

Anales de la Junta para ampliación de estudios é investigaciones científicas.

Tomo II.

Memoria 6.^a

MÉTODOS
DE
ANÁLISIS DE ALIMENTOS

MEMORIA

PRESENTADA Á LA SUPERIORIDAD

POR

ÁNGEL DEL CAMPO Y Cerdán

Profesor Auxiliar de la Facultad de Ciencias en la Universidad Central.
Pensionado en el extranjero por la Junta
para ampliación de estudios é investigaciones científicas.

MADRID

ESTABLECIMIENTO TIPOGRÁFICO DE FORTANET

IMPRESOR DE LA REAL ACADEMIA DE LA HISTORIA

Calle de la Libertad, 29.—Teléfono 991

1910



CB.1001164857 - R.
Métodos de análisis de alimentos :
BPE Cuenca
CU-6265 -

T. 1276885
CU-6265
1001164857

Anales de la Junta para ampliación de estudios é investigaciones científicas.

Tomo II.

Memoria 6.^a

MÉTODOS
DE
ANÁLISIS DE ALIMENTOS

MEMORIA

PRESENTADA Á LA SUPERIORIDAD

POR

ÁNGEL DEL CAMPO Y CERDÁN

Profesor Auxiliar de la Facultad de Ciencias en la Universidad Central.
Pensionado en el extranjero por la Junta
para ampliación de estudios é investigaciones científicas.

BIBLIOTECA PROVINCIAL
CUERCA

Sala _____
Estante _____
Tabla _____
Inventariado al núm. 6509



PRIMERA PARTE

Al cumplir el deber que los preceptos legales me imponen de dar cuenta públicamente de los resultados obtenidos en mi excursión científica al extranjero, es forzoso que sean de alabanza mis primeras frases.

En efecto; si son numerosas las razones que aquí existen para juzgar necesario el envío á otros países de personas que estudien de cerca sus progresos científicos, surge una más y bien importante al pensar en este asunto desde el lado de allá del Pirineo; y es, que merced á tales viajes, el nombre de España no permanece alejado de aquellos centros de cultura, que por la fama mundial de sus enseñanzas llenan sus aulas y laboratorios con la juventud estudiosa de todas las razas y de todos los pueblos.

Sólo al observar de cerca el afán con que los Gobiernos de todas las naciones (1) procuran que sus profesores y alumnos concurren á estos centros donde es mayor y más fecunda la actividad científica, se comprende que España no podía permanecer indiferente á este movimiento sin dejar caer sobre nosotros un estigma de inferioridad que ciertamente no merecemos. Por eso los Gobiernos españoles, al demostrar ante el mundo, con el testimonio viviente de sus pensionados, que también se preocupan por la ciencia de nuestro país, llevan á cabo

(1) Sólo en la *Sorbona* (Universidad de París), según datos de Mr. Liard vicerrector de la misma, el número de estudiantes extranjeros, matriculados durante los cursos de 1908-1909, ha sido aproximadamente de 3.000; hay entre ellos norte y sud-americanos, latinos, sajones, germanos, eslavos, orientales, japoneses y chinos.

una obra meritoria del más alto patriotismo; por realizarla, son acreedores á estas sinceras alabanzas, que yo en mis primeras líneas me complazco en tributar.

No quisiera en verdad que estos aplausos, ni afirmación alguna de las que esta Memoria puede contener, fueran por nadie interpretados como alardes de una exagerada y no sentida preunción; convencido antes bien de mi insignificancia, no he de encontrar, sin embargo, en esta convicción, ni en el temor antes apuntado, obstáculos que me impidan cumplir con el deber á que me creo obligado de exponer cuantas observaciones me parezcan útiles y cuantas apreciaciones conceptúe justas.

Por Real orden de 1.º de Diciembre de 1908, ratificada en 26 de Enero de 1909, y á propuesta de la Junta para ampliación de estudios é investigaciones científicas, fuí comisionado para estudiar en París ó Bélgica, durante los meses de verano, los *métodos de análisis de alimentos*.

Mi primera, y no pequeña preocupación, fué la de buscar previamente desde aquí las personas que en tal materia habían de ilustrarme, las cuales debían reunir las casi incompatibles circunstancias de poseer una competencia por todos reconocida, á la vez que unas pretensiones en cuanto á honorarios que pudieran ser satisfechas con la cantidad no espléndida que para tales fines me fué señalada.

La necesidad de estas primeras gestiones se comprende, si se tiene en cuenta la escasa duración que había de tener mi viaje y el riesgo á que me exponía, haciéndolo de otro modo, de perder en ellas la mitad del tiempo, cosa bien posible, según ha enseñado la experiencia de pensionados anteriores.

Por fortuna mía tomé amablemente á su cargo tan difícil empresa mi querido maestro y respetable jefe, D. Juan Fages, catedrático de Análisis químico en esta Facultad de Ciencias.

Dicho señor, después de explorar el ánimo de diversos profesores extranjeros, hubo de resolver el problema, aceptando como única solución posible desde aquí, la representada por MM. Ferdinand Jean y Xavier Rocques, químicos ambos muy distinguidos de París, de excelente reputación científica en cuestiones de Análisis química orgánica en general, y especialistas respectivamente en materias grasas y alcoholes.

Sin embargo, el fallecimiento inesperado del primero de los químicos citados, muy poco antes de la fecha en que yo debía empezar mis estudios, hizo forzoso pensar en una modificación del plan primitivamente proyectado.

Afortunadamente, muy próxima ya mi salida para el extranjero, hubo de celebrarse en Londres el VII Congreso de Química aplicada, y habiendo de asistir á él mi distinguido amigo el catedrático de la Escuela Superior de Artes é Industrias de Madrid, D. José Rodríguez Mourelo, me ofreció, amablemente también, aprovechar su paso por París y estancia en Londres, para tratar de reconstruir mis truncados planes científicos.

En estas condiciones, y dándome cita con dicho señor para la capital de la vecina República, emprendí mi viaje, confiando en que las numerosas y excelentes relaciones del Sr. Rodríguez Mourelo y de Mr. Xavier Rocques, en el mundo químico de París, habían de resolverme las dificultades que forzosamente se me habían de presentar.

*
**

No fueron del todo equivocadas mis presunciones, puesto que al llegar á la capital de Francia y reunirme con el Sr. Mourelo, me demostró la realidad, con gran satisfacción mía por supuesto, que poco habría de necesitar los servicios del profesor francés, por ser más que suficientes los del profesor español.

En efecto, al volver del Congreso de Londres, traía ya desde allí el Sr. Mourelo, la autorización de Mr. Sanglé-Férrière, Sub-

director del Laboratorio Municipal de París, para que yo pudiera en este Centro efectuar mis estudios.

Y por si esto no era bastante, cuando presentado por dicho señor recorrí cuantos Centros y Laboratorios hay en París que de Química se ocupen, encontré en la amabilidad de Mr. Camille Matignon, profesor de Mecánica Química en el Colegio de Francia, un apoyo tan valioso como inesperado.

Enterado dicho señor de mis propósitos, me indicó como sitio más adecuado para conocer mejor y en menos tiempo los métodos de *Análisis de alimentos, el Laboratorio Central de investigaciones del servicio de la Represión de Fraudes*, dependiente del Ministerio de Agricultura, Laboratorio de reciente creación dirigido por el Dr. Roux, Inspector general de dicho servicio en toda Francia.

Este Laboratorio, que es de ordinario inaccesible para toda persona ajena al mismo, cuyo fin sea otro que el de visitarlo, fué, á pesar de esto y de mi condición de extranjero, puesto en absoluto á mi disposición, gracias á la eficaz influencia de Mr. Matignon; y cuando por las razones que más adelante expondré, me decidí á utilizarlo, encontré bien pronto entre sus profesores una franca y afectuosa acogida.

Queda con lo expuesto explicado de qué modo á los pocos días de estancia en París, y gracias á los Sres. Fages, Mourelo y Matignon, cuyo interés por mí nunca agradeceré bastante, conseguía tener una verdadera plétora de sitios donde aprender lo que la Junta de ampliación de Estudios me había encomendado; tales eran en efecto:

El Laboratorio particular de Mr. X. Rocques.

El Laboratorio Municipal.

El Laboratorio Central del servicio de represión de Fraudes.

No he querido de propio intento, omitir detalle alguno de interés en el relato de esta primera etapa de mi pensión, por dos razones:

Es la primera la de poner de manifiesto ante la Junta de Ampliación de Estudios, la preciosa ayuda que los Sres. Fages y Maurelo me prestaron, rindiendo públicamente desde este sitio justo homenaje de gratitud á dichos señores que en la medida de sus respectivos medios de acción, cooperaron de modo tan eficaz como el que queda descrito, al mejor éxito de mi empresa.

Es la segunda, dejar sentado como hechos de experiencia, acaso útiles para futuros pensionados, la ventaja que hay en no abandonarlos á sus propias fuerzas en país extraño, y la conveniencia evidente de fomentar y cultivar las relaciones particulares con profesores extranjeros, pues es cosa, á mi entender, sin contradicción posible que se consigue más fuera de España, con una recomendación eficaz, que con la presentación del simple título de pensionado español.

*
* *

Siendo imposible asistir á la vez á todos los Laboratorios, de que dejo hecha mención, y no queriendo, por otra parte, dejar de aprovechar cuantas enseñanzas pudiera adquirir en el espléndido campo de operaciones que afortunadamente se me presentaba, pensé primero en dividir el tiempo total que había de durar mi estudio en tres períodos, que sucesivamente pasaría en cada uno de los Laboratorios citados.

Pero después de unos cuantos días empleados en visitarlos y en adquirir noticias detalladas respecto á los métodos de trabajo empleados en cada uno, aprendí que en los sitios mencionados, como en todos los Laboratorios oficiales de Francia, dedicados especialmente al análisis de materias alimenticias, se practicaban los mismos procedimientos; que un Consejo Superior formado por personas eminentes en estos asuntos, del que por cierto formaba parte Mr. X. Rocques, había hecho una especie de selección entre todos los existentes y había declarado á los elegidos obligatorios para todos los centros dependientes del Estado, dán-

doles el carácter de *métodos oficiales*; que esta elección, en general acertadamente hecha, había dado origen á que hasta los peritos particulares, en sus frecuentes informes ante los Tribunales, usaran preferentemente tales métodos, aunque á ello no estaban obligados por las leyes; y, por fin, que en previsión de que el continuo progreso de la Ciencia hiciera necesario modificar estos procedimientos, el Estado francés había creado un Laboratorio modelo para su estudio constante, su práctica rigurosa y su mejora posible, dotado de los más escogidos elementos en cuanto á personal y material.

Este Laboratorio superior, donde según mis informes se centralizaba, por decirlo así, la dirección científica de todos los Laboratorios análogos de la nación, y cuyos estudios comparativos de nuevos procedimientos de análisis servían como de legislación para todos los demás, era precisamente el *Laboratorio Central del servicio de represión de Fraudes*, á que ya en otro lugar me he referido.

Ante estas averiguaciones, que estaban de perfecto acuerdo con las indicaciones de Mr. Matignon, mi decisión no podía ser otra que la de preferir este Laboratorio á los demás.

La excelente organización del mismo, la admirable distribución en él del trabajo, y la extraordinaria amabilidad de todo su personal técnico fueron, por otra parte, factores bien importantes que pesaron en mi voluntad para tomar tal determinación.

Estas circunstancias, en efecto, á más de facilitarme considerablemente el aprendizaje en poco tiempo de tan compleja cuestión como la que allí me llevaba, me permitían además disponer de una buena parte del día para dedicarlo á otra clase de estudios, cuya justificación y relato hago á continuación.

La Facultad de Ciencias de París.

Entre las numerosas visitas que á diferentes Laboratorios hice en unión de los Sres. Mourelo y Hauser durante los primeros días de mi estancia en París, ninguna resultó para mí tan inte-

resante como la hecha al Laboratorio de Química Mineral de la Sorbona, que dirigè el Catedrático de dicha asignatura Mr. Georges Urbain.

Yo encontré, en efecto, en dicho Laboratorio, la práctica del análisis espectral, llevada hasta un punto de que no se tenía noticia en los Laboratorios químicos de España; vi además la aplicación al análisis químico de las medidas de susceptibilidad magnética por los métodos de Mr. Pierre Curie, de cuya aplicación no tenía idea alguna; y recordando, no sólo mis aficiones, sino también la manifestación explícita que ante la Junta de ampliación de estudios tenía hecha de mis deseos de estudiar los *Métodos de análisis mineral*, me creí en la obligación moral de aprender aquellos métodos, si mis obligaciones *oficiales* me dejaban tiempo suficiente para ello; mucho contribuía á aumentar estos deseos míos, la consideración de que si la Junta había creído conveniente señalar como necesario el estudio en el extranjero de los *Métodos de análisis mineral*, debía referirse forzosamente á métodos *especiales*, puesto que para encontrar buenos maestros en los métodos clásicos no hacía falta afortunadamente salir de España ni aun de Madrid; y si se refería á métodos especiales, difícilmente podrían encontrarse más nuevos y más interesantes, que los que llamaron mi atención al visitar este Laboratorio.

Conseguido, según antes he indicado, el disponer de algunas horas al día sin perjuicio de mi obligación principal, hallé el modo de dar satisfacción á mis deseos, cumpliendo á la vez con lo que creía deber inexcusable, y una ligera insinuación hecha á Mr. Urbain, fué suficiente para que acogiera con simpatía mis pretensiones, me otorgara un puesto de honor en su Laboratorio y quedara convertido, á más de *químico en prácticas de aprendizaje* del Laboratorio Central de Fraudes, en *alumno oficial de la Facultad de Ciencias de París*.

No he de hacer aquí un relato extenso de mis trabajos en este Laboratorio; sólo me limitaré á decir que en el tiempo que en él estuve, aprendí la técnica de la balanza magnética de Curie, á la que tan interesante aplicación ha dado recientemente Mr. Pas-

cal, al llegar á deducir la constitución de las moléculas orgánicas, del estudio de las respectivas susceptibilidades magnéticas con este aparato determinadas; y en cuanto al análisis espectral, á pesar del escaso tiempo de que disponía, me puse al corriente de los modernos progresos realizados en este asunto, referentes á espectros de chispa, espectros de arco ultraviolados, espectros de absorción en la región ultraviolada, espectros de gases y espectros de fosforescencia catódica.

Las investigaciones que por el método espectrográfico hice en unión y bajo la dirección de Mr. Georges Urbain acerca de la presencia en *Blendas* españolas, del *Germanio*, *Galio* y algún probable nuevo elemento, han sido ya publicadas en extenso y en extracto en revistas españolas y extranjeras (1).

Aparte de esto, é incidentalmente, asistí á las últimas conferencias del curso de Mr. Urbain sobre «Compuestos complejos de Fe y Cr» é «Isomería en Química Mineral».

Dicho se está, además, que siendo este profesor una autoridad universal en el estudio de las tierras raras, por su descubrimiento de los dos últimos nuevos elementos *Luteccio* y *Neoyterbio*; por los trabajos, que le han permitido aislar antes que nadie al *Europio* y al *Disprosio*; y por las investigaciones que le han llevado á identificar con elementos ya de antes conocidos, cerca de 14 supuestos nuevos cuerpos descubiertos por Demarçay, Crookes, Lecoq de Boisbaudran, Exner y Haschek (entre los que se cuentan los denominados *Victorio*, *Ionio* é *Incógnito*), no podía menos de interesarme por tales estudios, y la incomparable bondad de su autor, me puso al corriente en conferencias particulares de cómo había hecho sus trabajos, cómo había vencido las dificultades y cómo había llegado á sus descubrimientos.

(1) *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid*, Julio, Agosto y Septiembre de 1909.—*Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, Noviembre, 1909.—*Chemiker Zeitung*, Diciembre 23, 1909.

Citado en *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*. T. CXLIX, 11 Octubre 1909.

De este modo, tuve ocasión de tener en mis manos muchas veces la magnífica colección de cuerpos puros pertenecientes á las *Tierras raras*, reunida por Mr. Urbain, cuyo examen no puede hacerse tan completo en ningún otro laboratorio del mundo.

Pero con ser bastante lo que dejo referido, no es ni con mucho todo lo que del Laboratorio de la Sorbona puedo y debo contar.

Debo decir, en efecto, cómo encontré en Mr. Urbain á más de un maestro siempre propicio para enseñarme, un verdadero amigo siempre dispuesto á prodigarme, tanto en el orden científico como en el particular, las más delicadas atenciones; y no cumpliría bien con los más elementales deberes de gratitud, si no dijera públicamente que mis más gratos recuerdos de París irán siempre unidos al recuerdo de los momentos pasados en compañía de este joven sabio, que cuando no enseña con sus lecciones, orienta con sus consejos ó alienta con su entusiasmo.

Debo principalmente á la estancia en su laboratorio; al afán con que me ponía en contacto con cuantos hombres eminentes lo visitaban; á la solicitud con que él mismo me acompañaba á visitar fábricas excepcionales, como las de la Compañía «L'Uranne», donde se fabrican compuestos de uranio y radio; al trato íntimo en fin, de sus entusiastas discípulos y ayudantes MM. Scal, Bourion y Boulanger, á quienes también debo innumerables atenciones, el conocer la intensidad del espíritu científico de Francia por alguien puesto en duda; yo he creído encontrar allí, en efecto, una atmósfera fecunda respirada por una numerosa juventud que hace honor al antiguo abolengo químico de esta nación.

Sin pretender orientar esta Memoria por derroteros que, si bien son atractivos, no encajan en el asunto á que en ella debo prestar preferente atención, y sólo por el deseo de no omitir cuantas observaciones acertadas ó no pueden ser consideradas como consecuencia de mi estancia en el extranjero, no puedo

resistirme á la atención de dedicar algunas líneas á comentar éste, para mí envidiable ambiente de la nación vecina.

*
* *

Estoy convencido de que el gran número de hombres que allí cultivan con fruto la Ciencia, es debido, por lo menos en el campo de la Química, á la influencia indiscutible de tres principales factores.

De una parte, la admirable *instalación* y *organización* de la Facultad de Ciencias: por su material espléndido; por sus magníficos planes de estudios, que permiten aprender hasta la Ciencia en constitución, de que exclusivamente se ocupan sus profesores titulares, puede ser considerada como una verdadera escuela de sabios, donde se adquiere preparación, orientación y entusiasmo suficientes para acometer la resolución de los más arduos problemas.

De otra parte, la beneficiosa influencia de un sinnúmero de estímulos oficiales, que en forma de distinciones honoríficas, premios numerosos, concursos, cátedras, etc., justamente distribuidos por Academias y corporaciones científicas diversas, vienen á recompensar el trabajo de los mejores.

Por último, y como complemento de lo anterior, un envidiable espíritu público, que rinde culto al hombre de Ciencia, de tal modo, que aun las personas ajenas á los estudios científicos conocen, al menos por la prensa de gran circulación, los nombres de los que más se distinguen y saben ostentarlos ante los extranjeros como timbres de gloria de su país.

En estas circunstancias he pensado que ser hombre eminente en Francia es empresa relativamente fácil cuando en ella intervienen entendimiento y voluntad; y he vuelto sin querer los ojos á nuestros sabios de España, á nuestros maestros de ahora, y he sentido aumentar hacia ellos mi respeto y mi cariño, porque hace falta, en efecto, ser hombres extraordinarios, sentir de veras el amor á la Ciencia y á su Patria, para, sin encontrarse

rodeados de factor alguno de los citados, abandonar la senda que otros cómodamente siguieron y conquistar con sus trabajos las revistas extranjeras, afirmando ante el mundo, del modo más honroso posible, la mentalidad de nuestro pueblo.

Pero con ser su labor tan grande, no es aún suficiente: el buen nombre de España exige un mayor número de sostenedores; y en este punto yo desearía que mis palabras poseyeran autoridad y acentos de que carecen, para que al mismo tiempo que fueran escuchadas y atendidas por nuestras clases directoras y por la opinión pública en general, transmitieran á la juventud española las excitaciones, consejos y alientos que en aquel sentido he recibido en París; para llevar al ánimo de todos, la convicción que yo he adquirido de que lo que en otros sitios es luchar solo por la Ciencia, debe ser entre nosotros por la Ciencia y por España; para demostrar, en fin, que consumir energías en el estudio es empresa hoy para los españoles tan digna de apoyo, tan patriótica y tan precisa como lo fué en todos tiempos la de defender el suelo con las armas en la mano.

Así pues, creo que es deber de los españoles jóvenes que al cultivo de las Ciencias nos dedicamos, seguir las huellas por nuestros buenos maestros trazadas; y ya que por fortuna los tenemos, pidamos para hacer fecunda su labor, que nuestras Facultades de Ciencias, hoy instaladas y organizadas para aprender apenas la ciencia constituida, se organicen en forma análoga á la de las mejores de Europa; trabajemos por aumentar y extender en las diversas capas sociales el ambiente que ya empieza á formarse; y para conseguir que nuestro nombre sea estimado dentro y respetado fuera, formemos con esa aspiración por ideal una numerosa legión, en la cual, séame lícito desde ahora, reclamar un puesto: si entre los últimos por mi valer, de los primeros por mi entusiasmo.

El Laboratorio del Ministerio de Agricultura.

Si de muchas atenciones soy deudor á los químicos de la Sorbona, no lo soy menos á los del Laboratorio del Dr. Roux; si buenos amigos encontré en el Laboratorio de Mr. Urbain, no les fueron en zaga los de este otro Laboratorio.

Desde el momento de mi presentación, rivalizaron en hacerme agradable la estancia en él, y yo no puedo menos de recordar con gusto y gratitud á Mr. Albert Bruno, Ingeniero Agrónomo y Jefe del Laboratorio; MM. Bonis y Filaudeau, químicos principales y jefes respectivamente de los servicios de alcoholes y vinos; Mr. Vitoux, jefe del servicio de *leches* y uno de los hombres más competentes de Francia en esta materia; Mr. Drouet, Ingeniero Agrónomo, y Mr. Gaston Bazile, Ingeniero de Artes y Manufacturas, que á más de su ayuda en el Laboratorio, tenían un verdadero placer en acompañarme por París y mostrarme sus cosas y hombres notables; reuniendo además el último la condición, para mí tan grata, de ser un gran conocedor y amante de nuestra literatura, cuyas bellezas sabía ponderar en nuestra propia lengua; Mr. Huguet, Jefe del servicio de confitería; Mr. Salet y otros varios, á quienes debo atenciones sin cuento, y cuyos nombres siento no retener.

Debo especial mención, naturalmente, al Jefe superior, doctor Roux, que si bien por su alta posición administrativa no frecuentaba las salas de trabajo, no tuvo inconveniente por medio de Mr. Bruno, verdadero director del Laboratorio, de poner en mis manos, incluso los documentos reservados del mismo, los referentes á las gastos de instalación y presupuesto, los expedientes de nombramiento de personal, y cuantos datos, en fin, pudieran servirme para la posible implantación en España de un servicio análogo á éste, verdaderamente admirable, que tienen los franceses.

Durante mi estancia en este Laboratorio, pasé por todas sus diferentes secciones, deteniéndome preferentemente en las de

leches, alcoholes, vinos, materias grasas y antisépticos, en la mayoría de cuyos métodos había introducido en un año que contaba de existencia, algunas ventajosas modificaciones; presencié algunas investigaciones referentes á la composición de la leche en las diferentes horas del día, y en los distintos períodos del ordeño; durante mi estancia se empezaron estudios encaminados á aquilatar el valor y trascendencia del método volumétrico físico-químico ó reométrico del profesor Dutoit de la Universidad de Lausanne, aplicado por su autor á la medida de la acidez de los vinos; se resolvieron no pocas dificultades consultadas por Laboratorios de algunos departamentos. Me di cuenta perfecta de la razón de existencia de dicho Laboratorio, por el gran trabajo que sobre todos los demás pesa, que les impide dedicarse á investigaciones de ningún género, y comprendí la necesidad de la unificación en los procedimientos analíticos referentes á alimentos, por diferentes hechos que allí me refirieron, y entre los que sobresale por lo gráfico, el siguiente:

Se ordeñaron ante testigos, en una vaquería de toda confianza, dos vacas; hecha homogénea la mezcla de leches resultante, se tomaron con todo género de precauciones tres muestras, que sin indicación alguna se remitieron á tres químicos diferentes, pero afamados, para que determinaran la manteca:

| | | | | | | | | |
|------|--------|----------|-------|--------|---------|------------|-----|--------|
| | El 1.º | encontró | 70 | gramos | de esta | substancia | por | litro. |
| | » 2.º | » | 62 | » | » | » | » | » |
| y el | » 3.º | » | 52,20 | » | » | » | » | » |

Algunos días después se repitió la operación con las mismas vacas, idénticas precauciones é idénticos químicos; los resultados fueron ahora:

| | | | | | |
|--|------|----|--------|-----|--------|
| | 1.º, | 67 | gramos | por | litro. |
| | 2.º, | 75 | » | » | » |
| | 3.º, | 52 | » | » | » |

El químico que hizo esta vez el tercer análisis, que parece concordante con el hecho la primera vez por el mismo, afirmó ahora que la leche contenía formol.

- Una tercera experiencia se hizo aún con los mismos minuciosos cuidados, enviando dos muestras idénticas á un mismo químico por dos conductos diferentes para no infundir sospechas y con algunas horas de intervalo.

- La primera muestra contenía, según el análisis, 67,5 gramos de manteca por litro.

- La segunda muestra contenía, según el análisis, 59 gramos de manteca por litro.

Ahora bien, existiendo una ley severa para la represión de fraudes, era preciso dar á los industriales una garantía contra estas divergencias de los análisis, y esta garantía no podía ser otra que la selección, unificación y perfeccionamiento de los métodos empleados.

No servirían de mucho estos métodos si no se poseyeran, gracias á multitud de experiencias, datos seguros respecto á los resultados obtenidos con los mismos métodos al ser aplicados á alimentos tipo de cuya pureza no quepa duda alguna; habiendo de procederse, por comparación, en un gran número de casos, el Laboratorio posee todas aquellas substancias, puras cuya conservación sin alteración es posible, y desde luego una porción de documentos reservados, sin los que la interpretación de los resultados de los análisis, sería punto menos que imposible.

Debo á la amabilidad sin límites del jefe del Laboratorio, Mr. Albert Bruno, el conocimiento de todos estos datos, confidenciales, que por referirse á alimentos animales ó vegetales, de origen no español, es muy posible que no sean aplicables, sino parcialmente, en nuestro país.

He tenido ocasión de observar, en efecto, durante mi período de estudio, hasta qué punto varían lo que pudiéramos llamar constantes de pureza de una substancia, con el origen de ésta. Asimismo he podido comprobar que una multitud de problemas no tienen carácter general, sino que son exclusivos de una determinada localidad, región ó nacionalidad; así, por ejemplo, constituye en Madrid un problema interesante investigar si una leche procede de una sola especie animal ó si es una mezcla de leches

procedentes de especies distintas; sabido es, que una mezcla de esta última clase, hecha en ciertas condiciones y proporciones, es difícil de distinguir por su análisis, de algunas leches que cumplen la primera condición; pues bien, este problema es desconocido en París, porque allí se expende exclusivamente leche de vaca (1); de un modo análogo aquí se investiga si una leche está ó no pasteurizada ó esterilizada y allí no, porque toda la que se consume, en París al menos, ha sufrido estas operaciones.

Parece, pues, deducirse de lo anterior, que aplicar á nuestros alimentos los procedimientos de análisis franceses, sin tener hecho de antemano el estudio con esos métodos de los alimentos puros que nosotros consumimos, puede conducirnos á errores de importancia en la interpretación de los resultados, y puede llevarnos á dejar sin resolver cuestiones que sólo entre nosotros se presentan; pero como en España, que yo sepa, no se tiene hecho el trabajo de selección y unificación de procedimientos que en Francia, y por lo general son libros franceses los que nos sirven de guía en estas cuestiones, es muy posible que los errores sean aún más grandes, pues al elegir cada cual el método que le parezca mejor para el análisis de una substancia, no podrá deducir conclusiones bien fundadas, más que cuando á la vez y por el mismo procedimiento haga el análisis de una materia tipo ó de cuya pureza esté bien seguro; aun en este caso, es preciso tener en cuenta, que los datos que han de servir de base de comparación, deben ser establecidos después de muchos análisis hechos por operadores distintos, y fijando para cada

(1) Respecto á la solución de este problema, no hay más trabajos efectuados que los hechos por el químico italiano M. Scala Alberto, quien supone que el páncreas de cada animal segrega una *caseasa* especial que disuelve exclusivamente la caseína de la leche producida por animales de la misma especie. Esta hipótesis ha sido parcialmente comprobada por dicho señor, quien aprovecha una *diastasa* contenida en el páncreas del buey para reconocer el fraude frecuente en Roma, consistente en sustituir la leche de vaca por una mezcla de agua y leche de cabra; dicha diastasa disuelve la caseína de la primera y no la de la segunda. Sería interesante continuar estas investigaciones.

dato numérico, no sólo su valor medio, sino también sus valores extremos.

El convencimiento de la necesidad de proceder con el rigor referido, en lo que se refiere al análisis de las materias alimenticias y á la interpretación de sus resultados, y la consideración de la forma acertada con que los Gobiernos de la nación vecina han legislado sobre tales cuestiones, me lleva forzosamente á deducir la conclusión de que en España debe acometerse de un modo serio el estudio de nuestros alimentos; tanto más, cuanto que por no estar afortunadamente huérfanos de buenos analistas, estamos en el caso de poder aprovechar su ciencia, sin tener que pasar por la no muy airosa situación de que sean realmente los analistas franceses quienes indirectamente dirijan nuestros Laboratorios municipales ó provinciales.

Para poder hacer este estudio en las debidas condiciones, es preciso, pues, crear en España un Laboratorio de Investigaciones de esta índole, análogo al Laboratorio Central del servicio de la represión de fraudes de Francia, que además de resolver los problemas técnicos que en los demás laboratorios se presentan, sirva de escuela donde se eduque al personal de los demás en la práctica científica de esta no muy fácil rama de la Química aplicada.

En defecto de este Centro y empezando en estos momentos á funcionar en España una porción de laboratorios dedicados especialmente á estos asuntos, creados por prescripción de recientes disposiciones gubernativas, relativas á higiene de los alimentos, creo que puede ser de utilidad dar á conocer detalladamente los métodos oficiales franceses, en la forma en que figuran en los cuadernos de trabajo de los químicos del Laboratorio Central de la represión de fraudes, con todas las modificaciones por dicho laboratorio introducidas hasta ahora; igualmente considero útil la publicación de los documentos confidenciales de dicho laboratorio, por si sus datos fueran aplicables total ó parcialmente á los alimentos españoles.

