente los ácidos volátiles insolubles, es necesario operar en presencia del alcohol que los disuelve.

Con este objeto se pone en un pequeño vaso de precipitar el filtro que contiene estos ácidos; se añade próximamente 15 cc. de alcohol privado de ácidos y de álcalis; se deslie por medio de una varilla para disolver bien los ácidos, se tiñe con el tornasol, y se gradúa entonces con el agua de cal hasta que se haya obtenido el tinte azul persistente. El viraje es de una gran limpieza.

Se puede también por medio del alcohol expresar en ácido sulfúrico el conjunto de ácidos grasos volátiles insolubles; pero repetiremos que esta determinación no presenta gran interés porque sus ácidos insolubles, muy variables de una manteca á la otra, pasan á la destilación, mientras que los ácidos volátiles solubles quedan casi íntegramente contenidos en los 400 cc. destilados en primer lugar.

Dosificación de los ácidos grasos fijos. — Un procedimiento de investigación como el que vamos á indicar lo es igualmente de dosificación, y á él conviene dar gran valor; es éste la determinación de los ácidos grasos fijos que sirve de complemento y de comprobación al determinar los ácidos grasos volátiles.

Está fundado en la consideración de que en la manteca natural

de vaca, se encuentran gliceridos y ácidos volátiles y que por consecuencia los gliceridos de ácidos fijos están en menor cantidad que en las otras grasas, privadas de la combinación de ácidos volátiles y compuestos enteramente de ácidos grasos fijos.

Para fijar las ideas supongamos que la manteca dé 87 por 100 de ácidos grasos fijos y que las otras grasas, tales como la margarina, dan 95 por 100 de ácidos grasos fijos. Se comprende que esta dosificación facilita un medio de reconocer la falsificación y de determinar la proporción de grasas extrañas añadidas. En realidad la proporción de ácidos grasos fijos que se pueden retirar de la manteca no es constante, pero está comprendida entre límites relativamente estrechos, y el método de investigación que describimos aquí puede proporcionar grandes servicios en la comprobación de las falsificaciones de las mantecas, á condición de que sea aplicado con gran rigor y en condiciones siempre absolutamente idénticas.

Saponificación. — La saponificación se hace sobre la manteca fundida y filtrada, operando en frío con una solución concentrada de potasa, en condiciones absolutamente idénticas á las que hemos descrito en la dosificación de los ácidos volátiles.

Pero aquí operamos sobre 40 gramos de manteca pesada al miligramo en un vaso de Bohemia cilíndrico, de pico, de 250 cc. de capacidad, y poniendo también 5 cc. de la solución de potasa.

Después de haber producido la emulsión por una agitación continuada durante algunos minutos, se deja en reposo durante 20 á 30 minutos, y se disuelve en seguida el jabón formado en 150 cc. de agua caliente. Se continúa calentando en el baño de arena sin llegar á la ebullición, y se agita frecuentemente hasta que el jabón quede completamente disuelto. Este modo operatorio es pues el mismo que hemos indicado para la saponificación de los ácidos volátiles.

Cómo se ponen en libertad los ácidos grasos. — La solución límpida que se obtiene es adicionada con 15 cc. de ácido sulfúrico á $\frac{1}{5}$ en volumen, cantidad más que suficiente para neutralizar la potasa.

Los ácidos grasos son puestos en libertad en forma de copos; se continúa elevando la temperatura en el baño de arena, agitando de tiempo en tiempo hasta que los ácidos grasos sobrenadan en la solución acuosa, teniendo el aspecto de un aceite perfectamente límpio.

Es preciso tener buen cuidado en mantener en el baño de arena una temperatura moderada á fin de evitar la ebullición ó un exceso de temperatura en el líquido que proyectaría los ácidos grasos.

Lavado de los ácidos grasos. — Estos ácidos deben ser separados enteramente del líquido acuoso en el cual están mezclados como también de los ácidos grasos solubles á los cuales retienen fuertemente. Con este objeto se les recibe sobre un filtro y se les lava con el agua caliente.