En su virtud describo á continuación los métodos aludidos y

publico los documentos citados, debiendo advertir una vez más que estos métodos y documentos pueden sufrir variaciones dependientes del estudio más profundo y conocimiento, por tanto, más exacto, de los problemas que con ellos se pretende resolver.

* *

Los métodos mejor establecidos, según la opinión general, son los de *vinos*, *alcoholes* y *leches*; respecto á los segundos, es preciso tener en cuenta las modificaciones introducidas por Mr. Bonis, y respecto á los últimos, está bastante extendida la opinión de considerar preferible el método sin centrifugación, al método por centrifugación.

Respecto al método de *materias grasas*, es muy corriente creer que deja aún algo que desear, si bien no es posible sustituirlo por otro mejor.

Los demás procedimientos se practican exactamente según las instrucciones, y hasta ahora dan buenos resultados.

Respecto á la difícil cuestión de las *materias colorantes*, no hay un método oficial escogido; es este uno de los asuntos en estudio, en el tantas veces citado Laboratorio del Ministerio de Agricultura.

Diré, por fin, que hay, si vale la frase, un método oficial *micrográfico*: este método, imposible de describir aquí, es un *método vivo*, pues está constituido por la persona del eminente micrografista francés Mr. Collin; dicho señor, que es el decano del Laboratorio, posee un arsenal de magníficos dibujos y fotografías que es un verdadero monumento; al lado de las micro-fotografías de los cuerpos puros y todos los adulterantes posibles, también puros, están las de todas las mezclas, y así sucede que en aquellos casos en que el microscopio puede funcionar, no hay más método oficial que una ojeada de Mr. Collin, que ha resuelto así varias veces en un momento problemas difíciles de resolver para los químicos; en la imposibilidad de traerme todos los documentos gráficos de este señor, he de conformarme con citar

su nombre y llamar la atención sobre sus trabajos, que frecuentemente aparecen en libros y revistas, y que en la mayoría de los casos tienen el carácter de concluyentes.

*
* *

Es importante notar que el análisis de los alimentos tiene una mayor extensión que la que de ordinario se cree, desde el momento en que se persigue por las leyes, no sólo el que contengan materias nocivas ó que disminuyan su valor nutritivo, sino también el que su naturaleza ó composición no concuerde con la que corresponde á su título comercial.

Esta última circunstancia lleva implícita la condición de que todos los alimentos estén perfectamente definidos, y de que se establezcan de un modo terminante las operaciones lícitas á que puedan ser sometidos por la industria.

Con el fin de llegar á un acuerdo sobre puntos tan importantes, la Sociedad La Cruz Blanca, de Ginebra, celebró un Congreso internacional en París, en el mes de Octubre último; y con objeto de completar mis conocimientos acerca de tan interesante cuestión, á la vez que por deferencia á su presidente, doctor Roux, no vacilé en inscribirme como miembro del referido Congreso.

Gracias á esto, conozco la labor internacional en el mismo realizada, y por si pudiera ser útil, dedicaré algunos párrafos al principio de cada cuestión á divulgar las principales definiciones y acuerdos que le sean concernientes.

Por lo tanto, el orden á que en los capítulos siguientes he de atenerme, será:

1.º Definición de cada alimento y operaciones á que puede ser sometido, según el Congreso de la Cruz Blanca celebrado en París.

2.º Métodos oficiales de análisis, con sus modificaciones, tal y como se practican en el Laboratorio Central de la represión de fraudes de Francia.

3.º Datos que en dicho Laboratorio se tienen en cuenta para la interpretación de los análisis.

SEGUNDA PARTE

LECHES

La definición de *leche*, acordada en el primer Congreso internacional de la «Cruz Blanca», celebrado en Ginebra en el año 1908 y confirmada en el segundo Congreso que la misma Sociedad celebró en París en Octubre de 1909, es la siguiente:

«La *leche* es el producto integral del ordeño total y no interrumpido de una hembra lechera, sana, bien nutrida y no fatigada. Debe ser recogida limpiamente y no contener calostros.»

En el último Congreso se han tomado, además, los siguientes acuerdos:

La denominación de *leche*, sin añadir más, se aplica solamente á la leche de vaca. En otro caso es preciso indicar el animal de que procede.

La limpieza del material y de los utensilios debe ser hecha de modo que no pueda en ningún caso modificar la composición de la leche.

La *leche* descremada es la leche á que se ha quitado la crema en parte ó en totalidad; no puede ser vendida más que con la denominación de *descremada*.

Son operaciones regulares, y por tanto, admitidas la *filtración*, *refrigeración* y *pasteurización*.

Son operaciones *facultativas*, pero que deben ser indicadas al comprador, la *esterilización* por los agentes físicos, el *descremado* y la *homogeneización*.

Análisis de la leche.

Antes de proceder al análisis de una leche, es preciso agitar vivamente la vasija que la contiene, con objeto de hacerla ho-

mogénea; esta agitación deberá repetirse siempre que se necesite tomar una porción para algún ensayo.

Densidad.—Puesta la leche en una probeta, se introduce ésta en un baño de agua corriente fácilmente regulable, para que su temperatura sea exactamente de 15°C.; cuando la leche ha adquirido esta temperatura ó se ha aproximado á ella lo más posible, se procede á determinar su densidad por medio del lacto-densímetro de Quévenne y Bouchardat, cuidando de que esté bien seco y de leer en la parte superior del menismo convexo; puede usarse también con ventaja una serie de tres densímetros, que comprenden desde 1020 á 1038, ó sea seis grados cada uno, en los que puede apreciarse cómodamente la décima. Todos estos aparatos expresan la densidad por cuatro cifras, de las que si bien son decimales las tres de la derecha, afectan de ordinario la forma entera.

Si la temperatura no fuera exactamente de 15°C., se corrigen las lecturas hechas, añadiendo ó restando á la densidad hallada, 0,15 por cada grado de temperatura que exceda ó falte de la citada.

Esta corrección es próximamente la que resulta de aplicar la fórmula de Quesneville:

$$\text{corrección} = -0,145 (15 - t^{\circ})$$

donde t° representa la temperatura á que se encuentra la leche en el momento de la observación.

Es de advertir, para evitar posibles errores de interpretación, que la parte entera de esta corrección es del mismo orden que la tercera decimal de la densidad.

Para mayor comodidad, puede hacerse la corrección mediante tablas calculadas por medio de esta fórmula; pero como la temperatura nunca es muy diferente de 15°, dada la operación previa á que se sometió la leche antes de tomar su densidad, el uso de la fórmula y aún de las tablas es frecuentemente innecesario.

En éste, como en otros muchos casos, son preferibles las indi-

caciones directas á las obtenidas mediante el cálculo, y en todo caso, debe buscarse la corrección mínima.

Una vez conocida rigurosamente la densidad de la leche á 15 grados, y antes de empezar su análisis completo por algunos de los métodos que después describiremos, se procede á su análisis rápido por el procedimiento siguiente, que, aunque no figura entre los declarados como oficiales, se practica sin embargo en el Laboratorio Central de la represión de fraudes.

Determinación de la grasa.—Esta operación se hace por el método acidobutirométrico del Dr. Gerber.

Este método, que se emplea también en el Laboratorio municipal de Madrid, se practica del siguiente modo:

Se hace uso de un tubo especial graduado, uno de cuyos extremos está cerrado por un pequeño ensanchamiento cónico, mientras el otro extremo, que posee un ensanchamiento mayor cilíndrico, es abierto; un tapón de caucho que penetra á rosca, puede cerrar el tubo, á la vez que servir de émbolo en momento oportuno.

Se vierten en este tubo 10 c. c. de ácido sulfúrico, preparado con nueve partes de ácido de 66°B. y una parte de agua (en volumen).

La adición del ácido suele verificarse por medio del embudo de Fischer y Rowe, que automáticamente vierte 10 c. c. á cada media vuelta de la llave.

Se añade al mismo tubo de Gerber un c. c. de alcohol amílico, y finalmente, 11 c. c. de leche que se analiza, medidos con una pipeta aforada de un solo trazo y de 11 c. c. justos de cabida.

Cerrado el tubo con cuidado se agita, teniendo sus extremos bien sujetos entre las palmas de las dos manos (de otro modo es muy fácil quemarse) y se invierte: en esta posición se introduce en una centrifugadora *ad hoc* y se le somete durante diez minutos á una velocidad de unas 2.400 vueltas por minuto.

La grasa menos densa que el líquido ácido flota en éste, ocupando la parte estrecha y graduada del tubo; si esto último no sucediera del todo, basta dar unas vueltas al tapón, funcionando

entonces como émbolo para conseguirlo; el número de divisiones ocupadas por la grasa da directamente la riqueza en manteca por litro.

Extracto Ackerman.—Llámase así el extracto seco obtenido con la densidad y la grasa (Gerber) por medio del aparato de M. Ackerman. Este no es otra cosa que un calculador automático, una verdadera regla de cálculo que resuelve instantáneamente todos los problemas á que se puede aplicar la siguiente fórmula de Fleischmann:

$$P = 1 + 0,00378 E - 0,00448 B$$

donde

P = peso específico de la leche,

E = peso del extracto seco de 100 c. c.

B = peso de la manteca de 100 c. c.

Esta fórmula exactísima permite calcular cualquiera de las tres cantidades P, E, B, si se conocen las otras dos, y los tres problemas pueden resolverse instantáneamente con el calculador Ackerman.

En el caso presente interesa que P y B estén bien determinados; en cuanto á B, el método Gerber es magnífico; en cuanto á P, ya queda precisado el rigor con que hay que hallar su valor.

El error cometido al tomar el extracto Ackerman por el extracto directo (si P y B están bien determinados), nunca es mayor de 0,2 por 100, y como el extracto directo se determina casi siempre, como veremos, sus resultados se comprueban recíprocamente.

El aparato Ackerman, construído en zinc y sumamente barato, consiste en dos discos concéntricos de distinto radio, que pueden girar independientemente; el más pequeño va provisto de una flecha y una graduación, que indica todas las densidades posibles de la leche desde 1,020 á 1,037; en el disco mayor, y tocando al anterior, hay otra escala que representa el tanto por ciento de grasa; en fin, en el borde de este segundo disco hay

una tercera graduación que representa el residuo seco con dos cifras decimales.

Para usarlo se hace girar el disco interior de modo que la densidad hallada coincida con el número que representa la grasa; la flecha indica entonces el residuo seco buscado.

Extracto desgrasado.—Si del extracto Ackermann, se resta la manteca encontrada, la diferencia es lo que se llama extracto desgrasado.

Todas las indicaciones numéricas obtenidas en las operaciones anteriores, se inscriben en un cuaderno cuyas hojas están dispuestas, según indica el modelo núm. I (1):

(1) El ensayo Quesneville que figura en una de las casillas del cuadro, se refiere al análisis densimétrico ideado por dicho señor, utilizando lo que él llama *característica* de una disolución, que no es más que el cociente $c = \frac{D}{E}$ donde D = densidad y E = extracto; la circunstancia de ser c una constante entre límites muy alejados, permite determinar E, conocidos los otros dos valores; es necesario determinar c con leches tipo, advirtiéndose que es variable según la época del año, régimen de alimentación del animal, etc.; como aunque figura en el cuadro es ensayo que no suele practicarse, prescindo de dar más detalles de él.

Con dos operadores acostumbrados á las operaciones antedichas y que tengan, por tanto, el trabajo bien organizado, y todo el material dispuesto, pueden hacerse las determinaciones correspondientes á 40 muestras diferentes, en una hora.

Una vez anotados los resultados obtenidos en las hojas citadas, se procede á examinar las cifras inscritas con objeto de sacar de ellas las conclusiones posibles; para esto es preciso tener presentes las instrucciones *confidenciales* del Laboratorio, que en lo que respecta á leches son las siguientes:

La densidad media de la leche normal debe ser 1,033.

Las leches normales tienen una cantidad media de 90 gramos de extracto desgrasado por litro. La tolerancia admitida es de 85 gramos como mínimo.

La cantidad media de manteca por litro, es de 34 gramos. Entre 32 y 34, la leche debe ser considerada como sospechosa de descremado, y por debajo de 32, la leche es francamente descremada.

El aguado puede deducirse teniendo en cuenta el conjunto de estos datos, y sobre todo el extracto que, como término medio, debe ser de 13 por 100.

La cantidad de agua añadida puede deducirse de las fórmulas $\varphi = \frac{100 \times E}{13}$ y agua = 100 - φ donde E = extracto encontrado y φ = cantidad media de leche por 100.

Estos datos, deducidos de experiencias hechas con leches tipo y confirmados hasta el presente por la práctica, pueden sufrir variaciones á consecuencia de investigaciones posteriores, y no pueden ser aplicados naturalmente á leches de otras localidades que las de París, á no ser que la experiencia indique que pueden ser aceptados.

Una vez sabido qué muestras pueden admitirse como buenas según las consideraciones anteriores, se da por terminado para ellas el análisis con lo hecho hasta aquí, á no ser que de un modo especial fuera éste pedido por alguien: en este caso para las leches buenas y en todos para las que no lo son, se practica en-

tonces el procedimiento que describimos á continuación y que es el considerado como oficial.

Las operaciones precedentes tienen, pues, el carácter de un análisis previo, eliminatorio para unas leches y comprobatorio del que con las otras se ha de practicar.

Extracto seco.—Se evaporan 10 c. c. de leche en una cápsula de platino de fondo plano, de 70 mm. de diámetro por 20 mm. de altura.

Esta evaporación ha de hacerse durante siete horas en un baño de maría cerrado por una tapadera de cobre en la que hay practicadas cavidades de las mismas dimensiones que las cápsulas. Estas cavidades están sumergidas en el agua hirviente del baño, y el desprendimiento de vapor se hace por una chimenea lateral. La proporción de extracto es calculada por litro de leche.

Cenizas.—Incinerar con precaución sin pasar del rojo sombra el extracto precedente hasta que las cenizas sean blancas (ó amarillas si la leche ha sido adicionada de bicromato potásico; esta coloración indica que el cromo está bien peroxidado).

Si hay bicromato debe determinarse por el método que después describiremos y deducir su peso del de las cenizas.

Sin embargo, como el bicromato se adiciona á la leche como antiséptico con el fin de conservarla, cuando ha de esperar varios días para su análisis, basta con adicionarlo en proporción conocida para que sea innecesaria después su determinación.

Lactosa, manteca y caseína.—Para la determinación de estas tres sustancias, las instrucciones oficiales recomiendan dos procedimientos: el de centrifugación de Bordas y Touplain y el de sin centrifugación.

El primero que es el que se practica en el Laboratorio á que nos referimos, es como sigue:

Lactosa: se emplean en su dosificación los siguientes reactivos:

Alcohol á 65° adicionado al 1 por 1.000 de ácido acético cristalizante.

Alcohol de 50 á 55°.
Líquido (Fehling 10 c. c. = 0,050 de glucosa ó á 0,06925 de lactosa hidratada).

Comprende las siguientes operaciones:

1.^a Colocar 25 c. c. de alcohol acidificado en el tubo tarado de la centrifugadora, medir exactamente 10 c. c. de leche y verterlos gota á gota en el reactivo precedente, evitando en lo posible remover la mezcla.

2.^a Centrifugar cerca de un minuto con una velocidad de 2.000 vueltas por cada una de estas unidades de tiempo; una vez detenido el aparato, cerrar con un tapón el tubo de la centrifugadora é invertirlo cuatro ó cinco veces sin agitación brusca con objeto de hacer homogéneo el líquido (lactoserum); dejarlo en reposo durante un cuarto de hora próximamente.

3.^a Centrifugar de nuevo y decantar el líquido claro en un matraz aforado de 100 c. c.

4.^a Lavar el coágulo que queda en el fondo del tubo, revolviéndolo bien, por medio de un agitador de aluminio, con 25 centímetros cúbicos de alcohol de 50°-55° que se añaden al tubo.

5.^a Centrifugar de nuevo y decantar el líquido como antes, en el mismo matraz, y completar con agua destilada los 100 centímetros cúbicos. (Si el líquido tuviera una ligera coloración amarilla á causa de la presencia del bicromato potásico, se añade al matraz aforado un poco de solución de acetato de plomo. antes de completar el volumen de 100 centímetros cúbicos; se agita y se filtra).

6.^a En el líquido resultante determinar la lactosa por el licor de Fehling.

Para esto, colocar 10 c. c. del reactivo en un matracito cónico de unos 125 c. c. próximamente y añadir 10 c. c. de agua destilada; la solución de lactosa se coloca en una bureta de llave y se vierten de una vez 10 c. c. en el reactivo; la mezcla debe hervir durante unos tres minutos, porque el azúcar de leche tarda más en reducir al licor de Fehling que los demás azúcares.

Se completa la reducción añadiendo por pequeñas porciones

la solución azucarada, hasta completa decoloración, hirviendo un poco siempre después de cada adición; unos pedacitos de piedra pomez añadidos al licor de Fehling sirven para regularizar la ebullición.

Determinación de la manteca y la caseína.—El método que vamos á describir se funda en que, según se deduce de los trabajos de Duclaux, todas las materias albuminoideas de la leche conocidas con diferentes nombres no son sino *caseína* en diferentes estados de solución; la caseína es precipitable totalmente por el alcohol de 95° y arrastra á su vez la totalidad de la materia grasa.

Se emplean en esta operación los siguientes reactivos:

Alcohol de 95°.

Eter de 65°.

Comprende las siguientes operaciones:

1.^a El coágulo que quedó en el tubo de la centrifugadora, al fin de la operación anterior, se revuelve bien por medio del agitador, procurando reducirlo á trozos pequeños, con una mezcla de 10 c. c. de alcohol y 20 c. c. de éter.

2.^a Centrifugar y decantar el líquido etereo-alcohólico en un matraz tarado.

3.^a Lavar lo insoluble contenido en el tubo con 20 c. c. de éter, removiéndolo con el agitador.

4.^a Centrifugar y decantar de nuevo el éter en el matraz que contiene ya el líquido etereo-alcohólico precedente.

5.^a Expulsar por destilación el éter y el alcohol del matraz; la manteca que queda se seca á 100 grados; pesar el matraz; la diferencia con su peso primitivo da la cantidad de manteca por 10 c. c. de leche; calcular la proporción por litro.

6.^a Dividir por medio del agitador la masa de caseína que queda en el tubo de la centrifugadora y repartirlo por las paredes de modo que presente la mayor superficie posible; hacer su desecación primero á baja temperatura y después á 100 grados. Pesar el tubo que contiene la caseína y el agitador; la diferencia con la tara del vaso da el peso de la caseína y de las materias

minerales insolubles; la cantidad de caseína pura es igual al peso precedente disminuido en el peso de sus cenizas.

En todas las manipulaciones precedentes se hace uso de un agitador que ha sido tarado con el vaso de la centrifugadora; no es necesario separar después de cada operación la porción de precipitado que le queda adherida, pues basta con que no quede impregnado el líquido.

Las decantaciones deben ser hechas rápidamente.

La centrifugadora debe medir 25 cm. entre los fondos de dos tubos opuestos colocados en la posición horizontal que adoptan cuando el aparato funciona: debe girar con una velocidad mínima de 1.000 vueltas por minuto.

Pueden emplearse centrifugadoras de menos velocidad, pero la duración de la centrifugación debe entonces ser mayor. (La centrifugadora que se emplea en el Laboratorio Central de Fraudes es la inventada por Mr. A. Bruno).

Del estudio riguroso del procedimiento que acabamos de describir, hecho repitiendo varias veces el análisis de una misma leche por diferentes operadores y empleando problemas conocidos, resulta que no se han encontrado diferencias mayores de 0,05 para 100 partes de leche.

Tiene este procedimiento, sin embargo, el inconveniente de ser muy caro por la gran cantidad de éter y alcohol que en él se consumen si hay que hacer muchos análisis; pero este defecto queda subsanado empleando, como hacen en el Laboratorio Central de la R. de Fraudes, la estufa eléctrica recuperadora del Dr. Bordas, cuyo uso describimos á continuación. (Fig. 1.^a)

Antes de empezar toda operación se coloca el conducto B en la posición indicada por la línea de puntos y se levanta la tapa; seis cilindros M están colocados sobre arena, bajo las tubuladuras B; la arena de su interior se saca y se coloca alrededor de cada uno; hecho esto, se cierra el aparato y se regula la corriente eléctrica de modo que un termómetro puesto en contacto con la arena no pase de 110° C., con lo cual el aparato está dispuesto para funcionar.

Entonces se adapta á los tubos B sus matracitos correspondientes, que contienen los líquidos que se han de destilar, y se colocan moviendo los tornillos V V; dentro de los cilindros M, del baño de arena.

Se une entonces el extremo E con el rectificador H. Se levantan

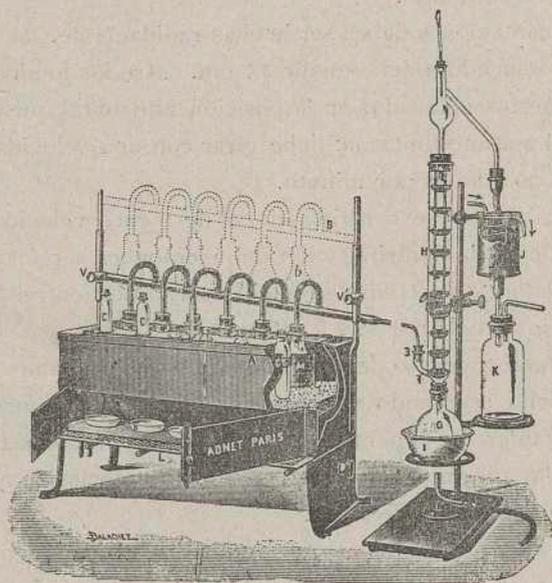


FIG. 1.^a

tan los cilindros B, se introduce la arena en ellos alrededor del matraz y se colocan de nuevo en su posición.

La destilación empieza en seguida, y una parte del éter se rectifica y condensa en el frasco K; los líquidos condensados en los platillos del rectificador caen en G y se rectifican después.

Los tubos C de la centrifugadora que contienen la caseína á desecar, se colocan en aberturas á propósito que hay en la tapa de la estufa; primero se sumergen poco para evaporar lentamen-

te el éter; una vez conseguido esto, se introducen totalmente.

Cuando el líquido de los matracitos *b* ha destilado del todo, se separan de los tubos B para que termine la desecación del residuo, se sacan, se dejan enfriar y se pesan; por diferencia se deduce el peso de la materia que contienen.

Por otra parte, se calienta el matraz G, de modo que el termómetro que hay en la parte superior del rectificador no pase de 35°; cuando pasa de esta temperatura, se suspende la operación; en G, tendremos el alcohol; y en K, el éter, pudiendo servir ambos para nuevas operaciones.

A pesar del uso cómodo de este aparato, no puede negarse que el procedimiento requiere siempre instalaciones especiales y aparatos costosos, por cuya circunstancia los peritos químicos de París que carecen de tales medios, prefieren el método siguiente que es sin centrifugación, aunque también oficial, pero que no se practica en el Laboratorio Central de Fraudes.

Determinación de la lactosa.—Esta operación necesita los siguientes reactivos:

Alcohol de 65° adificado con 1/1.000 de ácido acético.

Alcohol de 35°.

Licor de Fehling.

Comprende las siguientes operaciones:

1.^a Colocar en un vasito 25 c. c. de alcohol acidulado y verter sobre él gota á gota 10 c. c. justos de leche, agitando mientras dura la adición.

2.^a Después de un cuarto de hora de reposo, filtrar el coágulo formado sobre un filtro tarado de 11 centímetros de diámetro humedecido antes con alcohol; el filtrado se recoge en un matraz aforado de 100 c. c.

Cuando la filtración ha cesado se lava el filtro con 10 c. c. de alcohol de 35° en tres veces; antes de echar este sobre el filtro debe pasarse por el vaso en que se verificó la operación primera; debe terminar completamente un lavado antes de empezar el siguiente: se hace un cuarto lavado del filtro con 10 c. c. del mismo alcohol; todos estos líquidos se recogen en el matraz

aforado y se completa el volumen de 100 c. c. con agua destilada (1).

4.^a Se determina en este líquido la lactosa por medio del licor de Fehling.

Determinación de la manteca y caseína.—Reactivos que se necesitan:

Alcohol de 95°.

Eter de 65°.

Las operaciones que comprenden son:

1.^a Secar entre pedazos de papel de filtro doblados el filtro de la tercera operación anterior, que contendrá el coágulo formado por estas dos sustancias, é introducirlo en un aparato de extracción de Soxhlet.

2.^a Verter sobre el filtro 10 c. c. de alcohol de 95°, dejando el precipitado humedecerse un instante.

3.^a Poner en el matracito tarado del aparato 40 c. c. de éter y hacer la extracción, calentando el éter en baño de agua á unos 40 grados próximamente.

4.^a Terminada la extracción, separar el matraz del aparato y evaporar el disolvente; pesar el matraz lo que dará la cantidad de manteca que hay en 10 c. c. de leche; calcular lo que corresponde á un litro.

5.^a El filtro que contiene la caseína y las sales insolubles se deseca á 100° y se pesa. Restando de este peso el del filtro y el de las sales insolubles, se obtiene el de la caseína pura para 10 c. c. de leche; las cenizas insolubles se determinan incinerando un peso conocido de la caseína precedente.

El inconveniente que este método presenta es el de la desecación del coágulo que no es perfecta por el procedimiento indicado, y si se hace al aire requiere bastante tiempo, por lo menos doce horas; acaso podría intentarse con éxito el empleo del sulfato sódico anhidro, pero no consta en los métodos oficiales;

(1) Si el líquido está amarillo es preciso decolorarlo con acetato de plomo antes de completar los 100 c. c., según ya se ha explicado.

además, la extracción requiere varias horas, y todo esto lo hace inaplicable en un laboratorio donde se analicen en seis horas de trabajo cuarenta leches diferentes. En cambio para el caso de una peritación particular sin apremios de tiempo y trabajo, se comprende que este método practicado con esmero, puede conducir á resultados excelentes, y de aquí la buena fama que goza entre los peritos franceses.

Diferencia de la leche cruda de la cocida.—Se colocan 5 c. c. de leche en una cápsula plana de 5 centímetros de diámetro. Se vierte una gota de agua oxigenada sin agitar la leche, y después otra gota de parafenileno-diamina al 3 por 100; la leche cruda da una coloración azul oscura.

La reacción precedente practicada á la inversa sirve para reconocer en la leche la presencia del agua oxigenada, recientemente añadida.

Es de advertir, que por lo menos hasta la fecha del segundo Congreso de la Cruz Blanca, estaba tolerada por las leyes francesas la conservación de la leche durante seis horas con agua oxigenada, siempre que antes de expenderla al público sufriera la pasteurización.

Investigación de antisépticos.—Por lo que respecta al empleo del ácido salicílico, formol y otros, nos remitimos á lo que se dice en el capítulo especial de estas materias, y aquí mencionaremos el procedimiento oficial de determinación del bicromato potásico, y otro método para la investigación del ácido bórico que, aunque no es oficial, se practica en el Laboratorio.

Determinación del bicromato potásico.—Esta operación se efectúa en las cenizas de 10 c. c. de leche.

Los reactivos necesarios son:

1.º Solución de sulfato ferroso-amónico al 7 por 1.000, lo que corresponde á un gramo de hierro.

2.º Solución de permanganato potásico que contenga 0,5646 por litro, correspondiente á un gramo de hierro.

Estos líquidos se corresponden, pues, volumen á volumen. El valor exacto de la solución de permanganato se fija en fun-

ción de la solución de sulfato ferro-amónico. Como esta solución de permanganato se conserva largo tiempo, servirá á su vez para comprobar el valor de la otra en sucesivas determinaciones.

Valoración de las soluciones primera y segunda.—Se colocan 20 c. c. de la solución de sulfato doble en un vaso, se añaden 5 c. c. de SO_4H_2 y 25 c. c. de H_2O .

El permanganato colocado en la bureta se vierte en la solución precedente hasta ligera coloración rosada, y se anota el número de centímetros cúbicos empleados.

Ensayo.—Las cenizas de la leche se introducen con ayuda de unos 25 c. c. de agua en una copa, á la cual se añaden 5 c. c. de SO_4H_2 y 20 c. c. de la solución de sulfato doble de hierro antes de valorada.

Después de la reducción del ácido crómico, que es inmediata, se valora el exceso de sal ferrosa con el permanganato.

El número de centímetros cúbicos gastados, se resta de 20 c. c.; la diferencia representa la cantidad de sal ferrosa empleada en la reducción del ácido crómico.

Un centímetro cúbico de sulfato doble, corresponde á 0,000875 de bicromato potásico.

Ácido bórico.—La reacción á que antes aludimos para la investigación de este cuerpo, es la siguiente, de Denigés:

En dos tubos de ensayo iguales se pone la leche sospechosa y una leche tipo hasta la misma altura; en cada uno se pone igual número de gotas de fenolftaleína y se agita enérgicamente; se les adiciona después $\text{KOH} \frac{\text{N}}{10}$ en igual cantidad hasta ligera coloración rosada, con objeto de neutralizar el ácido láctico que existe libre en la leche, al contrario de lo que durante mucho tiempo se creyó; se añade glicerina en idéntica proporción á ambos tubos y se repite la agitación; si la leche contenía ácido bórico, se decolorará.

Añadiendo $\text{KOH} \frac{\text{N}}{10}$ con una bureta hasta reaparición del tono rosa, idéntico al del tubo testigo, se puede valorar el ácido

bórico, lo cual implica conocer el volumen de leche que había en el tubo.

Investigación de los bicarbonatos alcalinos.—Se evaporan 20 c. c. de leche en una cápsula de platino. Después de obtenido el residuo seco, se introduce la cápsula en un horno de incinerar y se calienta progresivamente mientras se desprendan vapores empireumáticos. Se eleva la temperatura del horno *sin pasar del rojo naciente*; cuando casi todo carbón se ha quemado y las cenizas son aún grises, se retira la cápsula y se trata por agua.

Se filtran, y al filtrado se añaden 10 c. c. de ácido sulfúrico decinormal; se hace hervir para expulsar el anhídrido carbónico. Se valora entonces el ácido restante con la fenoltaleína como indicador. Sea n el número de centímetros cúbicos de $\text{NaOH} \frac{N}{10}$ empleados

$$(10 - n) \times 0,265$$

nos dará la alcalinidad expresada en CO_3Na_2 por litro de leche.

Los resultados parciales que se van obteniendo en el curso de las operaciones anteriores, se anotan en un cuaderno de trabajo en el que las hojas poseen un encasillado distribuído en la forma indicada por el modelo núm. 2.

Modelo núm. 2.

| Fecha: | | | | | | | |
|---|----------------------------|--|--|--|--|--|--|
| Núm. de las muestras: | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₇ K ₂ | | | | | | | |
| EXTRACTOS | Núm. de las cápsulas. . | | | | | | |
| | Taras..... | | | | | | |
| | Diferencias..... | | | | | | |
| Extractos ‰ c. c. . . . | | | | | | | |
| CENIZAS | Taras..... | | | | | | |
| | Diferencias..... | | | | | | |
| | Cenizas ‰ c. c. | | | | | | |
| | Alcalinidad..... | | | | | | |
| LACTOSA | C. c. | | | | | | |
| | Lactosa ‰ c. c. | | | | | | |
| MANTECA | Núm. del matraz. | | | | | | |
| | Taras..... | | | | | | |
| | Diferencias..... | | | | | | |
| Manteca ‰ c. c. | | | | | | | |
| CASEINA | Núm. de los tubos. | | | | | | |
| | Taras..... | | | | | | |
| | Diferencias..... | | | | | | |
| Caseina ‰ rectificada | | | | | | | |
| TOTALES..... | | | | | | | |
| Extracto desmantecado. | | | | | | | |

Leches concentradas, azucaradas ó no azucaradas.—Pesar 20 gramos de leche, diluirlos en agua fría hasta completar 100 c. c.

El extracto, cenizas, lactosa, manteca y caseína, se determinan como para leche ordinaria. Los resultados se refieren á 100 gramos de leche concentrada.

SACAROSA

La solución que ha servido para la determinación de la lactosa, se *invierte* del modo siguiente: A 50 c. c. de la solución colocados en un matraz aforado de 100 c. c., se añade $\frac{1}{2}$ c. c. de ClH puro; se agita y se coloca el matraz durante diez minutos en un baño de maría cuya agua esté ya hirviendo; se deja enfriar, se completan los 100 c. c., y se valora con el licor de Fehling. Se calcula en glucosa este poder reductor que llamaremos G; se hace el mismo cálculo del poder reductor del líquido antes de la inversión que llamaremos G'.

La proporción de sacarosa, vendrá expresada por la fórmula:

$$(G - G') \times 0,95.$$

Leches desecadas, en polvo:

1.º Hacer una extracción con éter sobre 2 gramos de leche y pesar la manteca después de evaporado el disolvente.

2.º El residuo insoluble de la anterior operación se somete á nueva extracción:

a) Con una mezcla de 10 c. c. de agua y 25 c. c. de alcohol de 65º acidulado al 1 por 1.000 por ácido acético.

b) Decantado el líquido precedente, se lava el residuo con 20 c. c. de alcohol de 50 á 55º.

3.º En los líquidos anteriores, investigar cuantitativamente la lactosa y sacarosa según ya se ha explicado.

4.º La caseína que queda como residuo de las operaciones precedentes, se deseca y pesa: se incinera después, y restando

del peso anterior el de sus cenizas, se obtiene la cantidad de caseína pura que contenía la substancia.

5.º Determinar la humedad y las cenizas partiendo de 2 gramos de leche.

En las leches en polvo se deberán investigar los bicarbonatos alcalinos muy frecuentemente empleados.

Terminado el análisis de una leche, se resume en una hoja impresa, según el modelo núm. 3.

Leche.

Modelo núm. 3.

| | |
|---|---|
| Análisis de la muestra núm. : | |
| Fecha: | |
| MUESTRA HECHA HOMOGÉNEA Y PUESTA Á 15° c. | |
| A | Densidad á 15° |
| | Manteca al Gerber |
| | Extracto Ackermann |
| | » desgrasado |
| | » directo |
| Cenizas | |
| B | Lactosa (Fehling) |
| | Manteca por pesada |
| | Caseína corregida |
| | Cenizas (2.º ensayo) |
| | Total ó extracto Bordas-Touplain . . |
| | Cr ² O ⁷ K ² (Cifras reducidas) |
| | Extracto desgrasado |
| C | Alcalinidad de las cenizas (en CO ₂ Na ₂ ⁰ / ₁₀₀ c. c.) |
| | Ácido bórico |
| | » fluorhídrico |
| | » salicílico |
| | Aldehído fórmico |
| | Agua oxigenada |
| | Otros antisépticos |
| Leche cocida | |
| EXAMEN MICROSCÓPICO | Substancias añadidas diferentes de agua: |
| Leche calostroal | |
| Diversos | Ensayo Quesneville |

Conclusiones del químico-jefe,

ALCOHOLES, AGUARDIENTES Y LICORES

Si bien puede discutirse si estas substancias pueden ser consideradas como alimentos, es lo cierto que el gran consumo que de ellas se hace obliga á conocer al químico el modo de averiguar su pureza é investigar sus fraudes, dada la gran importancia que tiene la acción de estos cuerpos sobre nuestra economía.

Se clasifican los aguardientes en dos categorías, según el Congreso de París.

1.º *Aguardientes naturales*, los obtenidos por destilación de mostos fermentados de diversos frutos azucarados ó melazas de caña.

2.º *Aguardientes industriales*, los constituídos por alcohol rectificado procedente de semillas, patatas, remolachas, etc.

Aguardiente en general, es el producto de la mezcla de alcohol ordinario y agua en proporciones que haga posible su consumo.

Aguardiente de vino, es el producto de la destilación exclusiva del vino.

Aguardiente de sidra ó perada, es el producto de la destilación de los líquidos correspondientes así denominados.

Aguardientes de orujo, es el producto de la destilación del orujo de uva fresca, adicionado ó no de agua.

Cognac y armagnac, son los productos de la destilación de los vinos naturales recolectados en dichas regiones, según sus procedimientos peculiares.

Kirsch, es el producto exclusivo de la fermentación alcohólica y destilación de las cerezas y guindas.

Aguardiente de ciruelas, es el producto de la fermentación y destilación de estos frutos.

Ginebra, es el producto de la destilación simple en presencia de bayas de enebro, del mosto fermentado de los cereales.

Rom, es el producto alcohólico obtenido por fermentación y

destilación del jugo de la caña de azúcar, ó de las melazas y jarabes procedentes de la extracción del azúcar de caña.

La palabra *brandy* es sinónima de aguardiente de vino.

La palabra *gin* es sinónima de ginebra.

El *whisky* proviene de la destilación de mostos preparados por la sacarificación de fécula de cereales por medio del *malta* y convenientemente fermentados. Puede ser especial de *maíz* y recibir, además los nombres de *scotch* ó *irish*, según esté preparado en Escocia ó Irlanda.

Las operaciones *regulares* son las siguientes:

Adición de agua al aguardiente hasta reducirlo al grado conveniente; éste puede ser 40°.

Clarificado y filtración.

Adición de 1 á 2 por 100 de jarabe de azúcar ó de glucosa.

Coloración:

Para los aguardientes naturales, con *caramelo*.

Para los aguardientes industriales, con materias colorantes naturales ó artificiales inofensivas.

Aromatización por substancias inofensivas de los aguardientes *industriales*, mientras no adquieren por esta operación caracteres de *naturales*.

Son operaciones *facultativas* y que, por tanto, deben ser indicadas al comprador, las siguientes:

Adición de más agua de la antes indicada; en este caso debe indicarse el grado alcohólico.

Mezcla de un aguardiente natural con otro de origen distinto (por ejemplo, aguardiente de vino y rom, ó de aguardiente de vino y cognac).

Mezcla de un aguardiente natural y un industrial.

El alcohol utilizado en la alimentación debe ser siempre vendido, indicando la primera materia de donde fue extraído.

El análisis de los alcoholes y aguardientes comprende las siguientes operaciones:

Degustación.—Determinación de la riqueza alcohólica.—Determinación del extracto seco.—Determinación en general de ácidos, aldehídos, alcoholes superiores y éteres.

Determinación en particular del alcohol metílico y el furfural.

Idem é investigación de algunos casos de ácido cianhídrico, aldehído benzoico, esencias, edulcorantes y colorantes especiales.

Degustación.—Esta operación debe preceder al examen químico del problema; hecha no por el analista, sino por persona ejercitada y competente, suministra indicaciones de un gran valor para la interpretación de los resultados.

En el «Laboratorio de la R. de F.» se verifica diariamente esta importante operación, mediante un verdadero cuerpo de *degustadores* elegidos entre los miembros más prácticos de los Sindicatos industriales y productores de Francia.

La vasija en que la degustación se verifica es una copa más ancha por el fondo que por su abertura, con objeto de concentrar el aroma del líquido; la copa, cuya cabida es variable, pero nunca mayor de 200 c. c., se llena próximamente hasta su mitad; el degustador la obtura con la palma de una mano, mientras con la otra imprime al vaso, y por lo tanto al contenido, un ligero movimiento giratorio; hecho esto, se destapa la vasija y aspira rápidamente los vapores desprendidos durante la agitación, después de lo cual *gusta* el líquido enjuagándose con él la boca durante algunos instantes, procurando en lo posible asociar en el momento de la succión las dos sensaciones gustatoria y olfativa.

Los licores y algunos aguardientes pueden gustarse tal cual son; pero ciertas bebidas sumamente alcohólicas, y los alcoholes industriales, deben ser previamente diluidos, porque la sensación ardiente producida por el alcohol etílico muy concentrado, hace perder al paladar más delicado toda su sensibilidad.

Riqueza alcohólica.—Se determina el grado alcohólico aparente, anotando las indicaciones del alcoholómetro y termómetro sumergidos en el líquido-problema tal cual es; pero procurando que su temperatura sea la más próxima posible á 15° C.

Esto se consigue sumergiendo por algún tiempo la vasija que contenga el líquido que se analiza en un baño de agua corriente á la temperatura ordinaria, que siempre debe estar dispuesto en el laboratorio para casos análogos al que describimos; mediante este modo de operar ó se consigue muy fácilmente la temperatura de 15°, en cuyo caso no son precisas las correcciones, ó se reducen éstas á su minimum, si es que aquella temperatura no se consiguió del todo.

Las tablas que se emplean en las correcciones de temperaturas son las de Gay-Lussac.

El grado alcohólico real, se determina, destilando 250 c. c. del líquido, medidos á una temperatura lo más próxima posible á 15°; si el grado aparente era superior á 65°, se toman sólo 200 c. c. y se les añade 50 c. c. de agua; si era superior á 50°, se destilan 275 c. c., se recogen 250 y se resta $\frac{1}{11}$ de la cifra encontrada;

(no $\frac{1}{10}$ como equivocadamente dicen los procedimientos oficia-

les, puesto que $275 - 250 = 25$ c. c. = $\frac{1}{11} \times 275$). Se opera la refrigeración por medio de un serpentín de estaño puro, teniendo cuando menos un metro de largo, sumergido en una corriente de agua fría. También puede emplearse con ventaja (aun cuando el método oficial no lo cita) el aparato destilatorio de A. Saglier, todo de vidrio, que permite hacer varios ensayos simultáneos y que sustrae al alcohol del contacto con metales y tapones de corcho.

El destilado se recoge en un matraz aforado de 250 c. c. donde previamente se colocan 10 c. c. de agua. A la extremidad del tubo del refrigerante se ajusta, por medio de un trocito de caucho, un tubo de vidrio cuya extremidad libre ha de quedar sumergida en el agua colocada en el matraz, con objeto de asegurar la condensación de los productos más volátiles ó de cabeza, entre los que principalmente se hayan los aldehidos.

Cuando las primeras porciones se han condensado y á medida

que el matraz va llenándose, se hace descender éste ó se inclina de manera que la extremidad del tubo no se sumerja en el líquido destilado. Se continúa la destilación cuanto se pueda, se completa, si hay necesidad, el volumen de 250 c. c. del destilado con agua pura y se toma su grado alcohólico, del mismo modo y con las mismas precauciones que indicamos para el grado aparente.

Extracto seco.—Se evaporan en baño de maría y utilizando un vaso de fondo plano, 25 c. c. de aguardiente; se calienta durante tres horas y se pesa.

Se comprueba entonces el grado alcohólico real por la fórmula de Blarez:

$$A = a + E \times m$$

Donde:

A = grado alcohólico *real*
 a = grado alcohólico *aparente*
 E = extracto seco por litro
 m = un coeficiente,

cuyos valores pueden ser los siguientes:

| Grado alcohólico. | Valor de <i>m</i> . |
|-------------------|---------------------|
| 25 | 0,35 |
| 30 | 0,30 |
| 35 | 0,28 |
| 40 | 0,25 |
| 45 | 0,223 |
| 50 | 0,20 |
| 55 | 0,179 |
| 60 | 0,16 |
| 70 | 0,151 |
| 80 | 0,125 |

Si el extracto contiene glicerina, es preciso modificar el coeficiente *m*, dividiéndolo por 1,05.

Se hace un ligero examen organoléptico del extracto; de este modo se averigua la presencia en él de azúcares, taninos, glicerina, sustancias diversas (aromáticas, colorantes, etc.)

Acidez total.—Se colocan en un vaso ancho de cristal y fondo plano 25 c. c. del problema; se añaden cinco gotas de solución de fenolftaleína al 1 por 100 y se valora con KOH $\frac{N}{20}$; si n , es el número de c. c. de reactivo empleados, la acidez expresada en ácido acético vendrá dada por la fórmula $n \times 0,12$.

Si el alcohol ó aguardiente contiene proporción apreciable de CO_2 en disolución, antes de hacer la volumetría será preciso hervir el problema con refrigerante ascendente.

Si el problema está muy coloreado, como sucede con el Ron, se prepara en un vaso idéntico al en que se encuentra el problema, una solución acuosa teñida lo más análogamente posible con Pardo Bismarck; de este modo se podrá apreciar por comparación el momento de viraje del indicador.

Acidez fija.—Se evaporan 25 c. c. del problema en baño de maría, hasta que queden unos 5 c. c. y se termina la evaporación en el vacío, como diremos al tratar de los vinos; el residuo se disuelve en agua, y se mide su acidez como en el caso anterior.

Determinación de las impurezas por funciones.—Esta determinación se efectúa sobre los alcoholes de 50° ó los aguardientes destilados y reducidos á 50°; la razón de esto es que el procedimiento utilizado en estas determinaciones es el *colorimétrico*, y la fuerza alcohólica influye en la sensibilidad de los reactivos usados; es, pues, de la más gran importancia el conseguir que el problema marque justamente 50°; se emplea con este fin el líquido procedente de la destilación que sirvió para la determinación del grado alcohólico real; y dicho se está que si este grado era superior á 50°, será preciso diluir el líquido con agua. Pero si fuera inferior á 50° se le añade alcohol puro de 95° en cantidad determinada, pero suficiente para conseguirlo.

Al llegar aquí, debo advertir que los métodos oficiales que aparecen publicados en el *Journal Officiel* y algunas revistas y libros que de allí los han tomado contienen un error, pues les falta decir que en el caso en que es preciso la adición de alcohol de 95°, hay que tener en cuenta después la proporción de

alcohol añadido, haciendo sufrir á los resultados la siguiente corrección:

$$N \times \frac{V}{.2 T}$$

Donde N, representa el resultado obtenido:

V, el volumen final de 100 c. c. del destilado después de la adición de la cantidad conveniente de alcohol de 95° para que el conjunto marque 50°:

T, el grado alcohólico real del destilado analizado.

Ejemplo: Un aguardiente posee un grado real igual á 30°; se destilan 275 c. c. y se recogen 250 que marcarán 33°; por medio de la tabla que incluimos á continuación, vemos que á 100 c. c. de este destilado hay que añadir 36 c. c. de alcohol de 95°, y que el volumen final obtenido es de 134,3 c. c.

Por consecuencia, todos los números obtenidos, empleando los coeficientes ó tablas del presente método, deberán ser multiplicados por $\frac{134,3}{2 \times 33}$ para el aguardiente considerado.

| Grado alcohólico. | Volumen de alcohol de 95° que hay que añadir. | Volumen final obtenido. |
|-------------------|---|-------------------------|
| 30 grados | 42,2 | 140,2 |
| 31 — | 40,1 | 138,2 |
| 32 — | 38,0 | 136,3 |
| 33 — | 36,0 | 134,3 |
| 34 — | 33,9 | 132,4 |
| 35 — | 31,8 | 130,4 |
| 36 — | 29,7 | 128,4 |
| 37 — | 27,6 | 126,5 |
| 38 — | 25,5 | 124,5 |
| 39 — | 23,4 | 122,5 |
| 40 — | 21,3 | 120,5 |
| 41 — | 19,2 | 118,5 |
| 42 — | 17,1 | 116,4 |
| 43 — | 14,8 | 114,4 |
| 44 — | 12,8 | 112,4 |
| 45 — | 10,7 | 110,3 |
| 46 — | 8,6 | 108,2 |
| 47 — | 6,4 | 106,2 |
| 48 — | 4,3 | 104,1 |
| 49 — | 2,1 | 102,0 |
| 50 — | 0 | 100,0 |

A pesar de que es esto lo ordenado por el método oficial, no se practica, sin embargo, en atención á la dificultad que hay de tener alcohol de 95°, exento de las mismas impurezas que se tratan de medir en el problema.

En su lugar, se prefiere destilar un volumen tal del líquido alcohólico que se analiza, que al recoger 250 c. c., éstos marquen sin más operaciones los 50° deseados; esto no es empresa difícil, puesto que se conoce el grado real del líquido en cuestión y se resuelve del modo siguiente:

Hay que distinguir dos casos: que el grado alcohólico del problema sea inferior á 50° y que sea superior; en el primer caso se destila un volumen de líquido igual á $\frac{12500}{t^\circ}$ c. c., siendo t° = al grado alcohólico medido; se recogen 250 c. c. de destilado á 15° c., y estos marcarán exactamente 50°. En efecto; la cantidad de alcohol que contendrá el volumen sometido á la destilación, se deducirá de la proporción siguiente:

$$\frac{100}{t} = \frac{\frac{12500}{t^\circ}}{\varphi} \quad \text{luego} \quad \varphi = \frac{t \times 12500}{100 \times t^\circ} = :25,$$

y como esta cantidad estará contenida en los 250 c. c. recogidos, resulta que estos marcarán exactamente 50°.

El segundo caso puede sin inconveniente ser resuelto por adición al problema de una suficiente cantidad de agua, según la tabla siguiente, pero puede resolverse de un modo análogo al anterior, poniendo en un matraz aforado de 500 c. c., 250 c. c. del problema y completando su volumen con agua, destilando $\frac{25000}{t^\circ}$ centímetros cúbicos de mezcla y recogiendo 250 del destilado.

Este método tiene la ventaja de ser aplicable, incluso á los líquidos coloreados ó ricos en extracto.

Los resultados habrán en todo caso de sufrir la corrección conveniente.

Cantidad de agua que hay que añadir á un alcohol que marque de 50 á 100 grados, para convertirlo en alcohol de 50°, y volumen obtenido después de la dilución:

| Grado inicial. | Agua que hay que añadir. | Volumen producido. | Grado inicial. | Agua que hay que añadir. | Volumen final. |
|----------------|--------------------------|--------------------|----------------|--------------------------|----------------|
| 100 | 107,44 c. c. | 200 c. c. | 75 | 52,38 c. c. | 150 c. c. |
| 99 | 105,06 | 198 | 74 | 50,25 | 148 |
| 98 | 102,73 | 196 | 73 | 48,13 | 146 |
| 97 | 100,43 | 194 | 72 | 46,00 | 144 |
| 96 | 98,14 | 192 | 71 | 43,89 | 142 |
| 95 | 95,87 | 190 | 70 | 41,78 | 140 |
| 94 | 93,62 | 188 | 69 | 39,66 | 138 |
| 93 | 91,40 | 186 | 68 | 37,55 | 136 |
| 92 | 89,18 | 184 | 67 | 35,44 | 134 |
| 91 | 86,96 | 182 | 66 | 33,33 | 132 |
| 90 | 84,76 | 180 | 65 | 31,23 | 130 |
| 89 | 82,56 | 178 | 64 | 29,14 | 128 |
| 88 | 80,37 | 176 | 63 | 27,04 | 126 |
| 87 | 78,19 | 174 | 62 | 24,95 | 124 |
| 86 | 76,02 | 172 | 61 | 22,83 | 122 |
| 85 | 73,85 | 170 | 60 | 20,76 | 120 |
| 84 | 71,69 | 168 | 59 | 18,18 | 118 |
| 83 | 69,53 | 166 | 58 | 16,60 | 116 |
| 82 | 67,37 | 164 | 57 | 14,52 | 114 |
| 81 | 65,22 | 162 | 56 | 12,44 | 112 |
| 80 | 63,07 | 160 | 55 | 10,36 | 110 |
| 79 | 60,93 | 158 | 54 | 8,28 | 108 |
| 78 | 58,79 | 156 | 53 | 6,20 | 106 |
| 77 | 56,63 | 154 | 52 | 4,13 | 104 |
| 76 | 54,51 | 152 | 51 | 2,06 | 102 |

Determinación de los aldehídos.—Se hace por dos procedimientos: colorimetro y volumétrico; el segundo, que describiremos después, es bastante exacto, pero es muy largo por requerir de cuatro á cinco horas cada determinación; el primero es más rápido, si bien da sólo resultados aproximados, siguiendo las instrucciones oficiales; por esto incluiré aquí las modificaciones introducidas por mi querido amigo Mr. Bonis que le dan todo el rigor apetecido.

Colorimetría.—Se preparan una solución valorada de aldehído etílico puro que contenga 0,1 gramo de este cuerpo por litro de alcohol puro á 50° y una solución de bisulfito de rosanilina.

La primera se hace, como indico á continuación, partiendo

del aldehidato amónico comercial, que es preciso purificar primero, no como indican los métodos oficiales, sino del modo siguiente:

Se disuelve el producto comercial en la menor cantidad posible de alcohol de 96° en frío; se le precipita de esta solución por adición de un volumen de éter sulfúrico anhidro próximamente doble del de alcohol empleado. Se separa el precipitado, se lava con éter y se le seca en el vacío lo más rápidamente posible.

Una vez purificado, se pesa 1,386 gramos de aldehidato seco (lo que corresponde á un gramo de aldehído) y se introduce en un matraz aforado de 100 c. c., disolviéndolos en unos 50 c. c. de alcohol puro de 95°. Cuando la solución está hecha, se añaden 22,7 c. c. de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ en alcohol puro de 95°; se produce pronto un precipitado de sulfato amónico. Se completa el volumen de 100 c. c. con alcohol puro de 95°; después se añaden, además, 0,8 c. c. del mismo alcohol para compensar el volumen del precipitado. (Se producen 1,5 gramos de sulfato amónico de 1,76 de densidad). Se agita, se deja un día en reposo y se filtra. Se tiene de este modo una solución de aldehído al 1 por 100 en alcohol puro de 95°. Se diluye en seguida con agua y alcohol puro de 50° hasta obtener una solución que contenga 0,1 por litro de alcohol de 50°.

Este reactivo de delicadísima preparación, se envía desde el Laboratorio Central á todos los Laboratorios de Francia, con objeto de garantizar en todos ellos su identidad.

Para preparar el bisulfito de rosanilina se vierten en un matraz aforado de 250 c. c.:

30 c. c. de una solución de fuchsina al 1 por 1.000 en alcohol puro de 95°.

15 c. c. de una solución de bisulfito sódico de 36° B.

30 c. c. de agua.

Se tapa el matraz y se agita; se deja reposar durante una hora y se le añaden 15 c. c. de ácido sulfúrico al $\frac{1}{3}$.

Después se completa el volumen de 250 c. c. con alcohol puro de 50°.

Este líquido es ligeramente coloreado cuando está reciente; al cabo de algún tiempo se decolora por completo. Se conserva mucho mejor en solución alcohólica que en solución acuosa.

Modo de operar.—Se emplean tubos de ensayo de 20 c. c. de capacidad, con tapón esmerilado y con un trazo que marque 10 c. c. Se pone en uno de estos tubos solución de aldehído tipo hasta la señal; en otro un volumen igual del problema, previamente destilado y reducido á 50°.

Se añaden á cada tubo 4 c. c. de bisulfito rosanilina; se agita y se espera veinte minutos. Al cabo de este tiempo se procede al ensayo colorímetro por medio del aparato Duboscq.

El líquido tipo se examina con un espesor de 10 mm. á no ser que el problema sea muy pálido, en cuyo caso se reduce á 5 mm.; en este caso se multiplica por 2 el espesor del problema correspondiente á la igualdad de tintas.

Como la intensidad del color no es proporcional á la riqueza en aldehído, es preciso construir una curva que cada operador debe comprobar con cuidado por medio de ensayos hechos con problemas rigurosamente conocidos.

Las cifras que para construir esta curva indican los métodos oficiales deben ser reemplazadas por las siguientes, obtenidas por Mr. Bonis, que sirven para riquezas en aldehído, variables de 1 á 30 gramos por hectolitro de alcohol á 100°:

| INDICACIÓN DEL COLORÍMETRO | Aldehído en gramos por hectolitro de alcohol de 100° |
|----------------------------|---|
| ESPEORES EN 1/10 MM. | |
| 5000 | 1 |
| 3000 | 1,6 |
| 1200 | 3,0 |
| 1000 | 3,6 |
| 830 | 4,0 |
| 670 | 4,6 |
| 500 | 5,6 |
| 400 | 6,6 |
| 340 | 7,4 |
| 395 | 8,0 |
| 280 | 10,0 |
| 150 | 13,5 |
| 120 | 16,3 |
| 100 | 20,0 |
| 90 | 23,0 |
| 82 | 26,0 |
| 75 | 29,0 |
| 72,5 | 30,0 |

Las divergencias encontradas entre la curva cuyos puntos quedan establecidos y el método volumétrico, son inferiores al 1 por 100.

Cuando se trata de espíritus, de riqueza en aldehídos superior á 30 gramos por hectolitro, es preciso diluirlos con alcohol de 50° rigurosamente exento de esta impureza.

Para saber qué dilución es la más conveniente y evitar de paso largos tanteos, se sigue el procedimiento siguiente, debido á Mr. Bonis.

Se opera próximamente á 18°.

Se eligen dos tubos de los que sirven para el ensayo colorimétrico que tengan el mismo diámetro interior, y que por tanto tengan el enrase de 10 c. c. á la misma altura.

En uno se introducen 10 c. c. del líquido tipo; en el otro 10 c. c. del problema. Se añaden al primero 4 c. c. de reactivo bisulfiti-

co, se esperan veinte minutos y se añaden otros tantos al segundo tubo lo más rápidamente posible.

Se miden exactamente los segundos transcurridos desde que se vierte el reactivo hasta que alcanza la intensidad del tipo, este momento es fácil de percibir haciendo la observación de los tubos sobre un fondo blanco.

La tabla siguiente indica la dilución que conviene hacer:

| Tiempo transcurrido. | Disolución necesaria. |
|----------------------|-----------------------|
| 1/2 minuto..... | 1/50 |
| 1 » | 1/40 |
| 1.5 » | 1/30 |
| 2.0 » | 1/20 |
| 3.0 » | 1/10 |
| 4.0 » | 1/5 |
| 5 á 10 » | 1/2 |

De este modo se consigue obtener un líquido final cuya riqueza en aldehído es muy próxima á la del tipo; los errores así cometidos no pasan del 1 por 100 en ningún caso.

Determinación volumétrica de los aldehídos.—Se preparan las siguientes soluciones:

1.^a Solución S: 12,6 gramos de sulfito sódico puro y seco, se disuelven en 400 c. c. de agua, se añaden 100 gramos de ácido sulfúrico normal y cantidad suficiente de alcohol de 85° para completar un litro.

Si se deposita sulfito sódico cristalizado, se separa por filtración.

Si el sulfito sódico no se tuviera puro, se mide el SO₂ y se toma una cantidad equivalente á 12,6 gramos de sulfito puro.

2.^a Solución I: Solución $\frac{N}{10}$ de iodo en ioduro potásico: 1 c. c. de esta solución corresponde á 0,0032 de ácido sulfuroso ó á 0,0022 de aldehído etílico.

Se valora el líquido S con el I; si el sulfito empleado era puro, 10 c. c. de S, exigen 20 c. c. de I.

Se introducen en un matraz aforado de 100 c. c. cuyo cuello tenga por lo menos 15 c. c. la solución problema (10 c. c. si contiene de 5 á 10 por 100 de aldehído, 20 c. c. si contiene de 2 á 5 por 100 y 50 c. c. si no contiene más que de 1 á 2 por 100).

Se añaden 50 c. c. de S; se completa el volumen de 100 c. c. con alcohol de 50° puro; se agita y se cierra el matraz con un tapón de corcho.

Se prepara un matraz testigo, igual al anterior, pero sin problema naturalmente.

Los dos matraces se ponen en baño de maría á 50 grados centígrados durante cuatro horas, sin variar de temperatura.

El cuello largo del matraz permite dilatarse al líquido sin hacer saltar el tapón.

Al cabo de cuatro horas se dejan enfriar; se agitan de nuevo; se toman 50 c. c. de cada uno y se valora el ácido sulfuroso libre con el líquido I.

Es preciso añadir al problema otros 50 c. c. de agua y luego el almidón, pues si no, la indicación en vez de ser azul es pardorrojiza en presencia del alcohol.

Sea A el número de centímetros cúbicos de líquido I exigidos por los 50 c. c. del matraz testigo y *a* el número de centímetros cúbicos exigidos por el problema; la riqueza de éste en aldehído será:

$$(A - a) \times 0,44, \text{ si se operó sobre } 10 \text{ c. c.}$$

$$(A - a) \times 0,22 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 20 \quad \text{»}$$

$$(A - a) \times 0,088 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 50 \quad \text{»}$$

Determinación de los éteres.—En un matraz de vidrio duro inatacable por los álcalis y de 250 c. c. de capacidad, se introducen 100 c. c. de alcohol de 50°, dos granos de piedra pómez y cinco gotas de fenoltaleína al 1 por 100. Se saturan exactamente los ácidos libres con sosa $\frac{N}{10}$ (recién preparada y exenta de carbonatos por adición de cloruro bárico); se añaden aún 20 centímetros cúbicos de álcali y se hace hervir el conjunto con refrigerante ascendente; se deja enfriar y añade 20 c. c. de

$\text{SO}_4\text{H}_2 \frac{N}{10}$; se valora el exceso de ácido con sosa $\frac{N}{10}$. (Como el valor de ésta con relación al ácido puede variar, se comprueba, y si no hay correspondencia absoluta se tendrá en cuenta en los cálculos). Sea n el número de centímetros cúbicos de sosa $\frac{N}{10}$ empleada, $n \times 17,6$ da la riqueza en éteres (evaluados en éter acético) por hectolitro de alcohol de 100°.