El filtro debe estar formado por papel de filtrar grueso, resis-

tente y que no presente desigualdades. Es preciso examinarlo por transparencia y rechazar todos los papeles que presenten defectos. Es preciso además asegurarse bien y no emplear el papel Berzelius ó papeles análogos que no ofrecen bastante solidez.

Se corta un filtro redondo (Fig. 129 B) de 0'14 metros de diámetro dejando sobre un punto del contorno una pequeña oreja de 0'02 metros de ancho y de 5'6 milímetros de altura. Se pliega el filtro en cuatro partes de modo que la oreja se encuentre sobre la parte del filtro que no presenta más que un solo espesor de papel.

El filtro se coloca en un embudo, en el cual se aplica exactamente subiendo casi hasta su borde, de manera que la oreja salga por encima. El filtro es mojado con agua y los pliegues son cuidadosamente pegados con el agua sobre la pared del embudo.

Entonces se vierte el contenido del vaso de Bohemia sobre el filtro bien mojado aplicando el pico sobre la oreja, lo que permite evitar toda pérdida de ácidos grasos que podría seguir la pared exterior de la vasija. Cada vez que se vierte se tiene cuidado de no retirar el vaso sino después de haber enjugado el pico sobre la oreja.

Cuando el contenido del vaso está todo sobre el filtro, se lava el vaso 5 ó 6 veces con agua caliente de manera que se desprendan cuanto sea posible todos los restos de acidez grasos, y todo se vierte sobre el filtro.

El lavado sobre el filtro debe hacerse con el agua muy caliente previamente privada de aire por la ebullición y cuya temperatura debe aproximarse lo posible á 100°, pero sin que el agua esté en ebullición. He aquí la manera de operar:

Sobre una mesita (Fig. 129) colocada más alta que el filtro se encuentra un gran matraz A, calentado por un hornillo y que lleva hasta el fondo un tubo de cristal enlazado con un largo tubo de cauchuc cuya otra extremidad lleva un tubo de cristal estirado y una pinza. Como el tubo de cristal debe ser sostenido con la mano, es conveniente fijarlo en un trozo de corcho que permite cogerlo sin quemarse.

El conjunto de este sistema forma un sifón que sirve para traer el líquido caliente que ha de lavar los ácidos grasos. Cuando esta agua no se calienta hasta la ebullición, no hay que temer la llegada de burbujas de vapor que ocasionarían proyecciones.

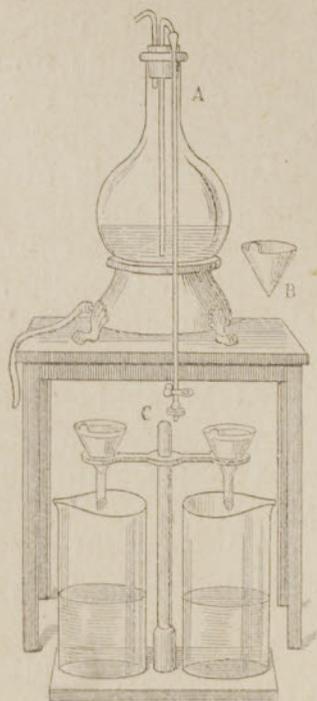


FIG. 129

Lavado de los ácidos grasos fijos.

Estando todo así dispuesto, se lavan los ácidos grasos llevando el chorro del agua á su superficie, de manera que se remuevan y se quiten también más fácilmente los ácidos solubles.

Este lavado debe ser continuo durante largo tiempo hasta que se haya obtenido un litro y medio de agua del lavado. Entonces se puede considerar los ácidos grasos como prácticamente purgados de los ácidos solubles que habían retenido.

Luego que la última agua del lavado ha salido, se sumerge el embudo en un vaso lleno de agua fría, de manera que esta agua llegue exteriormente hasta el nivel superior de los ácidos grasos en el filtro. La solidificación se verifica en un cuarto de hora. Se retira el embudo del agua, se deja agotar bien, se saca el filtro y se le coloca sobre un plano, después de abrirlo, sobre algunos dobles de papel chupón.