Cuando el alcohol que se analiza es muy rico en aldehídos, en vez de saponificar con sosa cáustica, que actúa sobre ellos, se hace por medio de dos horas de ebullición con *saccharato cálcico* valorado.

Determinación de los alcoholes superiores.—Líquido tipo: solución de alcohol isobutilico puro que contenga 0,667 g. en un litro de alcohol puro de 66°,7; corresponde, por tanto, á una concentración de 100 mg. de alcohol isobutilico por 100 c. c. de alcohol de 100°.

Aun cuando no lo expresa así el método oficial, es conveniente operar para obtener esta disolución, como lo hace monsieur Bonis, que prepara una disolución que contenga 26,68 g. de alcohol isobutilico por litro de alcohol puro de 66°,7; 25 c. c. de esta disolución contiene, pues, 0,667 g. de alcohol isobutilico, y añadiéndoles alcohol puro de 66°,7 hasta completar un litro, se obtiene el líquido tipo.

El alcohol etílico empleado para la disolución, debe ser, como es natural, cuidadosamente rectificado.

Este reactivo, también muy delicado por lo que respecta á la pureza del alcohol isobutilico empleado, se prepara en el Laboratorio Central para todos los laboratorios de Francia.

M. Bonis, ha conseguido la purificación del alcohol isobutilico comercial, de cualquier procedencia que sea, por una cuidadosísima destilación fraccionada, que creo útil describir y que se practica del modo siguiente:

1.º Se desprecia el destilado que pase antes de 105°, y después se obtienen tres porciones:

| | | | |
|----|------------------------|-------|-----------|
| A. | Productos que pasan de | 105 á | 106° |
| B. | » | » | 106 á 107 |
| C. | » | » | 107 á 108 |

Cuando aún quedan unos 30 c. c. en el matraz, se suspende la operación y se desprecia el residuo.

2.º Cada una de las tres porciones anteriores se somete á a nueva destilación fraccionada idéntica á la anterior, y se tiene ahora como consecuencia otras tres porciones:

| | | | |
|----------------|--------------------------------------|-------|-----------|
| A ₂ | Porciones de A B y C que pasan entre | 105 y | 106° |
| B ₂ | » | » | 106 y 107 |
| C ₂ | » | » | 107 y 108 |

3.º Se repite otra vez la operación, y tendremos:

| | | | |
|----------------|---|-------|----------------|
| A ₃ | Porciones de A ₂ B ₂ y C ₂ que pasan entre | 105 y | 106° |
| B ₃ | » | » | 106 y 107 |
| C ₃ | » | » | después de 107 |

La fracción B₃ es la más abundante.

4.º Se redestila A₃ despreciando ahora lo que pase antes de 106°; se cohoba B₃ y se desprecia igualmente lo que pase antes de 106°, recogiendo sólo lo que pase entre 106° y 107°, y así se tiene B₄; se cohoba análogamente C₃ y se recoge en B₄ lo que pase de 106° á 107°; lo que pase después de 107° formará la fracción C₄ poco abundante.

Se tiene, pues:

| | | | |
|----------------|---|-------|----------------|
| B ₄ | Porciones de A ₃ B ₃ y C ₃ que pasan entre | 106 y | 107° |
| C ₄ | » | » | después de 107 |

5.º Se repite la operación con B₄ y C₄ despreciando lo que pase antes de 106°,5; se tendrá:

| | | | |
|----------------|--|---------|----------------|
| B ₅ | Porciones de B ₄ y C ₄ que pasan entre | 106,5 y | 107° |
| C ₅ | » | » | después de 107 |

Se fracciona de décima en décima de grado, desde 106°,5 á 107°,2, y se llega á deducir que el punto de ebullición del alcohol isobutílico es sensiblemente de 106°9.

Sin embargo, M. Bonis ha demostrado que las fracciones

106,8 — 106,9, 106,9 — 107, 107 — 107,1 dan prácticamente los mismos resultados.

Por lo tanto, basta redestilar la porción B₃ y recoger los productos que pasen entre 106,8 y 107° para poder preparar con ellos el líquido tipo.

Esta purificación así hecha es indispensable, pues la determinación de alcoholes superiores es uno de los elementos más importantes para poder juzgar de la naturaleza y pureza de los alcoholes; constituye, además, una operación delicada, pues no da resultados comparativos más que operando siempre en condiciones *rigurosamente* idénticas.

Y dicho esto, describiremos el modo de operar.

El método oficial aconseja tomar 100 c. c. del alcohol problema, pero como no siempre es esto posible por ser las muestras relativamente escasas y además no es del todo conveniente, se emplean unos matracitos aforados justamente para un volumen de 66,7 c. c., que es el que de ordinario se toma para esta operación; el alcohol ó aguardiente á analizar debe marcar, según ya hemos dicho, exactamente 50°; se colocan en un matraz de unos 150 c. c. si se emplean los 66,7 ó en uno de 250 si se emplearan 100, y se les añade 1 c. c. de anilina pura, 1 c. c. de ácido fosfórico siruposo puro y algunos pedacitos de piedra pómez; se calienta dulcemente con refrigerante de reflujo, manteniendo una suave ebullición durante una hora. Al cabo de este tiempo, se cesa de calentar, y cuando el líquido está frío se le destila.

Es preciso tener cuidado, para efectuar esta destilación, de inclinar 45° el matraz y unirlo á un serpentín de vidrio por un tubo bastante largo y terminado en bisel. El refrigerante debe estar bien enfriado y tener lo menos un metro de longitud (desarrollado), con objeto de que el destilado adquiriera la temperatura ordinaria; se recogen de este destilado en un matracito aforado *exactamente* 75 c. c., si se tomaron 100 de problema, y 50 si se tomaron 66,7 (que es lo usual y lo más conveniente, como veremos). En efecto, la relación $\frac{100}{75}$ es igual á la relación $\frac{66,7}{50}$

con un error igual á una unidad del tercer orden decimal; pero como lo que se pretende es que el alcohol obtenido en la destilación marque *exactamente* 66,7, que es la riqueza del tipo, veremos que se obtiene, no con lo que dice el método oficial, sino con la modificación:

Si se emplean 100 c. c. de alcohol de 50° y se recogen 75 centímetros cúbicos, tendremos que en este volumen habrá 50 partes de alcohol, puesto que al destilar pasará en su totalidad; la graduación de este alcohol será, pues:

$$\frac{75}{50} = \frac{100}{\varphi}$$

de donde:

$$\varphi = \frac{5000}{75} = 66,66.$$

Si se utilizan sólo 66,7 del problema á 50° y se recogen 50 c. c., tendremos de un modo análogo:

$$\frac{50}{33,35} = \frac{100}{\varphi}$$

de donde:

$$\varphi = \frac{3,335}{50} = 66,7.$$

El destilado se hace homogéneo por agitación y se somete á la acción del ácido sulfúrico; para esto se toma un matracito de 100 c. c., cuyo cuello tenga una longitud de unos 20 cm. Con una pipeta se miden exactamente 10 c. c. del alcohol destilado, que se introducen en el matraz seco y limpio (1); se añaden además 10 c. c. de ácido sulfúrico monohidratado, puro é incoloro, que se deja caer resbalando en la pared del matraz para que se reúna en el fondo; se mezclan vivamente el alcohol y el ácido y se calienta la mezcla durante una hora á 120° en un baño de

(1) Para limpiar el matraz se calienta en él ácido sulfúrico, se lava con agua varias veces y se le pone á escurrir.

cloruro cálcico que hierva á esta temperatura, manteniendo el nivel constante por un matraz de alimentación lleno de agua.

Al mismo tiempo que el alcohol ó alcoholes que se ensayan, se pone en el mismo baño un matraz análogo que contenga 10 c. c. del líquido tipo y 10 c. c. de ácido sulfúrico.

Es preciso tener en cuenta que la solución tipo tiene la composición correspondiente á la destilación de 0,500 g. de alcohol isobutílico puro en un litro de alcohol de 50°, si la operación se hubiera hecho en las condiciones de la experiencia, ó sea recogiendo los $\frac{3}{4}$ del líquido que se sometió á la destilación. De este modo la comparación entre el alcohol á ensayar y el tipo puede hacerse sin inconveniente.

Al cabo de una hora se quitan los matraces del baño de cloruro cálcico y se les deja enfriar; después se les compara en el colorímetro dando al tipo un espesor de 10 mm., como de costumbre.

Es preciso, como en el caso de los aldehídos, hacer uso de una curva, cuyos puntos están determinados por los siguientes datos de Mr. Bonis, que deben sustituir á los que figuran en los métodos oficiales:

(La riqueza en alcoholes superiores, evaluados en isobutílico, está calculada en gramos por hectolitro de alcohol á 100°).

| Espesor en 1/10 mm. del problema. | Riqueza en alcoholes superiores. |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 23,5..... | 400 |
| 32 | 300 |
| 39 | 250 |
| 50 | 200 |
| 66 | 150 |
| 100 | 100 |
| 140 | 80 |
| 210 | 60 |
| 360 | 40 |
| 520 | 30 |
| 690 | 25 |
| 1100 | 20 |
| 2000 | 15 |
| 4000 | 10 |
| 10000 | 5 |

Conviene, sin embargo, que cada operador construya su curva ó compruebe algunos puntos, partiendo de problemas conocidos, pero preparados con alcohol isobutílico rigurosamente puro. Para riquezas en alcoholes superiores, que pasen de 300 por hectolitro de alcohol á 100°, convendrá diluir el ensayo con alcohol puro de 66,7°. Para riquezas inferiores á cinco gramos no hay coloración apreciable.

La exactitud del método es relativa, pero operando con cuidado y siempre en idénticas condiciones, los errores no son superiores á 5 por 100.

Determinación del furfurool.—Líquido tipo: Solución de furfurool que contenga 0,01 g. en alcohol puro de 50°.

Se introducen en un tubo 10 c. c. del alcohol reducido á 50°, 0,5 c. c. de anilina recién destilada y 2 c. c. de ácido acético cristallizable exento de furfurool. Se hace á la vez un ensayo comparativo con 10 c. c. de líquido tipo. Al cabo de veinte minutos se examina comparativamente los líquidos en el colorímetro, dando al tipo un espesor de 10 mm. El espesor del problema se lleva á una curva construída con los siguientes datos, que nos dará la riqueza en furfurool expresada en gramos por hectolitro de alcohol de 100°.

Indicación del colorímetro en $\frac{1}{10}$ mm.:

| Espesor del problema en igualdad de tintas. | Riqueza en furfurool por Hl. |
|---|------------------------------|
| 2000 | 0,1 g. |
| 1000 | 0,2 > |
| 667 | 0,3 > |
| 500 | 0,4 > |
| 333 | 0,6 > |
| 250 | 0,8 > |
| 200 | 1,0 > |
| 133 | 1,5 > |
| 100 | 2,0 > |
| 80 | 2,5 > |
| 67 | 3,0 > |
| 50 | 4,0 > |

La suma de los ácidos, aldehídos, éteres, alcoholes superiores y furfurool, que se expresan en gramos por hectolitro de alcohol á 100°, se llama coeficiente, no alcohol.

Determinación de ácido cianhídrico.—Esta operación, como la análoga del aldehído benzoico, no tiene interés más que en caso del Kirsch, ó aguardiente de cerezas.

200 c. c. de este licor se colocan en un matraz de 500 c. c. con algunas gotas de ftaleína en solución alcohólica; después se añade sosa cástica en disolución hasta franca reacción alcalina del líquido. Se introducen unos trocitos de piedra pómez y se destila hasta que no queden en el matraz más que unos 75 c. c. Se deja enfriar y se añaden 2 c. c. de ácido fosfórico de 60° B. y se destila de nuevo haciendo sumergir la extremidad del serpen-tín en un matracito que contenga 5 c. c. de amoniaco. Se pro-longa la destilación hasta que en el matraz no queden más que unos 20 c. c. Al líquido amoniacal se adicionan algunas gotas de ioduro potásico disuelto y una solución de nitrato argéntico $\frac{n}{20}$ hasta enturbiamiento persistente. Si n es el número de c. c. de líquido argéntico gastados, $n \times 0,0135$ será la proporción de CNH por litro de Kirsch.

Determinación del aldehído benzoico.—El producto de la des-tilación primera de la operación anterior, se coloca en un matraz de 500 c. c.; se le adiciona de 3 á 4 c. c. del reactivo Fischer, recién preparado. Este reactivo está formado de

| | |
|-------------------------------------|----------|
| Clorhidrato de fenilhidracina | 2 g. |
| Benzoato sódico cristalizado | 3 " |
| Agua | 20 c. c. |

Se agita y después se añaden 250 c. c. de agua; se precipita bencilideno-fenilhidracina, en forma de cristalización microscópi-ca. Se filtra y lava con agua débilmente alcoholizada; se redi-suelve el precipitado en alcohol absoluto, recibiendo el líquido en un vaso tarado. Se evapora en el vacío y se pesa; si p es el peso obtenido, $p \times 2,7$ nos dará el peso de aldehído benzoico en un litro de kirsch.

Investigación del alcohol metílico.—Procedimiento de Trillat modificado por Wolff.

Se disuelven 15 gramos de bicromato potásico en 139 c. c. de agua colocando la disolución en un matraz, se añaden 70 c. c. SO_4H_2 al $\frac{1}{5}$ y 10 c. c. de alcohol de 90 á 95° ó una cantidad de aguardiente que contenga la proporción de alcohol equivalente; se dejan reaccionar durante veinte minutos. Se destila y recogen 25 c. c. que se desprecian; se destila de nuevo y se recogen 100 c. c. Se toman 50 c. c. de este destilado, se les coloca en un frasquito de tapón esmerilado y se les adiciona 1 c. c. de dimitil-anilina pura.

Se agita y se dejan en contacto durante veinticuatro horas á la *temperatura ordinaria*. Pasadas éstas, se trasvasa el contenido á un matracito; se añaden unos trocitos de piedra pómez y cuatro á cinco gotas de una solución alcohólica muy diluída de fenol-ftaleína; se introducen rápidamente 3 c. c. de solución de sosa (160 g. + 1.000 c. c.); después se continúa vertiendo la sosa gota á gota hasta coloración rosa persistente, teniendo cuidado de no pasar de este punto.

Se destilan 30 c. c. para eliminar la dimetil-anilina, y al residuo que no se ha destilado se agregan 25 c. c. de agua que contengan en suspensión un poco de bióxido de plomo (2 gramos de PbO_2 por litro).

Si el alcohol problema contenía alcohol metílico, se producirá en estas condiciones una coloración azul que no desaparece por ebullición.

Conviene hacer un ensayo en blanco con alcohol puro de 90 á 95° y dos ensayos testigos más: uno con alcohol que contenga un 2 por 1.000 de alcohol metílico, y otro que contenga un 5 por 1.000 de la misma substancia.

LICORES

Definición.—Los *licores* son aguardientes aromatizados; ya sea por maceración de sustancias vegetales, ya por destilación en presencia de las mismas, ya por adición de sus productos de destilación á mezclas hidroalcohólicas, ya por el empleo de estos procedimientos combinados. Endulzados ó no con glucosa ó miel y coloreados con sustancias inofensivas, excepción hecha de los que se obtienen por maceración en el alcohol de frutos naturales coloreados.

Las operaciones *facultativas* toleradas, siempre que se indiquen al comprador, son las siguientes:

Coloración con sustancias inofensivas de los licores exceptuados en el último párrafo de la definición.

Aromatización por medio de productos sintéticos inofensivos.

Análisis.

El análisis de licores comprende las siguientes operaciones:

1.^a *Determinación del grado alcohólico.*—Se destilan 250 centímetros cúbicos de licor con 100 c. c. de agua; se recogen 250 centímetros cúbicos sobre los cuales se determina el alcohol por medio de alcoholómetro; se usa también el procedimiento ya citado en los alcoholes y aguardientes.

2.^a *Análisis del alcohol.*—Se eliminan las esencias con negro animal; para esto se reduce el grado alcohólico con agua á 25°; se añaden á 600 c. c. de este líquido 40 g. de negro animal puro; se agita; se dejan en contacto durante veinticuatro horas; se filtra y destila. En el alcohol destilado se determinan, como ya se ha dicho, aldehídos, éteres, alcoholes superiores y furfurool.

3.^a *Determinación de las esencias.*—(Sanglé-Ferreire y Cunniasse). En un matraz de 250 c. c. se colocan 100 c. c. de licor y 10 c. c. de agua; se destila y recoge 100 c. c.; 50 c. c. de este

destilado se colocan en un matraz de 250 c. c. de tapón esmerilado; se les agregan 25 c. c. de una mezcla en partes iguales de las siguientes soluciones:

Todo, 50 g. por litro de alcohol de 96°.

Bicloruro de mercurio, 60 g. por litro de alcohol de 96°.

Se agita y se deja en contacto durante tres horas á la temperatura de 18°.

Al mismo tiempo de este ensayo se hace otro con idénticas proporciones de iodo y cloruro mercúrico, pero con un alcohol sin esencias.

Al cabo de tres horas se valoran ambas soluciones con hiposulfito sódico $\frac{N}{10}$, después de haberles añadido 10 c. c. de ioduro potásico al 10 por 100.

Sean N el número de centímetros cúbicos empleados en el ensayo en blanco y n el de los que necesitó el problema $(N - n) \div 0,254$ dará la cantidad de iodo absorbida por un litro de licor.

La cantidad de esencias se puede evaluar conociendo el índice de iodo de la esencia dominante, que se reconocerá por el examen organoléptico.

Las cantidades de iodo absorbidas por 1 g. de las diversas esencias son las siguientes:

| | |
|-----------------------------|---------|
| Esencia de trementina | 3,119 |
| » azahar | 3,039 |
| » menta inglesa..... | 0,585 |
| » naranja..... | 3,475 |
| » almendras amargas | 0,000 |
| » ajeno..... | { 0,939 |
| | { 0,508 |
| » badiana | 1,566 |
| » anís..... | 1,391 |
| » hinojo..... | 1,297 |
| » cilantro | 2,605 |
| » atanasia..... | 0,109 |
| » espárrago | 0,683 |

La mezcla de esencias que se encuentra en el licor llamado *ajenjo*, absorbe como término medio, por gramo de mezcla, 1,238 de iodo.

4.^a *Determinación de azúcares.*—Se hace según las instrucciones especiales para estas substancias.

5.^a *Las materias colorantes* se investigan, como se dirá, para los vinos, y mientras no hay método oficial especial de estas substancias, expondremos la investigación del caramelo, que puede ser hecha tanto en el *cognac*, como en el *vin*o y la *cerveza*.

Cien centímetros cúbicos del problema se mezclan íntimamente en un vaso de precipitados con una solución de clara de huevo. Se calienta á fuego directo hasta completa coagulación de la albúmina; se filtra entonces, y el filtrado se evapora en baño de maría hasta consistencia siruposa. Entonces se divide en dos porciones: una se trata por el éter y otra por la acetona.

La solución etérea se vierte poco á poco en una ó dos cápsulas planas ú otra vasija análoga; una vez evaporado el éter, gracias á un calor muy suave (baño de maría cuando empieza á funcionar), se añaden con una pipeta una ó dos gotas de una solución reciente de resorcina con ácido clorhídrico concentrado al 1 por 100.

Si hay *caramelo* aparecerá una coloración roja persistente.

La porción tratada por acetona, filtrada si es preciso, dará con un volumen igual de ClH concentrado una coloración roja carmesí.

La solución albuminosa se hace con partes iguales de agua y clara de huevo fresca.

El resultado del análisis de un alcohol ó materia análoga se resume en un impreso, redactado según el modelo núm. 4.

Hoja de análisis.

Modelo núm. 4.

Naturaleza del producto:

Núm. de entrada:

Fecha del análisis:

| | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| Grado aparente | |
| Grado real | |
| Extracto por litro (en mg.) | |
| Acidez total » » | |
| » fija » » | |
| | En miligramos |
| | por litro % de alcohol 100 |
| Acidez volátil | |
| Aldehídos | |
| Furfurol | |
| Éteres | |
| Alcoholes superiores | |
| No ALCOHOL | |

Conclusión del químico-jefe,

VINOS

La definición acordada en el Congreso de París para estas substancias, y las operaciones regulares con ellas permitidas son las siguientes:

«Se comprende, bajo la denominación general de *vino*, el producto de la fermentación completa ó incompleta de la uva fresca ó de su zumo.

Sólo tiene derecho á la denominación de un país ó de una región el vino que exclusivamente tenga esa procedencia.»

Son operaciones *regulares*:

El *enyesado*, en proporciones tales, que el vino no contenga más de 2 gramos de SO_4K_2 por litro con una tolerancia máxima de 10 por 100.

El *fosfatado*, con 250 gramos lo más, de fosfato bicálcico por litro.

La adición de *cloruro sódico* en la proporción máxima de un gramo por hectolitro.

La adición de tanino.

Si el mosto no es muy azucarado, su corrección con *sacarosa* ó mosto concentrado en proporción máxima de 10 kilogramos de azúcar por 3 Hl de mosto, ó en su lugar, adición de alcohol de vino neutro rectificado en proporción máxima de 3 por 100.

Si el mosto no es muy ácido, su corrección con ácidos tártrico ó cítrico puros y cristalizados (uno de los ácidos excluye al otro); la corrección anterior y esta se excluyen también mutuamente.

La desulfitación de los mostos sulfitados, por medios físicos (vacío, calor, etc.)

La clarificación de los mostos ó vinos con carbón puro, albúmina de sangre desecada, clara de huevo fresca ó desecada, sangre fresca ó desecada, caseína pura, leche descremada y no corrompida, gelatina pura, cola de pescado, y, en general, todos los albuminoides alimenticios no alterados y sin otras substancias antifermentescibles que el SO_2 ó los bisulfitos alcalinos.

La clarificación de los vinos por sustancias inertes como kaolin, tierra de infusorios y otras análogas.

La adición á los mostos de levaduras seleccionadas.

La adición de fosfato amónico en dosis máxima de 10 gramos por Hl.

Mezclas de vinos entre sí y con mostos concentrados ó no.

La adición á los vinos de ácido cítrico en la dosis máxima de 50 gramos por Hl.

La adición á los vinos de caramelo, sacarosa ó glucosa.

El tratamiento por el SO_2 *puro*, de modo que en el momento del consumo no pase este cuerpo en estado de libertad de la dosis de 0,1 gr.; los bisulfitos alcalinos no podrán emplearse en proporción superior á 50 gramos por hectolitro.

El empleo del CO_2 en los trasiegos.

La refrigeración para facilitar la defecación de los vinos ó congelación para concentrarlos parcialmente.

Tanto para los mostos como para los vinos, son permitidas la pasteurización, filtración y todas las operaciones físicas ó mecánicas que no introduzcan modificaciones en su composición.

Análisis de los vinos.

Examen previo.—Comprende este examen dos operaciones, que son: la *degustación* y el *examen microscópico*.

La primera se hace en el momento mismo de destapar la botella; ó bien se llena entonces totalmente un frasquito de unos 200 c. c. que se guarda con este fin para hacer la operación cuando convenga; hecha en idéntica forma que la descrita para los alcoholes, suministra indicaciones sumamente útiles sobre la naturaleza del vino y de las alteraciones que éste haya podido sufrir.

La segunda tiene lugar después de haber observado á simple vista el aspecto, color y transparencia del vino, así como el aspecto del depósito si lo tuviera. Debe referirse, no sólo al vino tal cual es, sino también al depósito obtenido por centrifugación

del mismo, ó bien por un reposo de doce horas. Se observa preferentemente la presencia de levaduras ó bacterias productoras de determinadas enfermedades de los vinos.

Determinación del alcohol.—Esta operación se hace por destilación, según los preceptos oficiales, del modo siguiente: en un matraz aforado se miden exactamente 200 c. c. de vino á una temperatura lo más próxima posible á 15° c.; se vierte el vino en el matraz de un aparato destilatorio, se neutraliza, si es preciso, por adición de una pequeña cantidad de sosa; se añaden, además, unos pedacitos de piedra pómez y se destila. El enfriamiento debe ser suficiente para que el líquido condensado tenga una temperatura lo más cercana posible de 15° c.

A la extremidad del tubo del refrigerante se adapta por medio de un tubo de caucho, otro tubito de vidrio que llega próximamente al centro de un matraz aforado de 200 c. c., que es donde se recoge el destilado. Se interrumpe la destilación cuando se han recogido próximamente los 2/3 del volumen de dicho matraz. Entonces se coloca éste en el baño de agua corriente hasta que adquiera la temperatura de 15° c. ó lo más aproximada á esta cifra que se pueda; se completa el volumen de 200 c. c. y después de hecho homogéneo el líquido por agitación, se toma su temperatura y su grado alcohólico, empleando para lo último un alcoholómetro rigurosamente comprobado; se hace la corrección conveniente, teniendo en cuenta que el coeficiente de corrección, según ha demostrado M. Guilloz, es variable con el grado alcohólico, lo cual implica que no son utilizables todas las tablas que se usan de ordinario con este objeto.

Las tablas de Gay-Lussac pueden ser reemplazadas por el uso de las siguientes fórmulas ó por tablas con ellas calculadas:

$$\varphi = n - c(t - 15) \quad (\text{Para temperaturas superiores á } 15^{\circ})$$

$$\varphi' = n' - c(15 - t) \quad (\text{Para temperaturas inferiores á } 15^{\circ})$$

donde φ y φ' son el grado alcohólico á 15° c. que se busca, n y n' los grados observados y c el coeficiente de corrección. Este coeficiente se calcula por la fórmula siguiente debida á Guilloz:

$$c = 0,0006 n^2 + 0,068$$

donde n es el grado alcohólico observado.

Además de este procedimiento se utiliza también por su sencillez y exactitud, y por vía de comprobación, el método de Tabarie, fundado en la distinta densidad del vino antes y después de la destilación.

Si llamamos D á la densidad del vino observada á 15 grados centígrados, d á la densidad del vino privado de alcohol, d' á la densidad á 15° del alcohol obtenido en la destilación y 1.000 la densidad del agua destilada, estas cantidades guardan entre sí la siguiente relación:

$$d' = 1.000 - (d - D)$$

Luego conociendo por la operación anterior los valores de D y d' , podremos conocer d y por consecuencia la diferencia ($d - D$); conocido este valor, se puede deducir el grado alcohólico del vino á 15°, sabiendo que á una diferencia de densidades igual á 8,4 corresponde un grado alcohólico de 6 por 100 en volumen, y que por cada décima de aumento en el primer valor hay otro incremento igual en el segundo, excepción hecha de los casos siguientes, en que varía una décima la diferencia y permanece constante el grado alcohólico.

| Diferencia. | o/o | Diferencia. | o/o | Diferencia. | o/o | Diferencia. | o/o |
|-------------|-----|-------------|-----|-------------|------|-------------|------|
| 9.1 | 6,7 | 10.6 | 7,8 | 12.0 | 8,9 | 14.2 | 10,8 |
| 9.2 | | 10.7 | | 12.1 | | 14.3 | |
| 9.4 | 6,9 | 11.1 | 8,2 | 13.0 | 9,8 | 15.0 | 11,5 |
| 9.5 | | 11.2 | | 13.1 | | 15.1 | |
| 9.6 | 7,0 | 11.6 | 8,6 | 13.7 | 10,4 | 17.3 | 13,6 |
| 9.7 | | 11.7 | | 13.8 | | 17.4 | |

Con los datos anteriores puede formarse una tabla que simplifique las operaciones.

Este método que no figura entre los oficiales permite calcu-

lar el grado alcohólico con un error siempre inferior á $3/10$ de grado.

Extracto en el vacío.—En una cápsula cilíndrica de cristal de fondo plano de 10 mm. de diámetro y 25 mm. de altura, se vierten con una pipeta 5 c. c. de vino. Se coloca bien horizontalmente bajo una campana que en la parte superior lleva una llave que permite hacer el vacío y cuyos bordes se adaptan perfectamente á una gruesa lámina de cristal deslustrada y engrasada; bajo esta campana, que permite por sus dimensiones colocar á la vez varias cápsulas como la descrita, se coloca además un vaso de fondo plano y superficie por lo menos doble que la de la cápsula citada, conteniendo SO_4H_2 de 66° B. hasta una altura de 6 á 7 mm. Se hace el vacío y se abandona el todo durante cuatro días á una temperatura no muy diferente de 15° ; se pesa después el residuo recubriendo previamente la cápsula con un vidrio tarado. Se calcula el extracto correspondiente á un litro. (En la práctica no son precisos justamente los cuatro días aludidos; en el Laboratorio de la represión de fraudes sólo se empleaban en esta operación tres días.)

Extracto seco á 100° .—Se vierte con una pipeta aforada 20 centímetros cúbicos de vino en una cápsula cilíndrica y plana de platino que mida 55 mm. de diámetro por 25 mm. de altura.

Es preciso que sea plana para que su limpieza se haga cómodamente, apoyándola sobre una superficie plana y resistente y frotando bien el fondo sin temor á deformación alguna.

El diámetro de las cápsulas puede variar con tal que se añada vino suficiente para que alcance una altura de 8 ó 10 mm.

Se coloca la cápsula sobre un baño de maría, cuya tapadera sea bien horizontal y provista de aberturas circulares cuyo diámetro sea 5 mm. inferior al de las cápsulas. Estas se colocarán de modo que obturen totalmente los orificios, cerrando con tapaderas aquellos que no se utilicen. El vapor debe salir por entre las paredes del baño y su tapadera, si ésta es móvil, ó si no por un orificio que debe haber en su centro y que estará provisto de un tubo estrecho y afilado.

La distancia entre el nivel del agua y la tapadera debe ser de 5 á 6 cm.; el baño debe estar ya en ebullición cuando se coloquen las cápsulas, y la ebullición se mantendrá con nivel constante, durante seis horas consecutivas. Al cabo de este tiempo se retira la cápsula, se seca cuidadosamente el fondo, se deja enfriar en atmósfera seca y se pesa.

Todas las precauciones citadas son precisas para obtener resultados comparables, debiendo ser interpretadas como la expresión más segura de que se procede siempre rigurosamente de la misma manera.