Los ácidos grasos casi en su totalidad están reunidos en una masa cónica, pero aun queda una pequeña cantidad de ellos adherida al papel.

Cuando el filtro está bien enjugado, se despega con la hoja de un cortaplumas, se quita fácilmente y se coloca sobre un vidrio de reloj.

Algunas veces algunas gotitas de ácidos grasos han atravesado el filtro; se las encuentra fijadas por el enfriamiento en la superficie de las aguas del lavado. Es fácil reunir las con la hoja del cortaplumas, añadiéndolas á las que hay en el vidrio de reloj.

En cuanto al filtro, se le deja secar espontáneamente al aire y se le introduce en seguida en un tubo de agotamiento.

El vaso de Bohemia en el cual se había hecho la saponificación retiene aún pequeñas cantidades de ácidos grasos. Se le seca á la estufa y después se pasa dos ó tres veces por el éter anhidro, que se vierte sobre el filtro contenido en el tubo de agotamiento. Se continúa el lavado de este último con el éter.

Las soluciones etéreas son recogidas en un pequeño cristizador de cristal de Bohemia previamente seco y tarado. Se deja que evapore el éter espontáneamente y después se lleva á la estufa de agua caliente á 100° durante una hora.

Los ácidos grasos insolubles desprendidos del filtro se encuentran por consiguiente en su mayor parte en el vidrio de reloj, y los que habrían podido quedar pegados al vaso de Bohemia ó del papel, en el pequeño cristizador.

Ayudándose del cortaplumas se reúnen en este cristizador los ácidos grasos que se habían colocado en el cristal de reloj. Entonces se colocan los ácidos grasos en la estufa de agua caliente y se les deja allí exactamente durante 12 horas, al cabo de las cuales se les deja enfriar y se les pesa.

El peso obtenido multiplicado por 10 da la proporción de ácidos grasos contenidos en 100 de la manteca que se ensaya.

CAPÍTULO XL

Dosificación de las materias grasas en los vegetales. — Separación de los ácidos tártrico, cítrico y málico contenidos en los jugos vegetales. — Dosificación del agua en los jugos vegetales. — Análisis de la uva y de las frutas. — Composición de la pulpa. — Composición del jugo. — Extracto. — Dosificación del azúcar. — Dosificación del tártrato y de los ácidos libres. — Dosificación de las materias nitrogenadas. — Método de Kjeldahl. — Dosificación de las materias minerales en la uva. — Composición química centesimal de la pulpa de uva.

BIBLIOGRAFÍA. — Lindet: *C. R. de l'Acad.*, t. CXXII, pág. 1135. — Fleurent: *Analys. chim.* — J. Dujardin: *Inst. prat. d'analys.*

Dosificación de las materias grasas vegetales. — La dosificación de las materias grasas en los tejidos vegetales se hace por extracción de estas materias sobre un peso conocido, por medio del éter, de la bencina ó del sulfuro carbónico.

En los laboratorios es recomentable especialmente el empleo de la bencina cristalizable que hierve fácilmente al baño maría y que no presenta los peligros de inflamación y explosión del éter y del sulfuro de carbono. La cuestión de gasto no merece consideración, puesto que se puede recuperar la pérdida por destilación del disolvente empleado.

El vegetal, los granos ó sus productos, son reducidos á polvo muy fino y tratados por el disolvente elegido. Para esto se puede operar bien por simple lavado, bien por un aparato continuo.

Cuando se opera por simple lavado, se necesita una gran cantidad de disolvente. Se coloca el producto sobre un embudo cerrado por una llave, se vierte el disolvente, se deja en contacto durante algún tiempo y después se deja salir el líquido abriendo la llave. Se vierte de nuevo el disolvente y se continúa esta operación hasta que una gota del líquido que cae no deje en la evaporación ninguna señal de materia grasa.

Entonces se pone el líquido en un globo tarado y se hace desaparecer el disolvente por destilación; se pesa el globo y por diferencia se tiene el peso de la materia grasa.

Cuando se emplea un digestor continuo, el líquido disolvente se

colocado en el globo de la capacidad inferior, y el producto vegetal encerrado por un tapón de amianto ó de algodón en la media. Se coloca en el tubo de seguridad superior un poco del líquido empleado.

Entonces se calienta el globo en el baño maría hasta que hierva poco á poco el disolvente; los vapores desprendidos suben por el tubo lateral, se condensan en el globo superior y el líquido obtenido cae sobre el producto, disuelve la materia grasa, desciende sobre el globo inferior, entra de nuevo en ebullición y se va repitiendo de la misma manera. Así se puede con una pequeña cantidad de disolvente agotar una masa relativamente grande de productos.

Cuando la materia grasa está totalmente reunida en el globo inferior y se destila, se seca la materia grasa á 100° y se pesa.

Cuando se emplea un líquido muy volátil como el éter ó el sulfuro de carbono, es prudente reemplazar en este aparato el tubo de seguridad por un refrigerante ascendente que acabe la condensación de los vapores en exceso y haga volver el líquido condensado al aparato.

Separación de los ácidos tártrico, cítrico y málico contenidos en los jugos vegetales. — Se debe á M. Lindet un método de investigación y separación de estos ácidos fundado en la insolubilidad del citrato ácido de quina

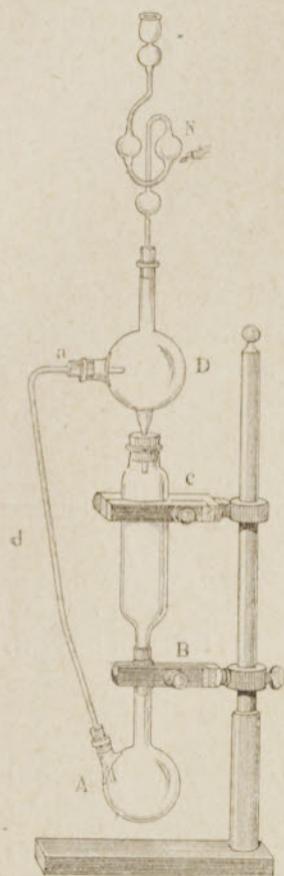


FIG. 130

Digestor continuo de PAYEN.

ina y del malato ácido de cinconina, después de la precipitación previa del ácido tártrico. Se opera de la manera siguiente:

Se trata el jugo vegetal por cuatro veces su volumen de una mezcla en partes iguales de alcohol y de éter; si el jugo contiene ácido tártrico libre se añade con precaución potasa para transformar este ácido en bitartrato. Se abandona 24 horas, al cabo de las cuales se separa el ácido tártrico bajo la forma de precipitado de bitartrato potásico.

Se separa el líquido etéreo alcohólico, se evapora el éter y el alcohol y se precipitan los ácidos que quedan por un exceso de subacetato de plomo. Se filtra, se lava el precipitado y se le descompone por una corriente de hidrógeno sulfurado, quedando así los ácidos en libertad. Se lava el precipitado de sulfuro de plomo y se evapora en el vacío el líquido filtrado hasta la consistencia siruposa. Se trata el residuo por el alcohol metílico concentrado lo más posible y se hace un volumen conocido.

Entonces se toma un volumen medido del líquido, se le diluye

en el alcohol metílico, de modo que la solución sea de 2.5 por 100 de ácido y se añaden cantidades crecientes de quinina en polvo hasta que el líquido después de algún tiempo de agitación, se congele en masa cristalina. La cantidad de quinina añadida no debe pasar de 160 á 170 por 100 del ácido cítrico supuesto en el líquido.

Es preciso evitar, en efecto, añadir un exceso de quinina que redisolvería, momentáneamente al menos, el citrato ácido y formaría el citrato neutro más soluble. Cuando las proporciones de quinina que conviene añadir han sido determinadas, se trata el resto del líquido por la cantidad de quinina que según el cálculo sea necesaria, se filtra después de 24 horas de reposo y se recommienza de nuevo sobre las aguas madres la misma operación.

Si el líquido no ha precipitado en estas condiciones, esto es, si no contiene ácido cítrico, se busca el ácido málico, añadiendo aún en un volumen conocido del líquido metílico, lo más concentrado posible, cantidades crecientes de cinconina, cuya dosis máxima se debe fijar en 140 á 150 por 100 de la cantidad de ácido málico apreciada.