Cenizas.—En una cápsula plana de platino de unos 7 cm. de diámetro se evaporan 25 ó 50 c. c. de vino. El residuo se calienta moderadamente sobre un ladrillo refractario durante una media hora; el extracto queda así carbonizado y no emite vapores. Entonces se coloca la cápsula en el horno de incinerar, que no debe pasar del rojo naciente; cuando la incineración es completa, se deja enfriar la cápsula en atmósfera seca y se pesa. Si la incineración no se efectúa fácilmente, se humedecen las cenizas, después de fría la cápsula, se deseca y calienta de nuevo al rojo naciente. Se repite si es preciso esta operación hasta desaparición de todo residuo carbonoso.

Azúcar reductor.—Se saturan con bicarbonato sódico en polvo 100 c. c. de vino, colocados en un matraz aforado de dos señales: una á 100 c. c. y otra 110; se añade después un poco de sub-acetato de plomo al 10 por 100, evitando siempre un exceso; se completan los 110 c. c., se agita y se filtra; al líquido filtrado se añade otro poco de bicarbonato sódico, se agita y filtra de nuevo. Si el filtrado aún estuviera coloreado, se añade un poco de negro animal, se agita, se deja en contacto con el líquido durante un cuarto de hora y se filtra por fin.

El líquido, completamente decolorado, se examina al polarímetro en un tubo de 20 centímetros; el resultado se expresa en grados polarimétricos y fracciones centesimales de los mismos.

Este mismo líquido sirve después para el ensayo con líquido Fehling; para esto se emplean 5 c. c. de este reactivo (corres-

pondientes á 0,025 de glucosa), y si el volumen de vino decolorado necesario para obtener la reducción es inferior á 5 c. c., se diluye en cantidad conocida, de modo que sea preciso emplear de 5 á 10 c. c. Se calcula en glucosa el poder reductor observado que se refiere á un litro de vino.

Sacarosa y dextrina.—Si el vino presenta un poder rotatorio dextrogiro bastante grande, deben investigarse estas dos sustancias. Para esto en un matraz aforado como el del caso anterior, se miden 100 c. c. de vino, á los que se agregan 2,5 c. c. de CIH al 10 por 100; para facilitar su inversión se agita y se sumerge en el baño de maría, hirviendo durante cinco minutos. Después de frío se efectúa una nueva medida con el licor de Fehling, operando como antes. La diferencia entre el número obtenido ahora y el precedente, multiplicada por 0,95, nos da la sacarosa. Si no se ha encontrado sacarosa, se hará una segunda determinación polarimétrica; se deducirá la presencia probable de la dextrina si el poder rotatorio no ha disminuído sensiblemente respecto al anteriormente obtenido.

Acidez total.—Puede emplearse en su determinación uno de los tres procedimientos siguientes:

1.º Se miden 5 c. c. de vino con una pipeta de dos trazos; se les coloca en un vaso de fondo plano y de 7 centímetros de diámetro; se calientan alrededor de 80º, colocando el vaso unos instantes sobre un baño de maría para expulsar el CO₂ que pueda contener; después de frío se añaden cinco gotas de una solución alcohólica de fenolftaleína al 1 por 100 y se hace una volumetría con sosa $\frac{N}{20}$. El vaso se coloca sobre un papel blanco y un poco distante de él, con lo que, operando de frente á la luz, se percibe bien el viraje. La sosa hay que verterla gota á gota y agitando; se observa el cambio de color del vino durante la operación, pero en el momento de la saturación la gota de sosa posterior da una coloración rosada que no desaparece por agitación.

Si n es el número de c. c. de líquido alcalino empleado, n por 0,49 da la acidez total expresada en SO₄H₂ por litro.

2.º Se procede como antes, utilizando el papel de tornasol como indicador externo.

3.º Puede sustituirse en el ensayo anterior la solución valorada de sosa por el agua de cal valorada; en este caso no hace falta más indicador que la aparición de un enturbiamiento y de grumos oscuros que se reúnen rápidamente.

El primero y tercer procedimientos son los más comúnmente empleados.

Acidez fija.—Para determinar esta acidez se utiliza el extracto en el vacío. Se añaden á éste unos 5 c. c. de agua, se calienta dulcemente, y cuando el extracto se ha disuelto completamente, se efectúa la valoración como en el caso anterior.

Acidez volátil.—Restando de la acidez total la acidez fija, se obtiene la acidez volátil.

Acidez volátil, libre y combinada.—Cuando el vino ha dejado muchas cenizas, y éstas son ricas en carbonatos alcalinos, se puede sospechar que el vino ha sido parcialmente saturado por una substancia alcalina. Entonces el número anterior no expresa la totalidad de los ácidos volátiles; es preciso en este caso ponerlos en libertad mediante un exceso de ácido tártrico.

Se opera del modo siguiente: A 5 c. c. de vino colocados en un vaso de 7 centímetros de diámetro y 35 milímetros de alto, se añaden 5 c. c. de solución N/10 de ácido tártrico en alcohol de 20º. Se opera en seguida como en la determinación del extracto en el vacío. Sobre el residuo se vierten 5 c. c. de solución N/10 de sosa, ó si el valor de ésta no es rigurosamente exacto, se neutraliza exactamente con ella el ácido tártrico empleado, se disuelve el residuo y se opera como antes se dijo.

La diferencia entre la acidez así obtenida y la total, nos dará la acidez de los ácidos volátiles, totales, libres y combinados.

Operando así sobre vinos normales, se obtiene para estos ácidos volátiles totales una cifra algo superior (0,1 á 0,3) á la de los ácidos volátiles directos; pero la diferencia entre las dos cifras es más considerable en los vinos que han sido parcialmente saturados ó *desagriados*.

Acido tártrico total.—Se miden 20 c. c. de vino con una pipeta de dos trazos y se vierten en un matracito cónico de fondo plano, de unos 250 c. c.; se le añade 1 c. c. de una solución de bromuro potásico al 10 por 100 y 40 c. c. de una mezcla de éter de 65° y alcohol de 90° en volúmenes iguales; se tapa el matraz, se agita y se deja en reposo durante tres días á la temperatura ordinaria. Al cabo de este tiempo se decanta el líquido sobre un filtro sin pliegues, se lava el matraz y el filtro con un poco de la mezcla etereo-alcohólica y se acaba por introducir el filtro en el mismo matraz que contenía el líquido que por él se filtró; se agregan á esta vasija con el filtro unos 40 c. c. de agua tibia para disolver el precipitado de tártrato que habrá quedado adherido en su mayor parte á las paredes del matraz cónico. Se calienta dulcemente unos instantes, y cuando la disolución es completa, se añade 1 c. c. de fenoltaleína al 1 por 100 y se mide la acidez con una solución N/20 de sosa. Si representamos por n el número de centímetros cúbicos de esta solución necesaria para obtener la saturación, la cantidad de tártrato correspondiente al ácido tártrico total por litro de vino, estará expresada por la fórmula

$$(n \times 0,47) + 0,2.$$

Potasa.—Se opera como para el ácido tártrico, pero en vez del bromuro potásico, se añade 1 c. c. de solución al 10 por 100 de ácido tártrico en agua alcoholizada de 20°. El lavado debe ser hecho más cuidadosamente que en el ensayo anterior.

Para eliminar las últimas porciones de ácido tártrico libre que pudieran haber quedado sobre el filtro, se vierte sobre éste gota á gota y mojóndolo totalmente, alcohol de 95°.

La valoración es idéntica á la anterior, y la misma fórmula expresará ahora el tártrato correspondiente á la potasa total.

Sulfato potásico.—Ensayo aproximado. Se prepara una solución que contenga 2,804 gramos de Cl_2Ba cristalizado (correspondiente á 2 gramos de SO_4K_2) y 10 c. c. de ácido clorhídrico por litro.

Se toman tres tubos de ensayo que contengan cada uno 10 c. c. de vino y se les agrega respectivamente 5 c. c., 7,5 y 10 c. c. del reactivo anterior. Se agitan y calientan, filtrando después.

El líquido claro de cada tubo se divide en dos porciones, á cada una de las cuales se agrega respectivamente:

- a) 1 c. c. de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Ba}$ al 10 por 100.
- b) 1 c. c. de SO_4H_2 al décimo.

Se agitan los dos ensayos y se examinan juntos.

Tendremos así seis tubos correspondientes cada dos á los tres anteriores, que designaremos por 1.º, 2.º y 3.º

Si el tubo *b* del ensayo 1.º está turbio, es que el vino contiene menos de un gramo de sulfato potásico por litro.

Si el tubo *b* del ensayo 2.º es el enturbiado, la cantidad de sulfato potásico está comprendida 1 y 1,5 gramos; si fuera el enturbiado el ensayo *a* del mismo tubo, dicha cantidad es superior á esta cifra; los ensayos del tubo 3.º nos probarán por su enturbamiento si el sulfato potásico está comprendido entre 1,5 y 2 gramos, ó si es superior á 2 gramos. Este procedimiento se conoce con la denominación de ensayo del enyesado por el método Marty.

Determinación exacta.—A 50 c. c. de vino se añade un c. c. de ClH y se calientan hasta ebullición; se añaden entonces 2 c. c. de una solución de cloruro bórico al 10 por 100, se hace hervir durante algunos instantes y se deja reposar en caliente durante cuatro ó cinco horas. Se recoge el SO_4Ba , se calcina y pesa según las prescripciones clásicas.

El peso obtenido $\times 14,94$ da el SO_4K_2 por litro; el resultado debe indicarse bajo la forma «Sulfatos expresados en SO_4K_2 ».

Cloruros.—(Método de Denigés). Vinos rojos. Se calientan en una cápsula de porcelana 50 c. c. de vino, hasta la ebullición, durante dos ó tres minutos; hecho esto, se les separa del fuego y se les añaden 2 c. c. de ácido nítrico puro, agitando después. El líquido, primero rojo muy vivo, amarillea después, dejando

depositar grumos coloreados. Si no se consigue este resultado lo más tarde al cabo de un minuto, se calienta de nuevo y se añade otra vez un c. c. de ácido. Cuando el efecto indicado está conseguido, se añaden 20 c. c. de NO_3Ag N/10 y se deja enfriar; se vierte el conjunto en un matraz aforado de 200 c. c. y se completa el volumen con agua hasta el enrase; se mezcla el líquido y se filtra, volviendo á echar sobre el filtro las primeras porciones del filtrado hasta conseguir que éste sea perfectamente claro. Se recogen 100 c. c. de líquido filtrado en un matraz añadiéndoles 15 c. c. de amoniaco, 10 gotas de solución de ioduro potásico al 20 por 100, que deben producir un enturbiamiento si el NO_3Ag antes añadido era suficiente, y 10 c. c. de una solución de cianuro potásico N/10 que devolverá al líquido su transparencia. Se vierte por fin NO_3Ag N/10 en cantidad suficiente para originar una ligerísima turbidez; si en esto se consumen n c. c. de NO_3Ag , $n \times 0,234$ nos dará el cloruro sódico por litro que contenía el vino.

Vinos blancos.—Se avaporan 50 c. c. de vino hasta reducirlos á la mitad del volumen; se añade entonces el ácido nítrico y muy rápidamente el NO_3Ag ; se deja enfriar lentamente; se completa el volumen hasta 200 c. c. y se continúa como en el caso anterior.

Acido cítrico.—(Procedimiento Denigés). A 10 c. c. de vino, se añade próximamente un gramo de bióxido de plomo, se agita y después se agregan 2 c. c. de una solución de sulfato de mercurio, obtenida disolviendo 5 gramos de óxido de mercurio en 20 c. c. de SO_4H_2 de 66° y 100 c. c. de agua; se agita nuevamente y se filtra. Se toman del filtrado en un tubo de ensayo 5 ó 6 c. c.; se hace hervir y se vierte en él una gota de solución de permanganato potásico al 1 por 100; conseguida la decoloración se añaden todavía 10 gotas más de este reactivo.

Los vinos normales dan en estas condiciones una ligera turbidez.

Con una dosis de 0,10 gramos por litro, el enturbiamiento es muy manifiesto, y se convierte en un precipitado grumoso á partir de 0,40 gramos por litro.

Comprobada la presencia de este ácido, se hacen ensayos comparativos con problemas conocidos para obtener su evaluación.

Materias colorantes extrañas.—Para su investigación se hacen los tres ensayos siguientes:

a) 50 c. c. de vino alcalinizados por el amoniaco se agitan con unos 15 c. c. de alcohol amílico bien incoloro; este debe permanecer incoloro, incluso después de separado por decantación ó filtración y acidificación con ácido acético.

b) Se trata el vino por una solución de acetato de mercurio al 10 por 100, hasta que la laca formada no cambie de color por nueva adición de reactivo; se alcaliniza el conjunto por un pequeño exceso de magnesia; se hace hervir y se filtra. El filtrado acidulado por un ligero exceso de ácido sulfúrico diluido debe permanecer incoloro.

c) 50 c. c. de vino se colocan en una cápsula de porcelana de 7 á 8 cm. de diámetro; se añaden una ó dos gotas de ácido sulfúrico al 1/10 y se introduce en el líquido un trocito de lana blanca. Se hace hervir durante cinco minutos exactamente añadiendo agua hirviendo á medida que el líquido se evapora. Se saca el trozo de lana y se lava en agua corriente; no debe percibirse en él más que una ligera coloración rosada sucia: mojado en amoniaco debe tomar un ligerísimo tinte verdoso sucio.

La investigación del *caramelo* se hace como hemos indicado para los alcoholes.

Antisépticos.—(Ácidos salicílico, bórico y fluorhídrico; sacarina). Véase el capítulo especial relativo á estas substancias.

Ácidos minerales libres.—Cuando la proporción de sulfato potásico sea muy grande con relación á las cenizas, debe buscarse el ácido sulfúrico libre. Con este fin se hace en ellas una nueva determinación de sulfatos, para lo que primero serán tratadas varias veces por agua acidulada por clorhídrico. Si el resultado es menor que el que se obtuvo en el vino, debe deducirse la presencia del ácido sulfúrico libre.

Idéntica deducción se hará respecto al clorhídrico cuando la

cantidad de cloruros encontrada es muy grande; entonces se destilan 50 c. c. de vino y se busca el ácido libre en el destilado.

Acido sulfuroso en los vinos claros.—Ensayo preliminar. En un matraz de unos 200 c. c. se introducen 25 c. c. de potasa al 56 X 1.000 y después 50 c. c. de vino; se tapa el matraz y se agita, dejando reaccionar en frío unos 15'. De este modo se destruyen las combinaciones posibles del SO_2 con los aldehídos que en el vino pudiera haber y se transforma aquél en sulfito potásico. Se acidula con 10 c. c. de SO_4H_2 (formado por un volumen de ácido de 66° B. y dos de agua), se agrega un poco de engrudo de almidón y se valora con licor de iodo N/50.

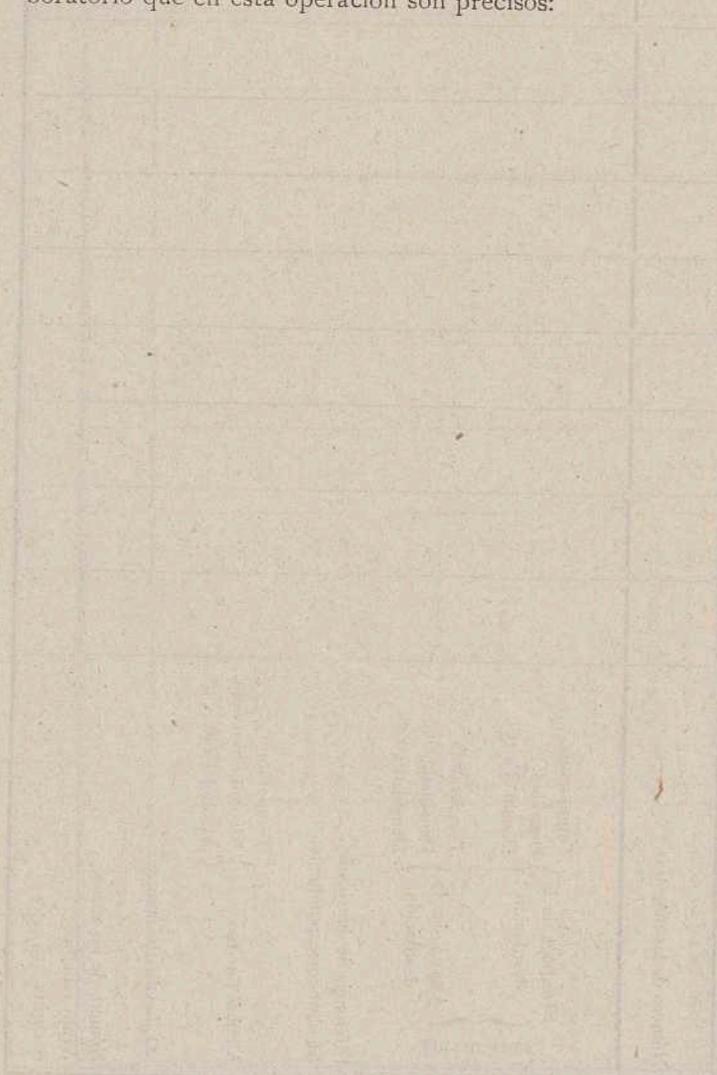
Sea n el número de centímetros cúbicos de licor de iodo empleados, $n \times 0,0128$, nos dará en gramos la proporción por litro de ácido sulfuroso total (libre y combinado).

Determinación exacta.—Si el ensayo anterior acusa una proporción superior á 0,3 g. por litro, se opera la determinación del modo siguiente:

Se prepara un matraz de unos 400 c. c., cerrándolo con un tapón provisto de dos orificios; por uno de ellos pasa un tubo que llega al fondo y que comunica por el otro extremo con un aparato productor de carbónico. Por el otro pasa un tubo de desprendimiento unido á un tubo de bolas de Peligot, cuyas bolas no tengan un volumen inferior á 100 c. c. Se empieza por expulsar el aire del aparato, con una corriente de CO_2 . Se introducen en el tubo de bolas de 30 á 50 c. c. de solución de iodo (5 g. de I y 7,5 de IK por litro). Se destapa el matraz y sin interrumpir el paso del CO_2 , se vierten en él 100 c. c. de vino y 5 c. c. de ácido fosfórico de 60° B.; se cierra y sin dejar de pasar CO_2 se calienta el vino durante algún tiempo hasta que destile y la mitad próximamente se haya recogido en el tubo de bolas, que deberá estar sumergido en agua fría. El contenido de este tubo, que aún debe contener iodo libre, se vierte en un vaso, y como el SO_2 se habrá convertido en SO_4H_2 , se valora

éste como de costumbre. El peso del sulfato bórico, multiplicado por 2,7468, nos da la proporción de SO_2 por litro.

La distribución del trabajo durante el análisis de un vino puede comprenderse mediante el examen de los modelos 5.º, 6.º, 7.º y 8.º á que se ajustan las hojas de los cuatro cuadernos de Laboratorio que en esta operación son precisos:



Modelo núm. 5.

Fecha:

| | |
|--|--|
| Número de las muestras | |
| DENSIDADES Después de la { destilación.. { Temperatura..... Densidad..... Densidad á 15°..... Antes de la { destilación.. { Temperatura..... Densidad..... Densidad á 15°..... | |
| | |
| Diferencia de densidades..... | |
| Alcohol correspondiente..... | |
| Alcohol por 100.... { Temperatura..... Alcohol observado.. { Alcohol á 15°..... | |
| | |
| SO ₂ (cualitativamente)..... | |
| Número de los vasos..... | |
| Acido salicílico..... | |
| Sacarina..... | |

Modelo núm. 6.

Fecha:

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Número de las muestras | | | | | | | | | | |
| Número de los vasos..... | | | | | | | | | | |
| Número de las cápsulas . | | | | | | | | | | |
| Tara..... | | | | | | | | | | |
| Pesada..... | | | | | | | | | | |
| Diferencia..... | | | | | | | | | | |
| SO ₄ K ₂ %..... | | | | | | | | | | |
| Número de las cápsulas.. | | | | | | | | | | |
| Tara..... | | | | | | | | | | |
| Pesada..... | | | | | | | | | | |
| Diferencia..... | | | | | | | | | | |
| Extracto á 100°..... | | | | | | | | | | |
| Tara..... | | | | | | | | | | |
| Pesada..... | | | | | | | | | | |
| Diferencias..... | | | | | | | | | | |
| Cenizas..... | | | | | | | | | | |
| Número de las cápsulas.. | | | | | | | | | | |
| Tara..... | | | | | | | | | | |
| Pesada..... | | | | | | | | | | |
| Extracto en el vacío..... | | | | | | | | | | |

Datos para la interpretación de los resultados del análisis de los vinos.

(Datos reservados.)

Los fraudes que en los vinos se cometen, pueden reducirse á tres grupos principales:

1.º Adición á los vinos de sustancias cuyo empleo está prohibido.

2.º Empleo de ciertas sustancias en dosis superiores á las permitidas.

3.º Aumento artificial de su volumen.

Corresponden al primer grupo y, por tanto, es preciso investigar en ellos, las siguientes sustancias:

Antisépticos: ácidos salicílico, bórico, benzoico y fluorhídrico libres ó combinados.

Acidos minerales libres: sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fosfórico.

Materias colorantes extrañas al vino.

Edulcorantes artificiales, como la sacarina y sus derivados.

Substancias empleadas en el desagriado.

Sales de Ba ó Sr empleadas en el desenesado.

Dextrina que revela la adición de glucosa comercial.

Sacarosa ó azúcar invertida procedente del azucarado de los mostos.

Corresponden al segundo grupo las siguientes:

Sulfatos en cantidad superior á 2 g. por litro de sulfato potásico.

Cloruros en dosis superiores á 1 g. por litro de cloruro de sodio.

Acido sulfuroso libre y combinado en dosis total superior á 0,35 g. por litro.

Acido cítrico, en proporción superior á 0,5 g. por litro.

Corresponden, por fin, al tercer grupo, casi exclusivamente el *aguado*, enmascarado frecuentemente por adición de alcohol,

azúcar, ácidos (tártrico principalmente), glicerina ó diversas sustancias extractivas.

La caracterización de estos fraudes es delicada. Es preciso proceder por comparación, siempre que sea posible. Si se conoce la procedencia del vino, se compararán los resultados con los obtenidos con vinos puros del mismo origen; lo mismo se hará en caso de mezcla (coupagé) cuando se conozcan los constituyentes.

Se procederá igualmente por comparación cuando se examinen vinos cuyas muestras hayan sido tomadas en condiciones especiales, por ejemplo, en las tiendas, unas de toneles llenos y otras de toneles á medio vaciar, ó bien muestras procedentes del comercio y de la expedición á él dirigida por el productor.

En estos casos se comprende que el éxito depende del acierto con que se haga la inspección que debe ser aquí como en ninguna otra ocasión, eficaz colaboradora del servicio técnico.

Si se ignoran el origen del vino y todos los datos que puedan servir para la comparación, lo cual será probablemente lo que sucederá con más frecuencia, entonces se apoyarán las conclusiones en la determinación de los índices siguientes:

A. *Valor menor que de ordinario de diversos elementos.*—No se pueden precisar límites absolutos, porque siendo muy variable el grado alcohólico, ciertos principios varían á la vez que él.

El tártaro, por ejemplo, disminuye normalmente cuando el grado alcohólico se aumenta.

Bajo la influencia de ciertas enfermedades microbianas, el tártaro disminuye y puede desaparecer. Esta alteración se traduce frecuentemente en aumento de la acidez volátil y por la existencia de microorganismos.

B. *Relación entre el alcohol y el extracto á 100° C.*—Esta relación se obtiene dividiendo el peso total, y por litro de alcohol real y latente en forma de azúcar (1), por el peso del extrac-

(1) El peso total del alcohol viene expresado por la fórmula siguiente: volumen de alcohol $\times 8 + (\text{peso de azúcar} - 1) \times 0,45$.

to á 100° previamente disminuído en las siguientes cantidades:

1.º Peso de materias reductoras expresadas en glucosa, que pase de 1 gramo.

2.º Peso de sulfato potásico que pase de 1 gramo.

3.º Peso del ácido tártrico no combinado que exceda de 0,5 gramos para los vinos rojos y de 1 gramo para los vinos blancos.

4.º Del peso de materias fijas extrañas al vino adicionadas durante el análisis.

El cociente varía entre 2,5 y 4,5 para los vinos rojos y entre 3,5 y 6,5 para los vinos blancos. Sólo muy excepcionalmente pasan de estos límites.

Este hecho debe ser considerado como una presunción de azucarado del mosto ó de alcoholización del vino.

De estos dos fraudes el último será más probable que el primero, cuando la diferencia de peso entre el extracto bruto á 100° c. y el extracto en el vacío sea menor de 0,55 gramos por grado de alcohol.

Como la relación del alcohol al extracto disminuye con el grado alcohólico, la presunción del azucarado ó encabezado será tanto mayor cuanto el grado alcohólico del vino considerado sea menor.

El valor máximo lo alcanzan los vinos próximos á 16° alcohólicos.

El exceso de fuerza alcohólica resultante de cualquiera de las dos operaciones sospechadas, puede ser evaluado aproximadamente en grados de alcohol, según la fórmula siguiente:

$$\frac{\text{alcohol total} - \text{extracto reducido} \times 4,5 \text{ ó } 6,5}{8}$$

en que se toma el número 4,5 para los vinos rojos y 6,5 para los vinos blancos.

C. *Suma del alcohol y la acidez fija* (A. Gautier).—Para obtener este índice, se suma el grado alcohólico total (I), la aci-

(1) Este grado se obtiene dividiendo por 8 el peso total del alcohol, tal como antes se ha definido.

dez fija y la décima parte de la acidez volátil; de esta suma se resta después:

- 1.º 0,20 del SO_4K_2 que pase de 2 gramos.
- 2.º El valor en sulfúrico del ácido tártrico no combinado excedente de 0,5 gramos para los vinos rojos y 1 gramo para los vinos blancos.
- 3.º El valor en sulfúrico de los ácidos extraños que hayan sido adicionados al vino.
- 4.º La proporción de alcohol que se presume procedente del encabezado ó del azucarado cuando la relación del alcohol al extracto pase de 4,5 para los vinos rojos y 6,5 para los blancos.

La suma alcohol + acidez fija, varía generalmente de 13 á 17.

Para los vinos tintos se presumirá el aguado cuando la suma descienda por debajo de 12,5, ó solamente cuando se trate de algunos vinos excepcionales, de 11,5. Esta regla se aplica á la casi totalidad de los vinos blancos.

D. *Relación de la acidez fija al alcohol* (Halphen).—Mr. Halphen, basándose en el hecho de observación de que la acidez del vino varía en sentido inverso del grado alcohólico (1) según ya hemos dicho al tratar del índice C, aprecia el aguado según la acidez del vino por grado de alcohol.

La acidez considerada aquí es la total, si el vino no tiene ácidos extraños y su acidez volátil no pasa de 0,70 gramos expresada en ácido sulfúrico; en caso contrario sería preciso descontar los ácidos extraños expresados de la misma manera.

La relación Halphen está expresada por la fórmula

$$R = \frac{\text{acidez fija} + 0,70}{\text{grado alcohólico}}$$

Obtenido el valor de R, se consultará un gráfico construido, tomando por abscisas los valores de la acidez por grado de alcohol, empezando por 0,10 con una escala de 0,5 cm. por *centé-*

(1) Este grado alcohólico es el observado, disminuyendo en todo caso del exceso de fuerza alcohólica, calculando por la fórmula precedente.

sima de aumento y por ordenadas los grados alcohólicos, empezando por 3 con una escala de 1 cm. por grado. De este modo se tendrán construídas curvas correspondientes á vinos puros, determinadas experimentalmente.

Si llevando el valor de R sobre las abscisas se encuentra en la curva correspondiente al vino, una ordenada que expresa un grado alcohólico D' sensiblemente superior al grado D obtenido por la determinación directa del alcohol, se presumirá el aguado.

Su evaluación por 100 estará expresada por la fórmula

$$\left(1 - \frac{D}{D'}\right) \times 100.$$

E. *Relación Roos*.—Este índice está basado en el hecho de experiencia ya indicado para el índice B de que la relación del alcohol al extracto disminuye paralelamente al grado alcohólico.

Se obtiene dividiendo la suma alcohol más acidez fija por la relación (alcohol : extracto), obteniendo estos números como se ha dicho en C y en B.

La relación Roos estará expresada por la fórmula

$$E = \frac{C}{B}.$$

Para los vinos tintos, el valor de E es ordinariamente igual ó superior á 3,2; no desciende por debajo de 3 ni aun en los casos más excepcionales.

Para los vinos blancos, este límite mínimo es de 2,4.

Si se obtiene un valor de E inferior á estos límites, habrá presunción de aguado.

Esta presunción estará particularmente bien fundada, cuando las indicaciones C, D, E precedentes, sean concordantes.

Vinos alterados.—La alteración de los vinos estará caracterizada, sea por la presencia de microorganismos, de las diversas enfermedades del vino, sea por las modificaciones de composición química que estos organismos hayan producido.

La acescencia está caracterizada por el aumento de la acidez

volátil. Debe considerarse agriado todo vino que contenga más de 1,65 gramos de acidez volátil (en SO_4H_2); ó 2 gramos en ácido acético.

Nota. Los vinos agriados no deben ser considerados como productos falsificados ó corrompidos.

Su venta constituye, sin embargo, delito según la legislación francesa, cuando el estado del vino no ha sido advertido al consumidor.

Terminado el análisis de un vino, se resumen sus resultados en un impreso dispuesto según indica el modelo núm. 9.

Modelo núm. 9.

Vino

| | |
|--|---------|
| Análisis de la muestra núm.: | |
| Fecha: | |
| Densidad á 15° | |
| Alcohol % en volumen | |
| Extracto . { á 100° | |
| { en el vacío | |
| Azúcares reductores | |
| Sulfato potásico | |
| Ácido tártrico total | |
| Potasa total | |
| Cenizas | |
| Acidez en { Total | |
| { Fija | |
| { SO ₄ H ₂ . { Volátil | |
| Desviación polarimétrica | |
| Examen microscópico: | |
| Degustación: | |
| Relación alcohol (peso) al extracto á 100° = | = |
| Suma (alcohol más acidez fija) | = |
| Relación acidez fija más 0,7 al alcohol D° | = |
| Acido sulfuroso | |
| — bórico | |
| — salicílico | |
| Sacarina | |
| F fluoruros | |
| Color | |
| Otras substancias extrañas | |

Conclusiones del químico: *je/c.*

MATERIAS GRASAS

Las definiciones y operaciones regulares y facultativas, acordadas por el Congreso de París, en Octubre de 1909, respecto á estas materias, son las que se expresan á continuación:

«La diferencia entre los *aceites* y las *grasas* alimenticios, consiste en el hecho de que los primeros son flúidos, y los segundos no, á la temperatura de 15° c.