En el caso en que los dos ácidos coexistan se puede, cuando los líquidos no precipitan por la quinina, añadir la cinconina, cuya acción no es contrariada por la quinina en exceso.

Entonces es fácil retirar de las sales de cinconina y de quinina obtenidas, los ácidos correspondientes; basta con añadir á la solución acuosa de estas sales, el amoníaco, filtrar para separar el alcaide, precipitar el líquido por el subacetato de plomo para descomponer en seguida el precipitado por el hidrógeno sulfurado.

También puede hacerse insoluble la base por la barita y descomponer la sal de barita por el ácido sulfúrico.

Dosificación del agua en los jugos vegetales. — Se puede emplear como continente del jugo durante la desecación, bien un platillo tarado de platino, bien una cápsula de platino que contenga sílice calcinada ó pómez pulverizada, lavada primeramente con ácido sulfúrico y después con agua, seca y calcinada. La cápsula que contiene una cierta cantidad de sílice ó de pómez es colocada en la estufa, notándose el peso cuando ya no varía. Se reparte entonces sobre la superficie un volumen conocido del jugo, se añade un poco de alcohol, se mezcla el todo y se lleva á la estufa, observando para calentar las debidas precauciones. Se anota de nuevo el peso cuando llega á ser constante y la diferencia entre las dos pesadas da el peso del agua por el volumen de jugo empleado. Se deduce la cantidad de agua contenida en 100 cc. Conociendo el agua por 100 cc. de jugo y la densidad de este jugo, se deduce el agua por 100 en peso y por diferencia se tiene la materia seca.

Análisis de la uva y de las frutas. — Entre las frutas destinadas á la alimentación humana, la uva es seguramente la que ofrece una cosecha más abundante y por consiguiente conviene ofrecer un mé-

todo, mediante el cual se determine la cantidad de elementos utilizables contenidos en esta fruta y que pueden aplicarse al análisis de las demás frutas.

Elegiremos entre otros, como uno de los más prácticos, el método analítico de M. Aimé Girard, que es uno de los que más han estudiado esta fruta y han dado reglas más prácticas para su reconocimiento.

En esta fruta se encuentran tres elementos: la pulpa que forma la parte principal, la piel que envuelve esta pulpa y las pepitas contenidas en medio del grano.

Para determinar los tres elementos constitutivos del grano se procede de la manera siguiente:

Se toma el peso de 100 gramos de granos maduros y bien sanos, elegidos sobre varios racimos. Estos granos son separados en dos partes por medio de un cuchillo que corte bien. Cada una de estas partes es cogida por la piel y vaciada por medio de una pequeña espátula de madera, de modo que queden separadas la piel y la pulpa.

Aisladas así las pieles y después de enjuagarlas entre varios dobles de papel chupón se pesan para evitar la desecación. De la masa de pulpa extraída por esta operación se retiran las pepitas, las cuales son enjugadas sobre papel de filtro y pesadas. Si del peso inicial de los 100 gramos se resta el peso de las pieles y el de las pepitas, tendremos el peso de la pulpa.

Composición de la pulpa. — Esta se compone de la parte leñosa y del jugo. Para apreciar estos dos elementos que en junto se presentan bajo la forma de una masa gelatinosa humedecida por un líquido azucarado y ácido, se procede de la manera siguiente:

La pulpa procedente de 100 granos separados de la piel y de las pepitas, se estruja suavemente, se pesa y se pone sobre un filtro sin pliegues, donde se lava con agua destilada. Concluido el lavado se enjuga el filtro todavía húmedo, sobre papel de filtrar, haciendo desprender la parte leñosa que se pesará después de desecar á 100°. Si del peso de la pulpa se resta el de la parte leñosa quedará el peso del jugo.

Composición del jugo. — Siendo este líquido muy alterable es preciso ejecutar lo más rápidamente posible la dosificación de los elementos susceptibles de alteración. Para la facilidad de las operaciones es conveniente tener una buena cantidad del jugo, para lo cual el fruto simplemente separado del racimo es estrujado y la masa se pone en una vasija. El líquido turbio obtenido de esta manera se filtra cuidadosamente.