Aceites comestibles.—Aceite de *almendras dulces*, es el aceite extraído de la almendra del fruto del almendro.

Aceite de *avellana*, es el extraído de la almendra del fruto del avellano.

Aceite de *nuez*, es el aceite extraído de la almendra del fruto del nogal.

Aceite de *oliva*, es el aceite extraído del fruto del olivo.

Aceites de *núcleo* (Noyau), son los aceites extraídos de la grasa del hueso de otros frutos que el del almendro. Deberá llevar el nombre del fruto de que se han extraído.

Aceite de *cacahuet*, es el aceite extraído de las semillas de esta planta.

Aceite de *colza*, es el aceite extraído de las semillas de colza.

Aceite de *algodón*, ídem íd. del algodouero.

Aceite de *linaza*, ídem íd. del lino.

Aceite de *adormidera*, ídem íd. de la adormidera negra.

Aceite del *sésamo*, ídem íd. del sésamo.

El calificativo de *virgen* se aplica exclusivamente al aceite de oliva de primera presión.

La palabra *aceite*, sin designación de especie, seguida de los calificativos *comestible*, *fino*, *blanco*, de *mesa*, etc., indica una mezcla de aceites comestibles.

Aceite de semillas indica una mezcla de aceites comestibles de colza, lino, sésamo, etc.

Aceite de adormidera indigena, es el aceite extraído de las

adormideras de semilla gris ó azul (*papaver somniferum nigrum*).

Aceite de adormideras, es el aceite extraído de las adormideras de semilla blanca, parda ó con pintas (*papaver somniferum album*).

Las operaciones *regulares* son: filtrado, purificación, blanqueo, deodoración, demargarinación, neutralización y mezcla de los de la misma especie (por ejemplo, mezcla de diferentes aceites de oliva entre sí).

Las operaciones *facultativas* (que deben ser indicadas al comprador) son: mezclas de aceites de especies diferentes (por ejemplo, aceites de oliva y algodón). Estas mezclas pueden designarse con los nombres de fino, de mesa, etc., ya indicadas.

Grasas alimenticias.—La *manteca de cerdo* es el producto de la fusión de las partes grasas de este animal, sin mezcla de sustancia alguna. La humedad que contengan no debe pasar del 1 por 100.

La *grasa de coco*, es la materia grasa vegetal, no coloreada artificialmente, extraída de la almendra del fruto del cocotero.

El nombre de *margarina* debe reservarse para todas las grasas comestibles que se parezcan por su color, olor, sabor y consistencia á la *manteca*, pero cuya grasa no provenga, total ó parcialmente de la leche.

Las *grasas comestibles ó alimenticias* son mezclas en las que no pueden intervenir más que grasas comestibles, animales y vegetales y aceites.

La *margarina ó estearina* de algodón, cacahuet, etc., es la parte pastosa de estos aceites sometidos á la *desmargarinación*.

Se llama *primer jugo* á la materia grasa extraída por fusión á una temperatura inferior á 80° de los sebos y partes análogas de los bóvidos (bueyes, vacas, toros) ú óvidos, debiendo indicar siempre el nombre del animal de donde se haya obtenido.

La *oleomargarina* es la obtenida, prensando el «primer jugo» para extraer la mayor parte de su estearina. El punto de fusión de esta sustancia debe ser inferior á 35°.

Son operaciones regulares, en lo que se refiera á la *manteca*

de cerdo y grasas puras ó mezcladas, la filtración por medio de filtros-prensas, y por lo que respecta á la *margarina*, la adición de sal, azúcar lactosa, leche, manteca, yema de huevo ó materias colorantes inofensivas.»

Determinación cuantitativa de los ácidos libres en los cuerpos grasosos.

Reactivo: solución alcohólica de potasa $\frac{5}{N}$; á 200 c. c. de la disolución de potasa que sirve para determinar el índice de saponificación (véase este artículo, pág. 406), se añade bastante alcohol de 90 á 95° centesimales para completar un litro. Se agita la mezcla para hacerla homogénea y se conserva en un frasco bien tapado. Puede suceder que con el tiempo se forme en el seno del líquido alcalino un precipitado blanco que será de carbonato potásico. Entonces es indispensable filtrar el líquido por un filtro de pliegues que se cubre con una lámina de vidrio. En este caso se utiliza solamente el líquido filtrado.

Práctica del ensayo.—Se ponen en un vaso 20 c. c. de alcohol amílico ó éter sulfúrico, cinco á diez gotas de solución de ftaleína de fenol, después gota á gota una solución alcohólica $\frac{N}{5}$ de potasa ó de sosa hasta coloración roja. De ordinario una sola gota de líquido alcalino produce este resultado. Se vierte entonces el líquido rojo resultante en otro vaso, en el cual se hayan colocado previamente 20 gramos del cuerpo á ensayar, con lo que habrá decoloración si hay ácidos libres; colocando la lejía alcohólica de potasa en una bureta graduada, se deja caer gota á gota en el líquido problema, agitando constantemente, hasta que la coloración rosa producida, persista, por lo menos, unos diez segundos. Se anota entonces el volumen de solución alcalina empleada y se deduce la acidez del aceite que se expresa de ordinario en ácido oléico, aunque puede ser producida por otros ácidos. Como el peso molecular del ácido oléico es de 282, un litro

de líquido alcalino normal, saturará exactamente 282 gramos de ácido oléico, y, por consiguiente, un centímetro cúbico de líquido $\frac{N}{5}$ saturará $\frac{282}{5000}$ de ácido oléico. Si el ensayo efectuado sobre 20 gramos exige M c. c. de este líquido, 100 gramos necesitarían 5 M, y como un centímetro cúbico representa $282/5.000$ de ácido, resulta que la acidez de 100 gramos del producto ensayado es expresada en ácido oléico:

$$5M \times \frac{282}{5000} \quad \text{ó sea} \quad M \times \frac{282}{1000} = 0,282 M.$$

Como las soluciones alcohólicas de álcali varían fácilmente de valor, no es preciso obtener disoluciones que sean exactamente $\frac{N}{5}$, basta determinar su concentración en álcali, valorándolas con una solución decinormal de ácido sulfúrico.

Es indispensable repetir la valoración de los líquidos alcohólicos cada vez que se efectúan ensayos con uno ó dos días de intervalo, y *a fortiori* cuando el tiempo transcurrido es más largo.

Determinación del índice de saponificación ó número de Köttstorfer.

Se llama índice de saponificación al número que expresa la cantidad de potasa KOH que puede unirse á los ácidos grasos esterificados, contenidos en un gramo de la substancia ensayada.

Los reactivos que se emplean en su determinación son los siguientes:

1.º Solución alcohólica de potasa obtenida agitando 80 gramos de potasa al alcohol en un litro de alcohol de 95º centesimales. Se deja en reposo para que se sedimente el carbonato potásico, y se filtra por un filtro grande de pliegues. El líquido claro se valora después de adicionarle alcohol para que contenga aproximadamente 56 gramos de KOH por litro. Se conserva en frascos bien tapados.

2.º Solución acuosa de ácido clorhídrico seminormal ó de valor conocido preparado de la manera siguiente: Se disuelven 45 c. c. de ácido clorhídrico puro de 20 á 21ºB. en un litro de agua, se hace homogénea la disolución y se determina su valor por medio de una solución acuosa normal de sosa ó potasa. Para esto se toman 25 c. c. de sosa ó potasa normal y se colocan en un vaso con algunas gotas de ftaleína del fenol; después la solución clorhídrica se coloca en una bureta graduada y se deja caer gota á gota, agitando hasta decoloración. Se anota el número n de centímetros cúbicos empleados, y como cada centímetro cúbico de álcali representa 0,056 de KOH, un centímetro cúbico de la solución ácida neutraliza pues:

$$\frac{0,056 \times 25}{n} \text{ KOH} = \frac{1,4}{n} \text{ KOH.}$$

Práctica del ensayo.—La materia grasa en estado de fusión ó naturalmente fluída, se aspira en un tubo afilado, á modo de pipeta y se deja caer en un matracito de Erlenmeyer, de una capacidad de 250 c. c. tarado de antemano. Se pesan así exactamente 5 gramos, lo que se consigue con facilidad por medio del tubo afilado, y en caso necesario, con tira de papel de filtro que se sumerge, de modo que absorba el líquido añadido en exceso.

Debe procurarse no manchar las paredes del vaso.

Se vierte sobre esta materia grasa 25 c. c. de la solución alcohólica de potasa. Al mismo tiempo, se coloca en otro matracito exactamente igual al que contiene la materia grasa, 25 c. c. de la misma solución alcohólica de potasa.

El álcali debe ser medido en los dos casos con la mayor exactitud. Se calienta cada uno de los Erlenmeyer durante un cuarto de hora con refrigerante de reflujo. Si por el enfriamiento la materia de este modo saponificada se convirtiese en una masa sólida, bastaría volverla á calentar para pasarla al estado líquido y poder de este modo valorarla. A este efecto se le añaden diez gotas de una solución de ftaleína del fenol, y el ácido clorhídrico valorado, contenido en una bureta graduada, se deja caer gota á

gota, teniendo cuidado de agitar continuamente hasta que desaparezca la coloración roja. El viraje es franco. Se anota el número M de centímetros cúbicos de ácido empleado.

Por otra parte, se repite exactamente la misma operación con el vaso que no contiene más que potasa. Como antes las adiciones de ácido no se hacen más que después de haber añadido la ftaleína del fenol y se continúan hasta la decoloración, lo que exige un volumen V de ácido.

De esto se deduce que los 25 c. c. de líquido alcalino, empleados en la saponificación, podrían saturar V c. c. del ácido clorhídrico valorado, y que, por otra parte, después de la saponificación, queda una cantidad de álcali libre que satura M c. c. de ácido clorhídrico.

La potasa empleada en saturar los ácidos grasos puestos en libertad por la saponificación, es, pues, capaz de saturar $V-M$ c. c. de ácido clorhídrico, y como un centímetro cúbico de este, equivale, según ya se ha dicho, á $\frac{1,4}{n}$ de potasa, la cantidad de potasa saturada por los ácidos grasos será:

$$(V - M) \times \frac{1,4}{n}.$$

Pero se ha operado sobre 5 gramos de cuerpos grasos. Para expresar la cantidad de álcali que se habría empleado para un gramo de esta misma materia, hay que dividir el número precedente por 5. Se tiene entonces para el índice de saponificación ó número de Köttstorfer el valor en gramos:

$$\frac{V - M}{5n} \times 1,4;$$

este número debe ser expresado tomando el miligramo como unidad.

Observaciones.—I.^a El ensayo testigo debe ser efectuado para cada serie de determinaciones; pero bien entendido, que uno solo basta para un número cualquiera de éstas, efectuadas en serie.

2.^a La saponificación no se verifica normalmente más que cuando hay un exceso notable de potasa; todo ensayo en el cual la neutralización se obtenga por una adición de ácido clorhídrico valorado inferior á 2 c. c., habrá que repetirlo.

Determinación de los ácidos solubles.

Para efectuar esta determinación se procede exactamente como para la del índice de Köttstorfer, de tal modo, que como indica M. Planchon, los dos ensayos pueden ser hechos sobre la misma porción de problema; pero aquí es preciso emplear un vaso de Erlenmeyer de 200 á 250 c. c. aforado especialmente, introduciendo 150 c. c. de agua alcoholizada al 15 por 100, calentando á 50° y señalando con un diamante ó con un trozo de pintura el nivel del líquido.

Práctica del ensayo.—En un vaso así señalado y seco, se introducen exactamente 5 gramos del cuerpo graso, 25 c. c. de la solución alcohólica de potasa y se efectúa la saponificación como queda dicho. Se determina después la cantidad de ácido clorhídrico necesaria para hacer desaparecer la coloración roja producida por el indicador. Por otra parte, se conoce el volumen V de ácido clorhídrico que hay que emplear para saturar exactamente 25 c. c. de la solución de potasa calentada en las mismas condiciones.

Después de haber anotado el número M, que servirá únicamente para el cálculo del índice Köttstorfer, se continúa la adición de ácido hasta que se haya empleado exactamente un volumen V. Por consecuencia, la potasa queda enteramente neutralizada, y los ácidos grasos son puestos en libertad.

Se ponen estos á la temperatura de 50°, añadiendo bastante agua hirviendo para que el nivel superior del líquido acuoso enrase exactamente con el trazo antes señalado. Se coloca entonces sobre la abertura del matraz una pequeña lámina de caucho que se oprime con la palma de la mano y se agita fuertemente un centenar de veces. Los ácidos solubles se disuelven en el agua,

excepto una pequeña cantidad que queda retenida por los ácidos insolubles. Se coloca el matraz en una corriente de agua fría, hasta la solidificación de los ácidos en forma de una pasta adherente al vaso, del que se le desprende fácilmente, dando con el dedo un golpe seco en las paredes exteriores. El líquido acuoso puede entonces decantarse sobre un gran filtro con pliegues. Se apartan exactamente 50 c. c. del filtrado, se les añade ftaleína del fenol y se determina la acidez por medio de una solución acuosa decimal de sosa ó potasa de las que se emplearán A c. c. Para expresar la acidez en ácido butírico, se multiplica este número A por 0,528.

Determinación del índice de iodo.

Los reactivos empleados son:

1.º Solución de iodo. Para prepararla se agitan con frecuencia en frío 50 gramos de iodo bi-sublimado en unos 700 ú 800 centímetros cúbicos de alcohol de 95º centesimales. Terminada la disolución, se completa un litro con alcohol de 95º, se echa en un gran filtro de pliegues para separar las impurezas insolubles y se conserva en un sitio obscuro en frascos bien tapados.

2.º Solución de bicloruro de mercurio: Se disuelven 60 gramos de este cuerpo en un litro de alcohol de 95 grados centesimales.

3.º Solución de hiposulfito sódico que contenga 24,8 gramos por litro: El hiposulfito empleado tiene que ser absolutamente neutro, en el caso contrario se neutraliza exactamente la solución preparada.

4.º Solución acuosa de iodato potásico conteniendo de 9 á 10 gramos por litro.

5.º Solución de ioduro potásico conteniendo, próximamente, 200 gramos por litro.

6.º Solución de engrudo de almidón obtenida vertiendo sobre 2 gramos de almidón 100 c. c. de agua destilada hirviendo, agitando y filtrando. Como esta solución se altera con facilidad,

deben añadirse algunos miligramos de ioduro de mercurio que prolongan su duración. Todos estos líquidos deben ser conservados en frascos bien tapados y sin que les dé la luz. Excepto la solución de almidón, que puede ser expuesta á la luz sin peligro alguno.

Práctica del ensayo: Se toman exactamente 0,3 de aceite ó de ácidos grasos para el ensayo de los productos secantes y 0,5 para el de los no secantes (1). La pesada se efectúa en un vidrio de reloj tarado ó en una navecilla de vidrio que se encuentra hoy en el comercio y que puede fabricar uno mismo cortando una varilla de vidrio, según dos generatrices opuestas y dividiendo los dos semicilindros así obtenidos en partes iguales, y fundiendo los bordes á la lámpara. La materia grasa líquida ó fundida se toma con un tubo afilado y se coloca en el vidrio de reloj ó en la navecilla, previamente tarados.

Con una tira de papel de filtro para absorber el exceso de materia introducido, se puede fácilmente pesar al miligramo con rapidez. Cuando la pesada ha sido efectuada en una navecilla, se introduce ésta y su contenido en un frasco de unos 500 c. c. con tapón esmerilado, al cual se añaden 15 c. c. de cloroformo destinado á disolver el cuerpo graso (para las materias sólidas hay que agitar algún tiempo). Si, por el contrario, la materia ha sido pesada en un vidrio de reloj, se calienta si no es naturalmente líquida, y por medio de 15 á 20 c. c. de cloroformo se la hace pasar íntegramente al frasco de 500. En todos los casos se coloca al mismo tiempo en otro frasco, también de 500 c. c. la misma cantidad de cloroformo, después en cada uno de ellos se vierten exactamente 20 c. c. de la solución de iodo y 20 c. c. de la solución de bicloruro de mercurio. Se agita, se tapan los frascos, se apunta la hora y se deja en reposo dos horas. Al cabo de este tiempo se vierte en cada uno de los frascos 25 c. c. de la solución de ioduro potásico y se agita durante uno ó dos minu-

(1) Y para la manteca de cerdo; pero sólo se toman 0,4 g. para los ácidos líquidos de dicha substancia.

tos. Esta agitación es indispensable si se quiere evitar al añadir después el agua, la formación de ioduro rojo de mercurio que no se puede redisolver. Se vierten de una vez 100 c. c. de agua destilada y se agita para hacer homogéneo el líquido. No queda más que valorar el iodo que ha quedado libre. Para esto la disolución de hiposulfito sódico contenida en una bureta graduada se deja caer *gota á gota* en el ensayo que hay que valorar, agitando sin cesar, y se continúa la adición de reactivo hasta que el problema no esté más que ligeramente coloreado de amarillo. En este momento se añaden de 5 á 10 c. c. de disolución de almidón que tienen la masa de verde, y se continúan cuidadosamente las adiciones de hiposulfito hasta que una gota de este líquido produzca la decoloración del problema. Esta decoloración debe persistir aún por agitación. Se anota por una parte el número N de centímetros cúbicos empleados en el problema y por otra parte el volumen V del mismo líquido empleado para el ensayo testigo. $V - N$ representa en centímetros cúbicos de hiposulfito sódico el iodo fijado por los cuerpos grasos.

Para valorar el hiposulfito, se colocan de 4 á 5 c. c. de la solución de ioduro de potasio y 5 c. c. de la de iodato potásico en un vaso de vidrio que contenga 10 c. c. de agua, se añaden exactamente 10 c. c. de una solución decinormal de ácido sulfúrico y algunos centímetros cúbicos de disolución de engrudo de almidón. En el líquido así obtenido se vierte gota á gota el hiposulfito, moviéndolo constantemente hasta la decoloración, y se anota el volumen A necesario para producir este resultado; se deduce, pues, que $A = 10$ c. c. de líquido decinormal = 0,127 de iodo, por consiguiente 1 c. c. de hiposulfito = $\frac{0,127}{A}$ de iodo.

La materia grasa en ensayo cuyo peso es P (0,3 ó 0,5 según los casos), ha absorbido por consiguiente

$$(V - N) \times \frac{0,127}{A} \text{ de iodo;}$$

100 gramos de este mismo cuerpo graso habrían absorbido

$$(V - N) \times \frac{0,127}{A} \times \frac{100}{P} = 12,7 \frac{V - N}{A \times P} \text{ de iodo.}$$

Para cada serie de ensayos hay que preparar uno testigo como queda dicho: además, bueno es comprobar, de tiempo en tiempo, el valor del hiposulfito sódico.

Observación.—La mezcla de cuerpos grasos, cloroformo, iodo y bicloruro, debe quedar homogénea durante todo el tiempo del contacto (dos horas). Si no fuese así, habría que aumentar la cantidad de cloroformo hasta alcanzar aquel resultado.

Determinación del ácido araquídico y ácidos no saturados (Ácidos no líquidos ni flúidos)

Procedimiento Renard, modificado por Tortelli y Ruggieri.

Se saponifican 20 gramos de aceite con 50 c. c. de una solución alcohólica de potasa de 120 gramos por litro y se calientan en el refrigerante ascendente. Se añaden al líquido algunas gotas de ftaleína del fenol, y después gota á gota bastante ácido acético al 1 por 100 para hacer desaparecer la coloración roja. Por otra parte, se calientan en un vasito cónico de 500 c. c., 200 c. c. de acetato de plomo al 10 por 100 y 100 c. c. de agua. Cuando la masa está en ebullición, se vierte en chorro muy fino la totalidad de la solución alcohólica de jabón, antes preparada y se agita sin cesar. Se sumerge en seguida el matracito en una corriente de agua fría y se deja en ella durante diez minutos, imprimiéndole constantemente un movimiento de rotación. Se deja reposar y se vierte todo el líquido claro. Se lava el jabón tres veces seguidas con 200 c. c. de agua á unos 60 ó 70°C., después se deja enfriar. Se escurre cuidadosamente, se deseca en caso de necesidad el jabón y el vaso por medio de papel de filtro y se vierte sobre el jabón de plomo así lavado y adherente á las paredes del vaso 200 c. c. de éter recién destilado. Se agita, y uniendo el vaso á un refrigerante ascendente, se calienta en baño

de maría, manteniendo el éter á una suave ebullición durante veinte minutos, agitando de vez en cuando para desprender el jabón de las paredes de la vasija.

Se separa el matraz y se sumerge en agua fría durante media hora. Se filtra entonces la solución etérea, teniendo cuidado de arrastrar la menor cantidad posible del precipitado. Se vuelven á tomar otros 100 c. c. de éter y se repite la calefacción con el refrigerante ascendente y después el enfriamiento por el agua.

Se decanta de nuevo el éter en el filtro que ya ha servido para este uso. Se conservan estos líquidos etéreos para medir en ellos los ácidos no saturados, operando como se dirá después, y por medio de una nueva cantidad de éter se hace caer el precipitado sobre el filtro. Se lava con éter el matraz y el filtro hasta que algunas gotas del líquido filtrado no dejen residuos por evaporación, y cuando se alcanza tal resultado, se coloca el embudo y su filtro sobre un embudo de llave; se rompe el filtro y con éter se arroja el contenido en el embudo. Se emplean con este objeto 200 c. c. de éter; se quita el filtro y se vierte sobre el éter 150 c. c. de ácido clorhídrico al 20 por 100; se agita para descomponer el jabón y disolver en el éter los ácidos puestos en libertad; después se deja que la capa etérea se aclare y se hace salir la capa acuosa subyacente, que arrastrará la mayor parte del cloruro de plomo formado. Se lava otra vez con 100 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico al 20 por 100 y se efectúa, si es necesario, otro lavado para arrastrar todo el cloruro de plomo. Se lava aún dos veces con 100 c. c. de agua destilada; se separa el agua, y el líquido etéreo se decanta sobre un filtro pequeño, recogiénolo en un vaso cónico; se lavan los dos embudos con un poco de éter que se une á la porción principal y se somete el todo á la destilación para eliminar el éter.

El residuo está compuesto de ácidos grasos y sólidos. Se vierte en el vaso que le encierra 100 c. c. de alcohol de 90° y una gota de ácido clorhídrico. Se cierra el frasco con un tapón, atravesado por un termómetro y se calienta, agitando hasta 60°. La disolución así obtenida se deja enfriar durante cuatro horas; se

echa sobre un filtro el precipitado y allí se lava con 30 c. c. de alcohol de 90° centesimales empleados en tres veces (10 c. c. cada vez) y después diferentes veces con alcohol de 70° centesimales.

Se coloca bajo el embudo un matracito de 250 c. c. y se vierte sobre el filtro alcohol absoluto hirviendo que disolverá el precipitado; se elimina el alcohol por destilación y se vuelve á tratar el residuo con 100 c. c. de alcohol de 90° (menos en los casos en que este residuo sea insignificante; bastan entonces 50 c. c. de alcohol de 90°). Se calienta al baño de maría á 60°, después de haber añadido una gota de ácido clorhídrico para aclarar el líquido. Se deja enfriar cuatro horas, se filtra, se escurre bien y se lava tres veces con 10 c. c. de alcohol de 90° y después con alcohol de 70°. El lavado se da por terminado en cuanto los líquidos filtrados no dejan residuo al evaporar algunas gotas en un vidrio de reloj. Gracias á estas dos cristalizaciones, los ácidos que quedan sobre el filtro son puros. Consisten en una mezcla de ácido araquídico $C^{20}H^{40}O^2$ y ácido lignocerínico $C^{24}H^{48}O^2$. Para dosarlos se tratan sobre el filtro por el alcohol absoluto hirviendo y se recoge el líquido resultante en una cápsula tarada; se lleva al baño de maría para eliminar todo el alcohol. Se deseca el residuo en la estufa á 100° y se pesa.

Se determina en un tubo capilar el punto de fusión de estos ácidos. Este debe ser superior á 70°, y, generalmente, próximo á 74°.

Será preciso, además, añadir al peso encontrado el de los ácidos que han quedado en disolución en el alcohol de 90° (no hay que ocuparse del alcohol de 70° en el cual son insolubles).

Para ello, bastará evaluar el volumen de alcohol de 90° empleado; 100 c. c. de este alcohol, disuelven cantidades de ácidos variables con la temperatura y su proporción.

1.° Si se ha encontrado un peso, comprendido entre 2,07 gramos y 0,5 gramos habrá que añadir por 100 c. c. de alcohol de 90° centesimales:

0,67 gramos á 15° c. 0,08 gramos á 17°,5 c. 0,09 gramos á 20° c.

2.º Para un peso, variando de 0,47 gramos á 0,17 gramos, habrá que añadir por 100 c. c. de alcohol de 90º centesimales:

0,050 gramos á 15º c. 0,060 gramos á 17º,5 c. 0,070 gramos á 20º c.

3.º Para un peso inferior á 0,05 gramos, habrá que añadir por 100 c. c. de alcohol de 90º centesimales:

0,031 gramos á 15º c. 0,04 gramos á 17º,5 c. 0,045 gramos á 20º c.

Determinación de los ácidos no saturados (Ácidos líquidos ó ácidos flúidos).

Se abandonan al reposo durante toda la noche en un vaso bien tapado y en una corriente de agua fría, los líquidos etéreos que encierran las sales de plomo solubles preparadas en la operación precedente.

Al día siguiente se decanta sobre un filtro grande con pliegues la mayor parte del líquido etéreo limpio, y se recibe en un embudo de decantación; se añaden 100 c. c. de ácido clorhídrico obtenido, añadiendo á una parte de ácido del comercio cuatro partes de agua. Se tapa el embudo y se agita durante algunos minutos después de lo que se deja reposar para permitir la separación de la capa etérea que encierra los ácidos grasos no saturados que se reúnen en la parte superior.

Se separa entonces la capa acuosa inferior. Se agita dos veces el líquido etéreo con agua acidulada por ácido clorhídrico, se deja reposar y se separa cada vez la capa acuosa. Finalmente, se echa sobre un filtro seco la solución etérea que se recoge en un vasito cónico. Se une éste, por una parte, á un aparato productor de anhídrido carbónico; y por otra, á un refrigerante descendente; después se calienta en baño de maría. Así se elimina al abrigo del aire todo el éter, y quedan los ácidos líquidos, que se dejan enfriar, en corriente de ácido carbónico. No queda más que aspirarlos en tubo afilado y pesar 0,3 gramos para determinar el índice de iodo E, como antes se explicó.

Si se conoce el índice de iodo D de los ácidos grasos totales

de la materia ensayada, la relación $\frac{D}{E}$ indica la cantidad de ácidos líquidos ó no saturados contenidos en un gramo de los ácidos totales. Para expresarlo con relación á la grasa y no con relación á los ácidos grasos, bastará multiplicarlo por el índice de Hehner de los cuerpos considerados y dividirlo por 100.

Sin embargo, como la mayor parte de los cuerpos grasos tienen un índice de Hehner muy próximo á 95,5, bastará multiplicarlo por 0,955 para tener el valor de la grasa expresado en ácidos líquidos. Bien entendido, que no se podrá emplear este factor para las mantecas de vaca ó de coco que tienen un índice de Hehner diferente.

Investigación del aceite de algodón.

Procedimiento Halphen.

Reactivos.—Se pulveriza azufre en cilindros y se disuelve 1 gramo en 100 c. c. de sulfuro de carbono. Se mezcla con 100 c. c. de alcohol amílico.

Ensayo.—En un tubo de ensayo se vierte 1 c. c. del aceite que hay que ensayar y 2 c. c. del reactivo mencionado. Se sumergen sus dos terceras partes en un baño de agua salada y se calienta hasta la ebullición durante una hora; al cabo de este tiempo se añaden otros 2 c. c. del reactivo, y se calienta durante otros treinta ó cuarenta minutos. Si aparece más ó menos de prisa una coloración anaranjada ó roja, la presencia del aceite de algodón está *demostrada*. Sólo los aceites de *capok* y de *baoba* se comportan como el aceite de algodón.

Su presencia en el aceite de olivas comestible constituye un fraude lo mismo que las adiciones de aceite de algodón.

Puede suceder que en algunas mezclas que contienen aceites de algodón que han sido sometidos á ciertos tratamientos, aparezca no una coloración roja franca, sino un tinte pardo de fondo anaranjado que se percibe bien mirando el tubo colocado sobre un fondo blanco, según su eje. Este caso es raro. Cuando se pro-

duce, si existe el tinte naranja, permite también deducir la presencia del aceite de algodón.

Procedimiento Becchi-Millau.

Reactivo.—Solución acuosa de nitrato de plata al 3 por 100.

En una cápsula de porcelana de 250 c. c., se calientan 15 c. c. de materia grasa hasta que el termómetro empleado como agitador señale 110°; se saca el termómetro, se reemplaza por un agitador, se vierte lentamente una mezcla (previamente agitada para hacerla homogénea) de 10 c. c. de sosa cáustica de 36° B. y 10 c. c. de alcohol de 90° y se continúa calentando suavemente, agitando sin cesar hasta obtener un líquido limpio y homogéneo. Se añaden entonces 150 c. c. de agua destilada caliente y se vuelve á calentar, agitando constantemente hasta que la masa se halle reducida á la mitad del volumen que tenía antes de la adición del agua.

Se saca del fuego, se añade poco á poco ácido sulfúrico al $\frac{1}{10}$ hasta reacción ligeramente ácida, y por medio de una cuchara de platino, de plata, de cuerno ó de celuloide, se recojen 6 ó 7 c. c. de los *grumos pastosos* que la adición del ácido ha separado.