Este jugo filtra con mucha lentitud, así es que se debe comenzar por quitar el líquido filtrado al cabo de algunas horas para tomar la densidad y dosificar los productos más alterables como extracto y azúcar, la acidez, etc.

Para determinar los otros elementos, nitrógeno y materias mi-

nerales, se puede esperar más tiempo y servirse de un jugo puesto á filtrar de 12 á 24 horas antes.

En las operaciones siguientes se opera siempre sobre un volumen conocido de jugo; en los cálculos de análisis este volumen deberá ser referido al peso y por consiguiente importa conocer la densidad del líquido.

El procedimiento más práctico consiste en pesar exactamente 50 cc. del jugo filtrado en un globo graduado de cuello estrecho. El peso encontrado dividido por 100 da la densidad.

Extracto. — La dosificación del agua en el jugo, es decir, el extracto, presenta algunas dificultades. En caliente aun, á la temperatura de 60°, los ácidos contenidos en el jugo caramelizan la materia azucarada y la transforman en materia úlmica; esto es, en frío solamente y operando en el vacío es como puede hacerse una dosificación exacta de las materias extractivas, si bien se necesitan además otras precauciones particulares.

En efecto, la fermentación alcohólica puede ser en este caso una causa grave de error. Rápidamente esta fermentación invade el líquido azucarado y al cabo de algunos días el azúcar, transformado en alcohol, ha desaparecido enteramente.

Estos accidentes pueden evitarse empleando los agentes anti-sépticos. Añádese al jugo azucarado del cual nos proponemos hacer el extracto, una pequeña cantidad de esencia de mostaza. En la práctica se opera sobre una pequeña cantidad de jugo; 10 cc. á lo más se colocan en un pequeño vaso tarado y de fondo plano, en el cual se hace caer una gota de esencia de mostaza, abandonando el todo bajo una campana de vacío en presencia del ácido sulfúrico ó del cloruro de calcio.

Al cabo de 24 horas la masa del jugo está ya solidificada, pero contiene todavía bastante agua y es preciso continuar durante algún tiempo la evaporación lenta para llegar á una sequedad completa. El extracto será pesado cada dos días hasta llegar á un peso invariable.

Dosificación del azúcar. — En un vaso graduado de 100 cc. se introducen 10 cc. del jugo filtrado, se dilata con agua y se añaden 10 cc. de la disolución de subacetato de plomo. Después de haber completado el volumen hasta 100 cc., se agita para hacer homogénea la mezcla, arrojándola sobre un filtro.

Se dosifica el azúcar sobre 10 ó 20 cc. del líquido según la riqueza sacarina del fruto. El método ponderal debe ser preferido al método volumétrico, según hemos visto al tratar de los azúcares.

Dosificación del tártaro y de los ácidos libres. — En la acidez de la uva intervienen no sólo el tartrato ácido de potasa, sino también los ácidos libres en proporción importante. Entre éstos se encuentran el ácido tártrico, el ácido málico, muy abundante, y al lado de éstos y en pequeñas cantidades se encuentran también el ácido fórmico, el succínico y paratártrico.

Se comienza por dosificar la acidez total por los medios ordinarios conocidos en acidimetría. Conviene hacer notar que es indispensable operar sobre el jugo fresco á fin de evitar toda acidificación secundaria que podría producirse bajo la influencia de la fermentación. La acidez se expresa en ácido sulfúrico.

La proporción de ácido tártrico en el estado de bitartrato de potasa se evalúa directamente poniendo en un frasco de fondo plano 50 cc. de jugo fresco y filtrado, y añadiendo 200 cc. de una mezcla de partes iguales de alcohol y de éter, agitando y abandonando el todo durante algunos días.

Al cabo de este tiempo se separa por filtración el líquido de los cristales que contiene y el ácido tártrico libre contenido en el líquido etéreo-alcohólico filtrado es dejado aparte. Los cristales de bitartrato de potasa recogidos se redisuelven en agua caliente.