Se colocan estos ácidos grasos en un tubo de ensayo de 2,5 cm. de diámetro por 9 cm. de largo, se lavan tres veces seguidas con 10 c. c. de agua fría que se decanta cada vez reteniendo los ácidos en el tubo con la cuchara. Se añaden entonces 15 c. c. de alcohol de 92° centesimales y se agita hasta la disolución. Se añaden al líquido resultante 2 c. c. del reactivo argéntico y se calienta el tubo de ensayo en baño de maría, sin que le dé la luz y á la temperatura de 90°, hasta que la tercera parte de su contenido se haya evaporado. Se vuelve á su volumen primitivo añadiendo agua caliente y se vuelve á calentar un poco. Cuando el aceite de algodón está presente, da frecuentemente en este ensayo ácidos grasos que sobrenadan y presentan la particularidad de estar ennegrecidos por la plata. En ausen-

cia del aceite de algodón, estos mismos ácidos no tienen color.

Observación.—Es esencial evitar la fusión de los ácidos grasos hidratados, que deben ser disueltos en alcohol para sufrir la acción del reactivo argéntico.

Investigación del aceite de sésamo.

Procedimiento Villawechia y Fabris.

Reactivos.—Solución de 2 c. c. de furfurool incoloro y recién destilado en 100 c. c. de alcohol de 90 á 95°. Esta solución es estable.

Acido clorhídrico puro, de 20 á 21° B.

En un tubo de ensayo se vierten 0,1 c. c. de la solución de furfurool, 10 c. c. de ácido clorhídrico y 10 c. c. del aceite á ensayar. Se tapa el tubo y se agita fuertemente durante un minuto lo menos. Si el aceite toma una coloración roja, ó si después de reposar, el ácido separado presenta una coloración roja, esto indica la presencia del aceite de sésamo.

MANTECA DE VACA

Determinación del agua.

En una capsulita cilíndrica, de fondo plano, de las que se utilizan para hallar el extracto en el vacío de los vinos, de unos 0,05 m. de diámetro por 0,02 m. de alto, se pesan 5 gramos de manteca no fundida y se calientan de doce á catorce horas con la estufa á 100°. Hay que cerciorarse de que dos pesadas hechas con una hora de diferencia no acusan variación alguna sensible de peso; se multiplica por 20 la pérdida de peso para referirla á 100 gramos de materia.

Observación.—No es indispensable que la desecación se haga en un solo período.

Investigación de antisépticos.

Los principales antisépticos empleados son los compuestos de boro y de fluor. Se procede en este asunto, como está indicado en el capítulo especial concerniente á la investigación de antisépticos.

Marcha analítica.

Preparación previa de la muestra.

La determinación de las constantes físicas y químicas no debe ser efectuada sobre la manteca al natural, sino sobre la materia grasa, privada de las impurezas que le acompañan (agua, caseína, etc.) por fusión y filtración. Es, pues, sobre la materia así purificada donde tendrán que hacerse las determinaciones siguientes: *índice de Crismer, índice de saponificación, ácidos volátiles, solubles é insolubles, ácidos solubles totales.*

Purificación.—Se coloca la manteca en una vasija que se introduce en la estufa, entre 45 y 60° hasta separar bien la materia grasa que se reúne en forma de aceite en la parte superior. Este aceite es: unas veces, claro y limpio; otras, turbio, sobre todo cuando existe oleo margarina en la mezcla.

Se decanta este aceite en un pequeño filtro de pliegues, colocado en la misma estufa y se recoge el líquido claro y limpio, que servirá para efectuar todas las determinaciones.

Determinación del índice de Crismer ó temperatura crítica de disolución.

En un tubito de vidrio de unos 8 cm. de largo y de 1 de diámetro, se trazan con ácido fluorhídrico, diamante ó barniz, dos trazos que correspondan respectivamente á las alturas ocupadas por 1 y 3 c. c. de líquido. Una vez limpio y seco este tubo se vierte en él manteca derretida y limpia hasta el trazo correspondiente á 1 c. c.; después alcohol absoluto del comercio, de densi-

dad conocida y próxima á 0,7967 hasta el segundo trazo. Se cierra el tubo con un tapón, atravesado por un termómetro graduado en 1/5 de grado y cuyo depósito sea lo más pequeño posible; hay que cerciorarse de que el termómetro no toca en las paredes del vaso y que su depósito está enteramente sumergido en el líquido.

Se calienta este tubo á la llama de un quemador Bunsen, moviéndolo suavemente de arriba abajo y de abajo arriba hasta que su contenido resulte homogéneo y limpio. Se aparta entonces el tubo del foco de calor y se sigue agitando hasta que su contenido se enturbie.

Se apunta la temperatura correspondiente.

Se vuelve á calentar el tubo para observar por segunda vez el fenómeno y se comprueba el primer número obtenido, que indica la temperatura de enturbiamiento T.

Por medio de una pipeta estrecha se sacan 2 c. c. de la misma manteca fundida y clara, se añaden 20 c. c. de alcohol absoluto, algunas gotas de ftaleína del fenol y se valora la acidez con la potasa alcohólica $\frac{N}{20}$. Si N es número de c. c. de álcali empleados, la temperatura crítica de disolución de la manteca será: $T + N$.

La experiencia ha demostrado á M. Crismer, que para las mantecas puras, este número permite calcular el índice de Reichert. Basta para lograrlo, restar del número 83,5 la suma $T + N$, por consiguiente.

Índice de Reichert = $83,5 - (T + N)$.

Si el alcohol empleado fuese de una densidad próxima, pero distinta de 0,7967, se podría pasar del número observado al que hubiese producido aquel alcohol, teniendo en cuenta que cada aumento de 0,0001 de la densidad de alcohol, aumenta en 0,°186 la temperatura de enturbiamiento, mientras que toda disminución de 0,0001 de densidad disminuye dicha temperatura en 0,°186.

Si por ejemplo, un alcohol de densidad, 0,794 ofrece á la ob-

servación directa una temperatura de enturbiamiento de 46° , el alcohol á 0,7967 que presenta un exceso de densidad de 0,0027, daría una temperatura de enturbiamiento igual á:

$$46^{\circ} + (0,0027 : 0,0001) \times 0,186 = 46 + 27 \times 0,186 = 46 + 5 = 51^{\circ}$$

NOTA. La determinación de la densidad del alcohol se hace cómodamente tomando la temperatura crítica en función de un petróleo previamente tomado como tipo por su comparación con el alcohol etílico anhidro, y para el cual se establece una curva de correspondencia.

Determinación de los ácidos volátiles.

Reactivos.—Glicerina pura á 30° Baumé.

Lejía de sosa, que se obtiene, disolviendo 50 gramos de sosa cáustica al alcohol no carbonatada en 50 gramos de agua; 2 c. c. de este líquido deben saturar de 30 á 35 c. c. del ácido siguiente:

Solución acuosa de ácido sulfúrico, conteniendo 25 c. c. de ácido de 66° Baumé por litro.

Piedra pómez pulverizada.

Solución acuosa decinormal de sosa ó potasa.

Práctica del ensayo.—Determinación de los ácidos volátiles solubles. En un matracito cónico de Erlenmayer, de una capacidad de 300 c. c. próximamente, se introducen, por medio de un tubo afilado, la manteca derretida y se pesan exactamente 5 gramos. Se vierten encima 20 c. c. de glicerina de 30° B., 2 c. c. de lejía de sosa ó la cantidad próxima á 2 c. c. que es capaz de saturar 30 c. c. de SO_4H_2 . Se coloca sobre una tela metálica, calentada por un mechero Bunsen, abierto en forma que su llama trace sobre la tela metálica un círculo rojo que tenga próximamente la mitad del diámetro del fondo del matraz. Se calienta agitando, hasta que la masa que al principio produce una espuma que se desborda (lo que se evita alejando el ensayo de la llama) se queda tranquila y perfectamente homogénea, resultado obtenido en cinco ó siete minutos próximamente; hay que cerciorarse de que no hay más que una capa de líquido *homogéneo*; se deja enfriar cuatro ó cinco minutos sobre un

papel (para aislarlo de la mesa); se añaden con precaución, y primero gota á gota para evitar el desbordamiento, 90 c. c. de agua hirviendo, en la cual el jabón se disuelve (dando un líquido limpio) 50 c. c. de ácido sulfúrico á 25 c. c. por litro y próximamente 0,1 gramo de piedra pómez pulverizada. Se tapa el matraz con un tapón, atravesado por un tubo de 10 cm. de largo (próximamente), que lleva en el centro una esferita previamente llena de amianto ó lana de vidrio, se une á un refrigerante descendente y se destila, calentándolo fuertemente. La llama del mechero Bunsen debe extenderse sobre casi toda la superficie interior del matraco. De este modo se destilan fácilmente en treinta ó treinta y cinco minutos los 110 c. c. del líquido necesarios para la valoración.

Es indispensable destilar en treinta ó treinta y cinco minutos y recoger 110 c. c.

Se hace caer en el matraz que contiene el líquido destilado un poco de talco del tamaño de un guisante, se tapa con un corcho y se da la vuelta *suave* y completamente al matraz de modo que el talco quede en la superficie del líquido. Se agita entonces enérgicamente durante medio minuto, imprimiendo al matraz sacudidas laterales muy rápidas. Se vuelve otra vez el matraz, se filtra el líquido *sin perder nada*, por un filtro seco y sin pliegues de 4 á 5 cm. de diámetro; se recogen exactamente 100 c. c. y se mide su acidez por medio de álcali decinormal, en presencia de ftaleína de fenol. El número de centímetros cúbicos *V*, debe ser multiplicado por 1,1 para dar la medida de la acidez contenida en los 100 c. c. Habrá que multiplicarlo de nuevo por 1,1 para transformarlo en índice de Reichert. Mougnaud ha comprobado en efecto que se puede pasar con bastante exactitud del índice de Leffman-Beam al índice de Reichert, añadiendo $\frac{1}{10}$ al valor encontrado.

Determinación de los ácidos volátiles insolubles.

Los ácidos volátiles insolubles, retenidos en su mayor parte por el talco, se encuentran repartidos en tres recipientes distintos:

- 1.º En el tubo del refrigerante del aparato de destilación.
- 2.º En el matraz de 110 c. c.
- 3.º Sobre el filtro, con el talco.

Para reunirlos se quita del refrigerante el matraz con su tubo de bola con amianto y se reemplaza por otro matraz conteniendo alcohol de 90º, cerrado por un tapón que deja pasar un tubo de vidrio que puede unirse al refrigerante descendente referido, por medio de una goma. Se calienta el alcohol de modo que destilen 50 c. c. que bastan perfectamente para disolver los ácidos retenidos en el refrigerante.

El filtro (conteniendo el talco) se coloca sobre el matraz de 110 c. c. que encierra el destilado no empleado todavía: se rompe con un hilo de platino y después se lava completamente con los 50 c. c. de alcohol destilados antes; se añade al líquido el filtro mismo y algunas gotas de ftaleína del fenol para dosar la acidez con un líquido alcalino $\frac{N}{10}$.

El número A de centímetros cúbicos empleados, debe sufrir dos correcciones.

Primero hay que restar la acidez de los 10 c. c. de líquido acuoso que había en el matraz y que según la valoración precedente de los ácidos solubles es $\frac{V}{10}$; después la acidez debida al alcohol y que se determina por una valoración directa efectuada en 50 c. c. de alcohol, acidez correspondiente á C centímetros cúbicos de álcali $\frac{N}{10}$. Se tiene por lo tanto:

$$\text{Ácidos volátiles insolubles} = A - \left(\frac{V}{10} + C \right).$$

Determinación del índice de saponificación.

Se opera como queda dicho al tratar del índice de Kötts-
torfer.

Determinación de los ácidos solubles totales.

Se opera como se ha dicho antes y se multiplica el número de
centímetros cúbicos de álcali empleado $\times 3$ para referirlo á
5 gramos de manteca.

ACEITE DE OLIVA

Reactivos especiales.—Marcha sistemática del análisis.

Reactivos especiales.

Ensayo con ácido nítrico.

Reactivo.—Ácido nítrico. $D = 1,38$.

En un tubo de ensayo se vierten de 10 á 15 c. c. de aceite y
un volumen igual de ácido nítrico. Se obtura el tubo con una lá-
mina de caucho y se agita sin producir emulsión y sólo unos
instantes; se coloca el tubo verticalmente y se examina. Si se
trata de un aceite de oliva puro, éste se pone verdoso ó se de-
colora para obscurecerse en seguida; por el contrario, se obscure-
ce progresivamente si encierra aceite de semillas. Además, la
presencia del aceite de sésamo es denunciada por la coloración
amarilla que toma el ácido. Este permanece en cambio incoloro
cuando no hay tal aceite.

Observación.—Los aceites de cacahuet y de adormidera tien-
den poco á obscurecerse por la acción de este reactivo.

Procedimiento Bellier.

Reactivos:

1.º Ácido nítrico de densidad 1,38, *perfectamente incoloro*, es
decir, completamente desprovisto de vapores nitrosos y que se

Junta para ampl. estudios é invest. cient.—Anales, II. 1910.

puede preparar con un ácido amarillo, haciendo pasar por éste una corriente de aire hasta la decoloración completa, ó más sencillamente echando algunos cristales de urea y agitando hasta la decoloración.

2.º Bencina saturada de resorcina en frío.

Ensayo.—En un tubo de ensayo se vierten 2 c. c. de aceite, 2 c. c. de bencina saturada de resorcina y 2 c. c. del ácido nítrico ya mencionado; se agita y se observa primero el aspecto de la mezcla y en seguida el del ácido inferior que se separa.

Todos los aceites viran á violeta obscuro, menos el de oliva que da un tinte gris á veces violáceo.

El ácido que se separa, amarillo al principio, se va obscureciendo poco á poco y se vuelve amarillo anaranjado. Pero cuando existe aceite de sésamo, el ácido separado es verde y la coloración persiste durante algunos minutos. La obtención de este tinte verde caracteriza el aceite de sésamo; ninguna otra materia grasa lo produce en las mismas circunstancias.

Investigación del aceite de cacahuet.

Procedimiento Blarez.

Reactivo.—Solución de 4 á 5 gramos de potasa pura por 100 centímetros cúbicos de alcohol de 90º.

Ensayo.—En un tubo de ensayo de 0,15 m. á 0,18 m. se coloca 1 c. c. de aceite á ensayar, 15 c. c. de la solución alcohólica de potasa y se calienta con *refrigerante ascendente*, tratando de conservar una ebullición suave durante un cuarto de hora.

Se deja enfriar.

Se saca el tubo de ensayo, se tapa y se abandona en un sitio fresco ó en una corriente de agua entre 12 y 15º. En presencia del aceite de cacahuet se forma un precipitado, cuya importancia es proporcional á la cantidad de tal aceite que hubiera en el aceite ensayado, en tanto que los aceites de oliva permanecen claros.

Después de un reposo de veinticuatro horas, el precipitado formado permite siempre reconocer hasta un 10 por 100 de aceite de cacahuet.

Operando exactamente en las mismas condiciones, pero tomando 1,5 c. c. de aceite en lugar de uno solo, se obtiene después de veinticuatro horas de reposo, la formación de un precipitado de araquidato potásico, aunque no hubiese más que un 5 por 100 de aceite de cacahuet en la mezcla. En todos los casos el precipitado grumoso, examinado con la lupa, debe presentar cristales de araquidato potásico netamente cristalizado.

Nota.—La presencia de aceite de algodón y de sésamo puede provocar una reacción del mismo orden que la que resulta de la presencia del aceite de cacahuet de modo que el fraude queda siempre demostrado y no pueden quedar dudas más que sobre su naturalizado.

En caso de duda, se aplica el procedimiento siguiente, debido á Mr. Bellier:

Se coloca en un tubo de ensayo grande y de paredes finas, un c. c. del aceite á ensayar, 5 c. c. de potasa alcohólica que contenga 85 gramos de KOH por litro y se calienta hasta la disolución completa, haciendo hervir uno ó dos minutos con refrigerante ascendente.

Se añade 1,5 c. c. de ácido acético acuoso saturando justamente los 5 c. c. de potasa empleados, y se agita. Se obtiene así una solución de acetato de potasa y de ácidos grasos del aceite, en alcohol de 70°.

Se hace enfriar rápidamente agitando el tubo en agua á una temperatura inferior á 20°. En muy poco tiempo, gracias al acetato potásico, el ácido araquídico y los otros ácidos sólidos del aceite, se precipitan; cuando este precipitado no aumenta ya, se añaden 50 c. c. de alcohol de 70° conteniendo 1 por 100 en volumen de ácido clorhídrico; se invierte varias veces el tubo para hacer la mezcla y se pone en agua á 17 ó 19°. Cuando el aceite contiene más de 10 por 100 del de cacahuet, queda un precipitado de ácido araquídico más ó menos abundante, pero siempre

visible. Con menos de 10 por 100 el líquido es claro ó casi claro; pero si se le coloca media hora en agua fría y si se mira el eje del tubo, se observa una neblina que oculta el fondo. Con aceites puros, el fondo es perfectamente visible á través del líquido muy limpio. Algunos aceites de Túnez y los aceites de algodón y sésamo dan un líquido algo turbio. Pero si se eleva entonces la temperatura hasta la clarificación completa, y se vuelve á introducir en agua á 17 ó 19°, sólo persiste el enturbiamiento debido al aceite de cacahuet.

Marcha analítica.

Se aplica el procedimiento Bellier del nítrico y la resorcina antes explicado y pueden ocurrir cuatro cosas:

- a) Mezcla violeta y ácido verde.
- b) Mezcla verde y ácido verde.
- c) Mezcla violeta y ácido amarillo pardo.
- d) Mezcla gris ó apenas violeta y ácido amarillo.

En los casos *a* y *b* la coloración verde del ácido indica la presencia del aceite de sésamo.

Se mide por colorimetría. Este procedimiento puede revelar hasta el 1 por 100 de aceite de sésamo.

En los casos *c* y *d* se aplica el ensayo con ácido nítrico; si el ácido que se separa es amarillo, hay muchas probabilidades de que el aceite de sésamo esté presente; se comprueba por el reactivo Villawechia y Fabris, pues en ciertos casos el aceite de sésamo puede escapar al reactivo Bellier.

Se investiga el aceite de algodón por el reactivo Halphen, y en caso negativo por el procedimiento Becchi-Millau.

Se investiga el aceite de cacahuet por procedimiento Blarez ó el de Bellier.

Si ningún aceite extraño ha sido caracterizado, se procede al ensayo Cailletet, que después diremos, pues sólo se aplica al aceite de oliva.

Se determina en seguida eventualmente el índice de iodo y

la desviación del oleorefractómetro que revelan la presencia de otros aceites extraños, exceptuando los aceites de almendra, cacahuet y avellana.

ACEITE DE NUECES

Marcha sistemática del análisis.

La investigación de los aceites semi-secantes, se hace, como queda dicho, para el aceite de oliva. Sin embargo, como estos ácidos son muy oscuros, es necesario para poder aplicar los procedimientos Bellier, Villawechia, Fabris y Halphen, operar sobre el aceite mismo previamente decolorado, por lo menos en gran parte, por su agitación con buen negro Girard. La decoloración debe ser suficientemente grande para que el tinte pardo producido por la agitación con ácido clorhídrico no sea casi sensible.

Investigación del aceite de linaza.

Procedimiento Alphen.

Reactivo.—Se prepara en el momento del empleo una solución de bromo en tetra-cloruro de carbono, añadiendo á este disolvente bastante bromo puro para aumentar su volumen de una mitad. 10 c. c. de disolvente se convertirán por consiguiente en 15 c. c.

Modo de operar.—Por medio de un tubo afilado del cual se conoce el número de gotas de aceite de nuez que forman un c. c., se dejan caer en un tubo de ensayo medio c. c. de aceite, se añaden 10 c. c. de éter sulfúrico de 66°, se tapa el tubo y se agita para disolver al primero. Es preciso bromar después la mezcla, vertiendo por medio de una bureta graduada de llave por pequeñas porciones añadidas sucesivamente y agitando cada vez el tubo durante dos ó tres segundos, un c. c. de la solución de bromo. Se tapa otra vez, se invierte el tubo una vez para

hacer homogéneo su contenido y se deja en un baño de agua á 25° centígrados.

La presencia del aceite de linaza se revela por el hecho de que en menos de dos minutos el ensayo que lo contiene se enturbia y se pone opaco. El aceite de nueces, puro, se enturbia mucho después. La presencia del aceite de adormidera no impide la reacción.

He aquí el tiempo necesario para la producción de un enturbiamiento apreciable á una distancia de algunos centímetros:

| | | |
|-------------------|--|---------------------|
| | de 1. ^a presión y antigua.... | 7 minutos. |
| | de 2. ^a » » | 11 » |
| | de » » + 6 por 100 de aceite de linaza | En seguida. |
| Aceite de nueces. | + 12 por 100 de aceite de adormidera..... | 9 minutos. |
| | + 12 por 100 de ídem íd. + 6 por 100 de aceite de li- naza | Menos de 2 minutos. |
| | + 20 por 100 de aceite de adormidera | 11 minutos. |

Determinación de la densidad.

Determinación de la desviación en el oleorefactómetro. (Véase más adelante.)

Si estos últimos caracteres son normales, se efectúa el ensayo Bellier.

Investigación del aceite de adormideras y otros aceites.

Procedimiento Bellier.

Reactivos:

| | | |
|----------------------|--------------------------------------|-----------|
| Solución de potasa.. | { Potasa pura al alcohol..... | 16 g. |
| | { Alcohol de 91 á 93°..... | 100 c. c. |
| Solución acética.... | { Aceite acético cristalizable | 25 » |
| | { Agua destilada | 75 » |

Ensayo preliminar.—En un vasito se colocan 5 c. c. de la solución de potasa, después algunas gotas de ftaleína del fenol y

se determina exactamente en volumen V de la solución acética que hay que emplear para producir la decoloración.

Este volumen debe ser próximo á 2,5 c. c.

Práctica del ensayo.—En un tubo de ensayo de 0,02 m. de diámetro por 0,18 m. de largo, se vierte un c. c. del aceite á ensayar, dejándolo caer lentamente. Se añaden 5 c. c. de solución alcohólica de potasa y se prepara exactamente en las mismas condiciones un ensayo testigo con aceite de nueces (1). Se eleva progresivamente la temperatura pero sin que hierva (para evitar toda evaporación) hasta que los aceites estén disueltos, se cierra herméticamente con buenos tapones, se mantiene media hora al baño de maría á 70° próximamente, se deja enfriar un poco, se destapan los tubos y se añade á cada uno de ellos el volumen V de ácido que se sabe es necesario, por el ensayo preliminar, para saturar exactamente los 5 c. c. de solución alcohólica de potasa; se vuelven á tapar los tubos y se sumergen en agua á 25° próximamente, después, cuando han tomado esta temperatura, se colocan juntos en agua á 17 ó 19°, teniendo cuidado de agitarlos frecuentemente. La presencia del aceite de adormidera activa la separación de los ácidos grasos insolubles en forma de enturbiamiento. Este se resuelve en un precipitado que con el aceite de nueces puro ocupa apenas el fondo cóncavo del tubo; es mucho más importante con el aceite de adormidera.

Se anota el tiempo que hay que dejar el ensayo á la temperatura de 17 á 19° para comprobar la presencia de un enturbiamiento. Este se produce casi en seguida con los aceites de oliva, sésamo, algodón, cacahuet, colza y navina; es más lento con la adormidera.

He aquí como indicación, las observaciones hechas en una serie de experiencias (2):

(1) Que uno mismo se prepara fácilmente, por presión directa ó extracción con bencina.

(2) *Annales de chimie*, 1905, pág. 52.

Junta para ampl. estudios é invest. cient. — Anales, II. 1910.

| Número de orden. | ACEITES DE | | Tiempo necesario para la aparición de un precipitado visible. — <i>Minutos.</i> |
|------------------|------------|-------------|---|
| | nueces. | adormidera. | |
| 1 | 100 | 0 | 32 |
| 2 | 90 | 10 | 28 |
| 3 | 80 | 20 | 24 |
| 4 | 60 | 40 | 16 |
| 5 | 40 | 60 | 9 |
| 6 | 20 | 80 | 7 |
| 7 | 0 | 100 | 6 |

Los tubos 1 y 2, examinados con una lupa, se enturbian casi al mismo tiempo, pero el precipitado se hace rápidamente más abundante en el núm. 2 que en el núm. 1.

MANTECA DE CERDO

Marcha analítica.

Se somete á 40 ó 45° la manteca de cerdo y se filtra para obtener una grasa fundida clara. Se investiga primero el aceite de algodón por el reactivo Halpen (1), el aceite de sésamo por el reactivo Bellier y el reactivo Villawechia y Fabris.

Para este último se opera sobre la grasa fundida, pero tomada á la temperatura más baja posible. Por otra parte, se derrite la muestra á una temperatura suave, se toman unos 60 gramos y se agitan primero con agua saturada de carbonato sódico. Después de separar éste, se lava con ácido nítrico al 2 por 100.

Si después del lavado el agua empleada en este uso es ácida, se decanta y lava con agua hirviendo hasta que ésta sea com-

(1) Cuando la coloración roja sea inferior en intensidad á la que da una mezcla con 2 por 100 de aceite de algodón, no se deberá deducir la presencia de este aceite más que si otros caracteres confirman la anomalía de la substancia.

pletamente neutra. La materia grasa así purificada se conserva en un lugar caliente (40 á 50°) hasta la clarificación completa y después se filtra por un filtro de pliegues. Servirá después para investigar el aceite de algodón por el reactivo Becchi Millau.

En ausencia de reacciones características de los aceites, se mide la desviación en el oleorefractómetro. Si esta es normal, se determina el índice de iodo.

Cuando este índice no pase más que en algunas unidades el máximo de 60, habrá que proceder á la determinación del índice de iodo de los aceites líquidos separados, como se dijo en la pág. 410. Para ello se pesan 0,4 gramos y se procede como allí se indicó.

MANTECA DE CACAO

Marcha analítica

Si el producto no se resuelve por la filtración en un líquido perfectamente claro y limpio, habrá que disolverle en bencina y filtrar el líquido echándole en una alargadera provista de un tapón de algodón sobre el cual se dispondrán:

- 1.º Una capa de 2 cm. de una mezcla á partes iguales de talco y almidón *bien seco*.
- 2.º Una columna de 4 cm. de arena fina.
- 3.º Otro tapón de algodón.

Se destila el filtrado perfectamente limpio, se vierte el residuo en una cápsula plana de un diámetro por lo menos de 1 cm. por gramo de materia grasa que contenga, y se calienta de media á una hora en baño de maría. Se comprueba la invariabilidad del peso, continuando la calefacción otra media hora.

Sobre el producto así obtenido se determina:

- 1.º El índice de Crismer.
- 2.º El índice de saponificación.
- 3.º El índice de iodo.
- 4.º Los ácidos volátiles insolubles.

APÉNDICE

Determinación de la desviación en el oleorefractómetro.

Descripción.—El aparato (V. fig. 2.^a) se compone de tres cubas circulares que encierran: la mayor, agua; la intermedia, el aceite tipo, y la otra, la materia á ensayar. Estas cubas tienen unas aberturas provistas de cristales dispuestos de tal modo que el

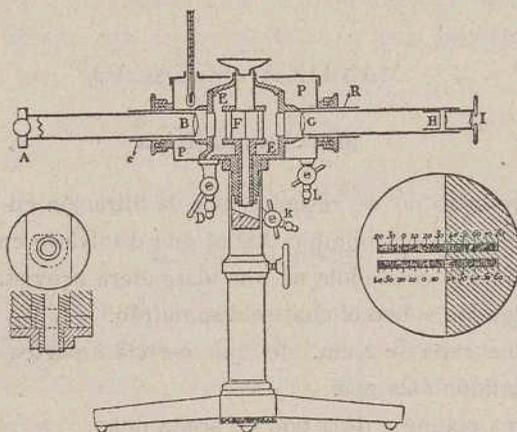


FIG. 2.^a

rayo luminoso emitido por la llama exterior de un mechero Bunsen pasa sucesivamente por el colinador, después por las cubas y por último por un antejo que permite observar la desviación sufrida y cuyo valor se mide por medio de una escala fotográfica de doble graduación arbitraria, colocada delante del objetivo en el interior del antejo.

Funcionamiento.—Para hacer una determinación con este aparato, se empieza por introducir en sitio fijo en la llama del mechero Bunsen, una navicilla de platino en la cual se colocará un

trozo de cloruro sódico fundido, de modo que produzca una llama amarilla y brillante, ó se emplea sencillamente un mechero de gas ordinario.

El arreglo del aparato se hace á temperaturas diferentes, según que el ensayo deba ser efectuado sobre aceite ó grasas. Ya hemos dicho que la escala fotográfica lleva dos graduaciones: una de ellas llamada OA, se emplea para los aceites; la otra OB, se utiliza para las grasas.

Si se trata de examinar un aceite, se coloca en la cuba exterior agua á 22° C. cuya temperatura se mantiene exactamente por medio de una lamparita sujeta al pie del aparato y á lo largo del cual puede moverse verticalmente de modo que procure con una misma llama, las cantidades de calor diferentes que se necesitan para el mantenimiento de esta temperatura.

Por otra parte, se calienta en una cápsula de porcelana el aceite tipo hasta que su temperatura llegue de 22 á 24°; se vierte éste inmediatamente en la cuba de en medio, que se cierra con su obturador al llegar la temperatura á 22°, y en la cuba central, colocando después la cubierta que cierra todo el aparato. Dos termómetros colocados, uno en la cuba del agua, otro en la más pequeña, permiten, agitándolos, hacer homogénea la temperatura y comprobar que el conjunto está á 22° exactamente. En este momento se mira por el ocular, se enfoca el anteojo moviendo la parte móvil y si el aparato está bien colocado enfrente y á la altura del foco luminoso, se verá un disco dividido en dos partes: una brillante, la otra oscura.

La línea que separa estas dos regiones, sirve de señal; se la hace coincidir exactamente con el cero de la escala A moviendo uno con cada mano, y en sentido inverso los dos tornillos que hay en el extremo del colimador y fijándolos en la posición conveniente.

Práctica del ensayo.—El aparato está entonces en disposición de funcionar: se abre la llave inferior de la cuba más pequeña (cuba central) de modo que deje escapar el aceite tipo que encierra, y se reemplaza por el producto que se desea examinar y

que debe estar exactamente á 22° en el momento de la lectura. Es conveniente llenar y vaciar tres veces la cuba para que quede bien limpia.

Se llena de nuevo y se observa á qué división de la escala A corresponde la señal antes referida.

Para las materias grasas pastosas, la operación se efectúa exactamente de la misma manera; pero en este caso se mantiene la temperatura de todo el aparato á 45° y se hace el arreglo y la lectura con la escala B. Como hay que luchar en este caso con una irradiación considerable, hay que introducir al principio en la cuba exterior agua más caliente (60-65°) y se aumenta hasta 47 ó 48° la de la materia á observar antes de verterla en la cubeta. Para la limpieza se lava primero con un aceite flúido cualquiera y después con éter sulfúrico.