Se toma la graduación acidimétrica de la solución acuosa obtenida y se tiene en cuenta que 1 cc. de potasa normal corresponde á la acidez de 0'188 gramos de hidrato de potasa.

El líquido etéreo-alcohólico separado del bitartrato de potasa se divide en dos partes iguales: una de ellas es exactamente neutralizada por la potasa y después mezclada con la otra mitad, dejando el todo en reposo durante algunos días, como hemos dicho anteriormente.

En estas condiciones la presencia de los otros ácidos, y principalmente la del ácido málico, no se opone en nada á la precipitación del bitartrato de potasa formado á expensas del ácido tártrico libre. Los cristales de este tártaro depositado son disueltos en el agua hirviendo y la disolución obtenida se somete á la graduación acidimétrica. Un cc. de potasa normal empleada en esta graduación corresponde á 0'150 gramos de ácido tártrico.

Si de la acidez total del jugo expresada en ácido sulfúrico se resta la suma de acidez del bitartrato de potasa y del ácido tártrico libre, calculadas también en ácido sulfúrico, se obtendrá la acidez málica en ácido sulfúrico.

Sabiendo que 1 cc. de ácido sulfúrico normal corresponde á 0'067 gramos de ácido málico, es fácil determinar por el cálculo la cantidad de este último ácido.

Dosificación de las materias nitrogenadas. — En un frasco cónico de capacidad conveniente se ponen 50 cc. del jugo filtrado, el cual es sometido á la evaporación hasta la sequedad á una temperatura próximamente de 60°.

El residuo obtenido es atacado en este mismo frasco por el ácido sulfúrico.

Método de Kjeldahl para dosificar el nitrógeno. — Se tara, desde luego, un vaso de fondo plano con tapón esmerilado, de cristal de Bohemia y de forma cónica, cuya forma es ventajosa para la reacción por el ácido sulfúrico.

Si la substancia es sólida se introduce un peso elegido aproxi-

madamente, y después de secarlo á la estufa se toma por diferencia el peso definitivo. Si la substancia es líquida se introduce en el frasco un volumen conocido y se le evapora en la estufa hasta la sequedad.

Este método está basado sobre la transformación del nitrógeno orgánico en amoníaco por la acción, á una temperatura próxima de la ebullición, del ácido sulfúrico añadido con el mercurio metálico, con el sulfato de cobre anhidro ó con el óxido rojo de mercurio. El amoníaco combinado finalmente con el ácido sulfúrico, es puesto en libertad y dosificado.

El ácido sulfúrico necesario para la operación puede prepararse de la manera siguiente: en una probeta graduada de un litro, se vierten 660 cc. de ácido sulfúrico puro á 66° B; después, agitando 340 cc. de ácido sulfúrico fumante llamado de Nordhausen. El líquido, que se calienta un poco durante la operación, está dispuesto para servir después de enfriado y se le conserva en frascos tapados al esmeril.

El procedimiento es el siguiente: después de hecha la pesada definitiva, se pone sobre el frasco un pequeño embudo, por medio del cual se vierten próximamente 20 cc. del ácido sulfúrico preparado. Esta cantidad de ácido, por 0.500 á 1 gramo de materia que se emplea generalmente, en el caso de substancias á la vez ricas en nitrógeno y en hidratos de carbono, se puede aumentar un poco. Se añade en seguida una gotita que representa próximamente un gramo de mercurio metálico si se emplea el mercurio, pudiéndose reemplazar por 2 ó 3 gramos de sulfato de cobre anhidro en polvo.

Entonces se coloca el frasco, siempre con el embudo, sobre la placa metálica de un soporte de calentamiento, bajo el cual se enciende fuego, moderadamente al principio, aumentando la temperatura muy gradualmente. Al principio la reacción es muy viva á consecuencia del desprendimiento gaseoso; cuando se hace más lenta se disminuye el gas de modo que el ácido sulfúrico quede á la temperatura lo más cercana posible de la ebullición, cuya temperatura se mantiene aún una media hora después que el líquido ha quedado completamente incoloro.

Generalmente se recomienda detener la reacción cuando el líquido llega á ser límpido sin que la decoloración sea completa; pero esto es un grave error que puede transmitirse á los resultados hasta disminuir en 1 por 100 la cifra exacta. Se ha observado, efectivamente, que ciertas leuceínas que son formas de paso del nitrógeno orgánico al estado de amoníaco, son difícilmente atacables por el ácido sulfúrico. Estas leuceínas son probablemente las que existen aún al fin del ataque, y no estando completada su hidratación sino cuando ha desaparecido todo el color del líquido, se cometen ciertamente errores sensibles al detener demasiado pronto la acción del ácido sulfúrico. Es este un punto capital sobre el cual hay que fijar principalmente la atención.

Cuando el líquido está perfectamente incoloro se le deja enfriar, se le dilata en agua con precaución, y entonces se le vierte con las aguas del lavado cuya capacidad varía de 750 cc. á 1 litro. Todavía se dilata más con agua, se añade un ligero exceso de solución de sosa á 60 por 100, y después 40 á 50 cc. de la solución de sulfuro de sodio para destruir una combinación difícilmente descomponible de mercurio y de amoníaco, y se destila éste por medio de un refrigerante, de Schlæsing.

Estas últimas operaciones, ó sean saturación por la sosa y el sulfuro de sodio, adaptación del globo al refrigerante, deben ser hechas lo más pronto posible para evitar toda pérdida de amoníaco.

Durante la adición de la sosa, si el líquido se calienta demasiado, es prudente enfriarlo por una corriente de agua.

Se recibe el líquido amoniacal que destila en un vaso que contenga el ácido sulfúrico normal medido por medio de una pipeta y adicionado de algunas gotas de tintura de tornasol. La punta del tubo de bolas adaptado á la extremidad del refrigerante, debe estar sumergida en el líquido.

La operación está terminada cuando, presentando un papel de tornasol rojo á la gota líquida que cae del refrigerante, se reconoce que esta gota queda sin acción.

Entonces se quita el tubo de bolas, se le lava y se reúnen las aguas del lavado al líquido ácido; se gradúa en seguida por medio de la solución de potasa normal el ácido que no ha sido saturado por el amoníaco destilado.

Supongamos que se han puesto N cc. de ácido sulfúrico normal y que han sido necesarias n cc. de potasa normal para producir el color blanco en el líquido rojo ácido. En este caso $(N-n) 0.01$ indicará la cantidad de nitrógeno contenido en el producto que se analiza.

Dosificación de las materias minerales en la uva. — Se evaporan en una cápsula de platino 50 cc. del jugo filtrado; el residuo es calcinado al rojo naciente para evitar la fusión del carbonato de potasa. La materia carbonosa lexiviada con agua, el carbon obtenido incinerado de nuevo y el producto de la segunda incineración son añadidos á la solución salina procedente de la lexiviación, haciendo que el todo evapore hasta la sequedad en una cápsula tarada, siendo después ligeramente calcinado y después pesado.

Composición química centesimal de la pulpa de uva. — Densidad del jugo, 1.092.

Agua, 75.31.

Azúcar fermentescible, 19.55.

Bitartrato de potasa, 0.87.

Acido tártrico libre, 0.

Id. málico y otros, 0.23.

Materias nitrogenadas, 0.46.

Materias no dosificadas, 3.36.

Materias minerales, 0'06.

Parte leñosa insoluble, 0'36.

Total, 100.

El análisis de las frutas puede hacerse de manera idéntica al de la uva. Se determinará la proporción de elementos inutilizables, peciolos, pieles, pepitas, núcleos, y se hará el análisis completo de la pulpa. En esta pulpa se dosificará generalmente la humedad, la parte leñosa, los azúcares, las materias nitrogenadas y minerales, y por último la acidez. Estas dosificaciones se verificarán sobre jugos extraídos por expresión, y en la mayoría de los casos se verificarán las operaciones sobre un volumen conocido del jugo, buscando la precipitación de la pectina que se pesará, observando todas las precauciones indispensables en el análisis de estos productos.