Es siempre indispensable antes de hacer una observación, asegurarse de que el baño de maría y el aceite á ensayar están efectivamente á 22 ó 45° exactamente y agitar la materia grasa con el termómetro para hacerla homogénea. En el momento de la observación el termómetro debe ser retirado de la cubeta del aceite.

Observación.—Los aceites ó grasas destinados al examen óptico, deben ser perfectamente transparentes. Esto puede conseguirse agitándolos con un poco de negro animal y filtrándolos por papel de algodón.

Las indicaciones son erróneas cuando los productos son rancios ó ácidos.

Ensayo Cailletet.

(Aplicable solamente al aceite de oliva.)

En un tubo de ensayo de 10 cm. de largo por 2,5 de diámetro, se vierten 20 gramos del aceite á ensayar y 6 gotas (1) de ácido sulfúrico puro de 66° B., se agita fuertemente durante un

(1) Las gotas de ácido sulfúrico y nítrico, se vierten con cuentagotas.

minuto, se añaden en seguida 9 gotas de ácido nítrico puro de 40° B. y se agita otra vez durante un minuto. Se sumerge el tubo en el baño de maría previamente hirviendo, evitando que entre el agua, y allí se deja cinco minutos exactamente. (Cuando los aceites son puros, aparecen entonces de color amarillo, variando del tinte de manteca derretida al del amarillo oscuro, mientras que en presencia del aceite de semillas, la materia vira á pardo rojizo.)

Se sumerge en seguida en agua, cuya temperatura debe conservarse entre 8 y 10° mediante algunos fragmentos de hielo, y después de dejarlo allí dos horas, se observa.

Con excepción de un pequeño número de productos, tales como los aceites de Marruecos, la mayor parte de los aceites comestibles se solidifican en estas condiciones completamente, sobre todo cuando son de fabricación reciente. La presencia de 15 á 20 por 100 de aceites extraños, impide en general la solidificación, y bajo este aspecto, el aceite de adormidera tiene una acción particularmente sensible.

Los productos que en este ensayo hayan presentado un tinte rojo pardo, y una solidificación incompleta, serán considerados por lo mismo como sospechosos, y por consiguiente sometidos á un estudio completo.

Método de Muntz y Coudon.

Además del procedimiento que acabamos de describir, que es el oficial, en el Laboratorio Central de la represión de fraudes se practica otro debido á los Sres. Muntz y Coudon, cuyo objeto principal es la investigación de la falsificación de la *manteca*, por el *aceite de coco* y sus derivados.

Esta falsificación es bastante frecuente á causa de que la riqueza en ácidos volátiles de la última substancia, si bien es menor que la de la manteca pura, es en cambio muy superior á la de otras grasas, pudiendo hacer, por tanto, que la falsificación aparezca menos patente.

Este método de análisis comprende la determinación de los ácidos volátiles insolubles y la relación de estos últimos á los primeros por 100 de materia analizada.

El procedimiento empleado, consiste en lo siguiente:

La manteca á analizar, se funde á 60° sin agitarla, con lo que se forma una capa oleaginosa sobre otra acuosa que tiene en suspensión grumos de caseína.

Se filtra á la misma temperatura la capa de manteca y se toman por los procedimientos ya indicados en el método oficial, 10 gramos del filtrado.

A estos, puestos en un vaso apropiado, se añaden 5 c. c. de una solución concentrada y caliente de potasa al alcohol; se agita con una varilla de extremo aplastado durante veinte minutos lo menos para favorecer el perfecto é íntimo contacto de ambas materias, calentado después otros veinte minutos á 70 ú 80° para que la saponificación de la grasa sea completa; con el mismo agitador se divide en trozos menudos el jabón formado, y se vierte en un matraz ayudándose con 20 c. c. de agua destilada; se calienta hasta disolución completa y se satura entonces la potasa por 20 c. c. de una disolución de ácido fosfórico de 1,15 de densidad; de este modo quedarán en libertad los ácidos grasos que tomarán el aspecto de grumos; este matraz se une convenientemente á la trompa y se agita, manteniendo el vacío unos 15' para expulsar el CO_2 que la potasa podía haber absorbido. Hecho esto, se añaden al matraz unos trocitos de piedra pómez y se une por medio de un serpentín vertical parecido al de Schloessing con un refrigerante descendente y se destila durante hora y media.

El destilado se recoge en un matraz aforado de 200 c. c. y se suspende la operación cuando se haya obtenido exactamente este volumen.

El líquido recogido más ó menos turbio, contiene los ácidos solubles y una parte de los insolubles; el resto de los últimos ha quedado en el refrigerante.

Para obtener los primeros absolutamente separados de los se-

gundos, se deja en reposo el matraz durante veinticuatro horas y se filtra por un filtro mojado; el filtrado se recoge en un vaso de 750 c. c. y se lava aún el matraz con 5 c. c. de agua que se echan sobre el filtro. El reposo indicado es indispensable, pues si no los ácidos insolubles muy divididos que hay en suspensión podrían atravesar el filtro. El filtrado debe ser perfectamente límpido.

Determinación de los ácidos volátiles solubles.

Al filtrado anterior, se añaden 6 gotas de solución de fenolftaleína al 1 por 100 y se hace una determinación volumétrica con agua de cal, vertiendo de un golpe 100 c. c. y continuando hasta que la tinta rosa del indicador persista algunos segundos, se expresa la acidez en ácido butírico.

Determinación de los ácidos volátiles insolubles.

Estos se encuentran en tres sitios: en el refrigerante, en el filtro y en las paredes del matraz aforado de 200 c. c., siendo preciso reunirlos. Para esto, se coloca el matraz citado bajo el embudo que contiene el filtro y se lava éste cuatro veces con 5 c. c. de alcohol cada vez, el cual se añade gota á gota con una pipeta para que moje el filtro por todos sitios y disuelva la totalidad de ácidos insolubles que sobre él había.

Por otra parte, se tapa el extremo inferior del refrigerante con un tapón de vidrio y un trozo de tubo de caucho, y por el otro extremo se vierten en él 20 c. c. de alcohol de 95° bien neutro; se mantiene allí algunos minutos y se hace caer después en el matraz; se lava aún otra vez el tubo con 5 ó 6 c. c. del mismo alcohol.

Reunidos ya todos estos ácidos en el matraz, se procede á su valoración como en el caso de los solubles.

No se debe, para simplificar la operación, evitar el lavado del filtro, echándolo íntegro en el matraz con el alcohol sufi-

ciente, pues entonces el viraje de la volumetría con agua de cal, no aparece de un modo claro.

Por este procedimiento practicado con multitud de muestras de manteca pura, han deducido los autores los siguientes valores:

| VALORES | Ác. vol. insolubles × 100 | Relación $\frac{\text{Ac. vol. insolubles}}{\text{Ac. vol. solubles}} \times 100$ |
|---------------|---------------------------------|--|
| Medio | 0,652 | 12,04 |
| Mínimo, | 0,50 | 9,1 |
| Máximo..... | 0,87 | 15,6 |

y haciendo idéntico estudio con mantecas de coco de distintas procedencias, han deducido, que los ácidos volátiles solubles en el agua son en esta substancia la cuarta parte de los encontrados en la manteca pura, mientras que los ácidos volátiles insolubles están en proporción cuatro ó cinco veces mayor que en la última. La relación de ambos ácidos que, en la manteca pura es, como se ha dicho, de 12,04 como valor medio, en el aceite de coco es de 280, ó sea 23 veces mayor.

Del estudio de mezclas conocidas han deducido que si la cifra de los ácidos insolubles volátiles se aproxima á 1 por 100 y la relación de ambos ácidos se acerca á 20, puede afirmarse la existencia de la manteca de coco, por lo menos en un 10 por 100. Si la cifra primera está comprendida entre 1,1 y 1,2 por 100, y la relación de ácidos pasa de 22, puede afirmarse la existencia, por lo menos, de un 15 por 100 de aceite de coco. Si estas cifras están comprendidas entre 1,3-1,4 por 100 y 25-29 por 100, respectivamente, el fraude es lo menos de 20 por 100 y así sucesivamente.

Conviene advertir que estas cifras suponen el método rigurosamente seguido: si en él se hace modificaciones, las cifras serán distintas aunque guarden su valor relativo. Asimismo los aparatos empleados deben ser siempre los mismos, pues las cantidades absolutas y proporciones relativas de los ácidos solubles é insolubles que pasan en la destilación, varían con la forma y di-

mensionen de los matraces refrigerantes, etc. En todo caso, con-
vendrá, cuando se empiece á usar un material determinado, que
después ha de servir siempre para este análisis, practicar ensa-
yos con muestras puras de toda confianza con el objeto de fijar
bien los números que sirven de base al procedimiento.

Terminado un análisis, según los métodos que acabamos de
describir, se hace su resumen en impresos redactados como los
modelos núms. 10 y 11:

Boletín de análisis.

Modelo núm. 10.

Naturaleza del producto

Denominación

Número de entrada

Fecha del análisis

| Aceites y grasas. | |
|--|--------------------------------|
| Densidad | Aceite de linaza |
| Agua por 100 | » de adormideras |
| Índice de iodo | Punto de solidificación |
| Desviación del olcorefractómetro | Índice de saponificación |
| » del refractómetro | |
| Aceite de cacahuet | |
| » de sésamo | |
| » de algodón | |

Conclusiones del químico-jefe.

Boletín de análisis.

Modelo núm. 11.

Naturaleza del producto
 Denominación
 Número de entrada
 Fecha del análisis

| Mantecas. | |
|------------------------------------|---|
| Agua | |
| Cenizas | |
| Cl. Na por 100 | |
| Método á la glicerina.. | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Acidos volátiles solubles en KOH} \frac{N}{10} \\ \text{Idem id. insolubles en KOH} \frac{N}{10} \end{array} \right.$ |
| Acidos totales solubles en KOH | $\frac{N}{10}$ |
| Indice de Crismer | |
| Indice de saponificación | |
| Método de Muntz y Coudon ... | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Acidos volátiles solubles por 100} \\ \text{Idem id. insolubles por 100} \\ \text{Relación} \frac{\text{ácidos insolubles}}{\text{ácidos solubles}} \times 100 \end{array} \right.$ |
| Desviación del refractómetro á 45° | |
| Antisépticos | |
| | |
| | |

Conclusiones del químico-jefe.

Datos reservados del Laboratorio para la interpretación de los resultados del análisis de las materias grasas.

Manteca de vaca.

| CONSTANTES DE LA MANTECA PURA | Oleo- margarina. | Manteca de coco. | Manteca de cerdo. | Sebos. | Aceites vegetales. |
|---|---------------------|---------------------|----------------------|------------|-----------------------|
| Índice de Crismer (alcohol D = 0,7967)..... | 78 proxte | 27 proxte | 78 | 78 proxte. | 70 á 86 |
| Ácidos volátiles. . . | solubles (1)..... | 7 á 8 | 0 á 1 | 1,1 | 0,5 á 1,5 |
| | insolubles (2)..... | 14 proxte | 0,4 | 0,3 á 0,4 | 0,4 á 0,5 |
| Índice de saponificación (3)..... | 195 á 197 | 246 á 265 | 195 á 198 | 196 á 199 | 190 á 195 |
| Ácidos solubles totales (4)..... | 0,9 á 1,5 | 4,5 proxte | 1,5 proxte | 0,5 | 0,9 á 1,5 |

(1) Los números que aquí damos para los ácidos volátiles solubles en agua, corresponden al índice de Reichert; son superiores en 1/10 al índice de Lefman-Beam, el cual representa en c. c. de sosa N/10, la acidez de los 110 c. c. de ácidos volátiles solubles obtenidos por el método á la glicerina.

(2) Los ácidos volátiles insolubles están expresados en índice de Reichert y se miden por el volumen de álcali N/10, necesario para saturar los ácidos volátiles insolubles en el agua, por destilación de 110 c. c. en el método de la glicerina.

(3) El índice de saponificación se expresa en miligramos de KOH por gramos de manteca. Los aceites de colza y navina tienen un índice de saponificación que varía de 175 á 180.

(4) Los ácidos solubles totales se miden por el volumen de álcali N/10 necesario para la saturación de los ácidos procedentes de 5 g. de manteca.

Interpretación de los resultados analíticos.

I. La presencia de oleomargarina, de manteca de puerco y eventualmente de sebo, produce:

- a) La elevación del índice de Crismer.
- b) La disminución del índice de saponificación y de los ácidos volátiles é insolubles.
- c) La disminución de los ácidos solubles totales.

No es preciso averiguar cuál de estas impurezas es la que contiene, pues la manteca debe ser vendida sin mezcla.

II. La presencia de la manteca de coco produce:

- a) El descenso del índice de Crismer.
- b) El aumento del índice de saponificación y de los ácidos volátiles insolubles.
- c) La disminución de los ácidos volátiles solubles y de los ácidos totales.

Si el análisis indica, por lo tanto, un índice de Crismer elevado y una pequeña cantidad de ácidos volátiles solubles, queda demostrada la presencia de la oleomargarina.

Un índice de Crismer pequeño, correspondiente á pocos ácidos volátiles solubles, indica la presencia de la manteca de coco. En caso de duda, la determinación de los ácidos volátiles insolubles, la resolverá.

El índice de Crismer y los ácidos volátiles solubles pueden ser normales en ciertas mezclas que contengan á la vez, en proporción determinada, manteca de coco, oleomargarina, etc. En este caso es preciso determinar los ácidos totales.

Evaluación aproximada de grasas extrañas:

1.º Los ácidos volátiles solubles son inferiores al minimum; se calcula por la fórmula siguiente:

Oleomargarina por 100 (valor aproximado) = $(28-R) \times 4,08$,
donde R representa los ácidos solubles expresados en índice Reichert.

Esta fórmula se basa en admitir que la oleomargarina produ-

ce 3,5 de ácidos volátiles solubles expresados en índice de Reichert y la manteca de vaca 28.

2.º Los ácidos volátiles insolubles, son superiores al máximo; se aplica entonces la fórmula siguiente:

Manteca de coco por 100 (valor aproximado) = $(V-2,25) \times 8,5$
donde V representa los ácidos insolubles.

En esta fórmula se admite que la manteca de coco da 14 por 100 de ácidos insolubles y la manteca de vaca 2,25.

3.º Los ácidos solubles totales son inferiores al mínimo. Llamando S á estos ácidos se tiene:

Grasa extraña (indeterminada) por 100 = $(24-S) \times 4,75$ (valor indeterminado).

Esta fórmula se ha establecido admitiendo que la mezcla de manteca de coco y de margarina añadida fraudulentamente da 2,9 de ácidos solubles totales, lo cual tiene lugar cuando se trata de una mezcla á partes iguales de oleomargarina, conteniendo 1,2 de ácidos solubles totales y de manteca de coco.

Los números calculados con estas fórmulas no pueden ser más que aproximados porque los coeficientes no son idénticos para todas las substancias extrañas de un mismo grupo, y aun porque las constantes de la manteca pura presentan alguna variabilidad. Cuando la margarina existe á la vez que la manteca de coco, la proporción de ésta es superior á la que da la evaluación por medio de la segunda fórmula anterior, debido á que la oleomargarina disminuye la proporción de los ácidos insolubles; es decir, que actúa en sentido inverso á la otra.

Humedad.—La humedad de las mantecas bien preparadas es de 13 á 14 por 100. Toda humedad superior á 16 por 100 debe ser considerada como sospechosa. Sin embargo, durante el período estival es preciso tener una tolerancia de 2 por 100 por exceso en la cifra precedente.

Antisépticos.—Las mantecas que contienen un antiséptico deben ser consideradas como falsificadas por adición de un producto tóxico (fluoruros, ácido bórico, etc.)

ACEITE DE OLIVA (1)

Caracteres del aceite de oliva puro.

Reactivo Bellier: mezcla gris ó apenas violácea; ácido amarillo ó anaranjado que se oscurece.

Ensayo con el ácido nítrico: el aceite enverdece ó se decolora y se oscurece en seguida; ácido incoloro.

Reactivo Villawechia y Fabris: no da coloración roja ni rosada franca.

Reactivo Halphen: no da coloración roja.

Reactivo Blarez: ausencia de cristalización.

Densidad: 0,915 á 0,919.

Índice de iodo: 79,3 á 89,5,

Índice de saponificación: 190 á 196; valor medio, 195.

Ácido araquídico: de 0 á 0,07 por 100.

Desviación al oleorefractómetro: de 0 á 2.

Caracteres de los diferentes aceites de semillas.

| NATURALEZA DEL ACEITE | Densidad. | Índice de iodo. | Índice de saponificación. | Desviación del oleo- refractómetro. |
|--------------------------|-------------|--------------------|---------------------------------|---|
| Lino..... | 0,930-0,935 | 156-190 | 189 á 196 | +48 á +53 |
| Nuez..... | 0,925-0,927 | 145 | | +35 á +36 |
| Adormidera.. | 0,924-0,927 | 133-136 | | +29 á +29,5 |
| Maíz..... | 0,9216 | 119-122 | | +23 |
| Algodón..... | 0,921-0,926 | 105-109 | 175 á 180 | +20 |
| Sésamo..... | 0,921-0,924 | 104-106 | | +17 á +18 |
| Albaricoque.. | 0,9185 | 100 | | " |
| Cacahuet.... | 0,916-0,920 | 97-103 | 175 á 180 | +3,5 á +6,5 |
| Mostaza..... | 0,914-0,919 | 96 | | +19 |
| Navina..... | 0,914-0,917 | 98-103 | | +18 |
| Colza..... | 0,914-0,917 | 99-105 | | +17 á +18,5 |

(1) Estos datos sólo se refieren á los aceites que no son rancios ni antiguos; bajo la influencia del tiempo, del aire y la luz, los ácidos se modifican y se hacen más densos, más activos sobre los rayos luminosos y absorben menos iodo.

Evaluación aproximada de las cantidades de aceites extraños.

Los aceites de sésamo y algodón pueden ser evaluados aproximadamente comparando la intensidad de sus reacciones coloreadas con mezclas, tipos que contengan cantidades variables de aceites de algodón y sésamo. Esta primera apreciación será comprobada calculando la desviación teórica que una tal mezcla produciría en los refractómetros y comparándola con la cifra experimental.

Con el aceite de cacahuet las diferencias son muy pequeñas y es preciso comparar los volúmenes de araquidato potásico formados con los producidos por tipos de riqueza conocida en aceite de cacahuet, y preparados á la vez y en las mismas condiciones que el ensayo de producto sospechoso.

Cuando la substancia adulterante es única, su proporción puede ser evaluada teniendo en cuenta únicamente su índice de iodo ó su desviación refractométrica. Si denominamos:

- A. El índice del aceite extraño, cuya existencia se ha comprobado.
- B. El índice de iodo de la mezcla analizada.
- C. El índice medio del aceite de oliva puro, se tiene:

$$\varphi = 100 \frac{B - C}{A - C}$$

Llamando además:

- D á la desviación del aceite extraño.
- D_1 á la desviación de la mezcla analizada.
- + D_2 á la desviación del aceite puro, se tendrá:

$$\varphi = 100 \frac{D_1 - D_2}{D - D_2}$$

En el caso en que haya de determinarse el aceite de cacahuet, se calculará la riqueza del problema en esta substancia, recor-

dando que 0,048 por 100 de ácidos insolubles en alcohol de 90°, determinados por el método de las sales de plomo, representan próximamente 1 por 100 de aceite de cacahuet.

ACEITE DE NUEZ (1)

Caracteres de este aceite puro.

Reactivo Bellier: mezcla violeta oscuro; ácido desprovisto de coloración amarilla.

Reactivo Villawechia y Fabris: ausencia de coloración roja.

Reactivo Halpen: ídem.

Ensayo Blarez: ausencia de cristales de araquidato.

Densidad: 0,925 á 0,927.

Índice de iodo: 143 á 152 (índice normal: 145-146).

Desviación del oleorefractómetro: 35 á 36.

Interpretación de los resultados analíticos.

Se avalúan los aceites de sésamo y algodón por colorimetría y el de cacahuet por la importancia del precipitado de araquidato potásico.

Cuando estos aceites existan sin mezcla de aceites secantes, la variación del índice de iodo ó la desviación en el refractómetro servirá también para establecer su proporción, operando como ya se ha indicado anteriormente.

En presencia de aceites secantes, como el de lino, no es siempre cómodo fijar, ni aun aproximadamente, la proporción; y frecuentemente la presencia de una mezcla conveniente de aceites secantes que contengan aceite de adormideras no modifica los caracteres físicos y químicos del aceite de nuez. En este caso el analista, habiendo comprobado por una parte el aceite de linaza,

(1) La llamada de la pág. 447 es aplicable también aquí.

y por otra los caracteres normales de la mezcla correspondiente al aceite de nuez puro, debe limitarse á deducir la siguiente conclusión: «Adicionado de una mezcla de aceites secantes extraños».

MANTECA DE CERDO (1)

Caracteres de este producto puro, y de las grasas y aceites empleados para su falsificación.

Manteca de cerdo pura.

| | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|---------|
| Indice de iodo... | { de la grasa..... | 53 á 59 |
| | { de los ácidos flúidos | 94 á 97 |
| Desviación del oleorefractómetro..... | | 12,5 |

| DESIGNACIÓN | Grasa de cerdo | ACEITES | | | Sebo de buey, ternera y cordero. | Man- teca de coco. |
|---|-------------------|------------------|-------------|---------------|---|-----------------------------|
| | | de algo- dón. | de sésamo. | de cacahuet. | | |
| Indice de de la gra- sa..... de los áci- do..... dos flúí- dos. ... | 50 á 69 | 105 á 109 | 104 á 106 | 97 á 103 | 32 á 47 | 8 á 9 |
| | 92 á 107 | 147 | 134 | 128 | 92 á 92,7 | |
| Desviación del oleo- refractómetro..... | | + 20 | + 17 á + 18 | + 3,5 á + 6,3 | - 10 á - 20 | - 54 |

Solamente por colorimetría es posible adquirir una vaga noción de la importancia del fraude. En la doble adición de aceite y grasas extrañas, sólo algunos aceites pueden ser groseramente evaluados; los demás y las grasas, escapan á la aproximación.

Cuando la coloración roja característica del aceite de algodón es menos intensa que la producida por una mezcla que contenga un 2 por 100 de este aceite, no podrá asegurarse su presencia,

(1) Véase la llamada de la pág. 447.

sino cuando los demás caracteres confirmen la anomalía de la substancia.

Se podrá, pues, con frecuencia indicar un minimum de productos extraños, pero en muy pocos casos será posible tener idea casi exacta del fraude. En general, sólo se podrá afirmar que una tal manteca de cerdo encerrando una materia grasa extraña, contiene principalmente aceite de....., y en esta forma se redactarán las conclusiones.

MANTECA DE CACAO

Constantes de este producto:

Índice de saponificación: 187 á 193.

Índice de iodo: 33 á 39.

Desviación al oleorefractómetro: — 18 á — 19.

Los sustitutos de esta manteca son casi siempre á base de grasas vegetales como el coco y materias destinadas á elevar su punto de fusión como ceras, parafinas y ozokeritas; las constantes de los más importantes de estas substancias son las siguientes:

| | Índice de saponificación. | Índice de iodo. | Desviación del oleorefractómetro. |
|----------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| Manteca de coco | 258 | 8,8 | — 54 |
| Cera de abejas | 100 | 7,0 | > |
| Cera del Japón..... | 220 | 6 | > |
| Ceras vegetales | 219 | 7,0 | > |
| Aceite de palma | 201 | 52 | — 49 |
| Ozokerita | 0 | 1 á 3 | > |
| Parafina. | 0 | 1 á 3 | > |
| Estearina de algodón | 194,6 | 92 | + 25 |

No teniendo las grasas más que muy pocas reacciones características, el analista no puede, en general, deducir más que una de estas dos cosas:

Junta para ampl. estudios é invest. cient.— Anales, II, 1910.

Manteca de cacao pura ó manteca de cacao adicionada de una grasa extraña. La manteca de coco aumenta los ácidos volátiles, el índice de saponificación, y hace descender el índice de iodo. La oleomargarina y los aceites vegetales aumentan el último, y apenas actúan sobre el índice de saponificación. Todos estos productos modifican la desviación óptica.

Transformación de las indicaciones del oleorefractómetro en índices de refracción.

MM. Lebrasseur, Grassot y Fery, han establecido que se puede pasar de las indicaciones del refractómetro Fery (de calefacción variable y lectura directa), ó sea del índice de refracción verdadero, á las indicaciones del oleorefractómetro y viceversa, por medio de una ecuación cuya resolución conduce á los números siguientes:

| LECTURAS HECHAS A + 22° (CUERPOS GRASOS LÍQUIDOS) | | LECTURAS HECHAS A + 45° (CUERPOS GRASOS PASTOSOS) | |
|--|-----------------------|--|-----------------------|
| Desviación del oleorefractómetro. | Índice de refracción. | Desviación del oleorefractómetro. | Índice de refracción. |
| - 20 | 1.4625 | - 40 | 1.4494 |
| - 10 | 1.4650 | - 30 | 1.4519 |
| 0 | 1.4675 | - 20 | 1.4544 |
| + 10 | 1.4700 | - 10 | 1.4569 |
| + 20 | 1.4725 | 0 | 1.4594 |
| + 30 | 1.4750 | + 10 | 1.4619 |
| + 40 | 1.4775 | + 20 | 1.4644 |
| + 50 | 1.4800 | + 30 | 1.4669 |
| + 60 | 1.4825 | + 40 | 1.4694 |
| + 70 | 1.4850 | | |
| + 80 | 1.4875 | | |

NOTA. Para los números intermedios es suficiente para calcularlos acordarse de que todo crecimiento positivo de 1° del oleorefractómetro, corresponde á un aumento de 0.00025 del índice de refracción.

Ejemplo: una desviación de 36° en el oleorefractómetro á 22° corresponde á 1,4750 (índice equivalente á una desviación de 30°)
 $+ 0,00025 \times 6 = 1,4765$.

De la misma manera, una desviación de -37 á 45° corresponde á un índice de $1,4494 + 3 \times 0,00025 = 1,45015$, toda vez que $-37^{\circ} = -40 + 3$.

HARINAS, PAN, PASTELERÍA, PASTAS ALIMENTICIAS, MOYUELOS Y RALLADURAS

Las definiciones principales, referentes á estas substancias, acordadas en el Congreso de París, son las siguientes:

Harinas y sémolas.

La denominación de *harina* sin calificativo alguno, designa exclusivamente el producto que resulta de moler la almendra de la semilla de trigo, limpio é industrialmente puro.

El producto de la molienda de otras semillas de cereales ó leguminosas limpias é industrialmente puras, será designada con la palabra *harina*, seguida del calificativo que indique las especies vegetales que entran en su composición, ya aisladas, ya mezcladas.

Debe ser considerada como pura una harina que contenga accidentalmente:

a) Una porción muy pequeña de otras harinas procedentes de semillas que puedan crecer con el trigo.

Respecto al centeno, puede admitirse una cantidad algo mayor si se trata de regiones donde su separación del trigo sea difícil. La proporción no puede ser fijada *a priori*; varía con los países y los años.

b) Una pequeña cantidad de arena fina procedente de fragmentos pétreos, no eliminados en la limpieza del grano y que suele estar comprendida entre 15 y 300 gramos por quintal.

Las *sémolas* se obtienen por los mismos procedimientos que las harinas, y sólo difieren de ellas por el tamaño de los granos.

La palabra *sémola*, sin calificativo alguno, se aplica exclusivamente á la sémola de trigo.

Se admite como operación regular, adicionar á la harina de trigo un 4 por 100 como máximo de harina de habas.

Pan.

La palabra *pan*, sin calificativo alguno, queda reservada exclusivamente para el producto de la cocción de una pasta hecha con una mezcla de harina de trigo, levadura de una pasta anterior ó alcohólica de cerveza, agua potable y sal.

Si el pan está fabricado con otra harina que la de trigo ó con una mezcla de otras harinas, debe llevar el nombre de la ó las que entren en su composición.

El pan obtenido por una mezcla de harinas de trigo y centeno, llevará el nombre de *pan de morcajo* ó *pan terciado*.

Las partes constituyentes del pan son las mismas que las de la harina, sin más diferencia que, mientras algunas no han sufrido alteración, otras han experimentado modificaciones variables y hasta profundas.

Es considerado como puro un pan ó harina que contenga accidentalmente algunos miligramos de cobre por kilogramo.

No debe ser denominado *pan de gluten* más que el que contenga un máximo de 25 por 100 de materias azucaradas ó sacarificables y un mínimo de 60 por 100 de gluten con relación al pan seco.

Pastas alimenticias.

Reciben este nombre, sin más calificativo, las pastas no fermentadas, obtenidas por amasado de sémolas ó harinas de trigo con agua sin adición de ningún colorante.

Las obtenidas con otras harinas ó sémolas, deben llevar la indicación correspondiente.

Harinas.

Análisis.—Los fraudes en la calidad de las harinas se cometen, generalmente, de tres maneras distintas:

1.º Entregando al comprador una harina inferior por una superior.

2.º Entregando una harina alterada ó en vías de alteración, mezclada con otra de buena calidad.

3.º Por adición de harinas extrañas á la de trigo, como las de arroz, centeno y maíz.

Los fraudes que consisten en la adición de serrín, yeso, cal, arena, etc., no se encuentran de ordinario en las harinas de tahona, pero sí en las utilizadas para alimento del ganado y en las destinadas á usos industriales.

En el primer caso, que será poco frecuente, á causa de la facilidad con que el comprador puede darse cuenta, *de visu*, de la calidad de la harina, así como en el segundo, el perito recurrirá al análisis químico.

En el tercer caso, el análisis microscópico será suficiente.

Humedad.—Se opera sobre 5 gramos de harina, que se colocan en un vaso de desecación de vidrio de Bohemia, de 60 milímetros de diámetro y tarado de antemano.

Se coloca en la estufa á 100-105º durante ocho horas. Se deja enfriar bajo un exicator y se pesa.

Gluten.—Esta dosificación tiene dos fases distintas: la confección de la masa y la extracción del gluten.

Se pesan 33 ó 34 gramos de harina y se mezclan con unos 17 centímetros cúbicos de agua en un mortero de porcelana esmaltada de 10 á 11 centímetros de diámetro. Se ayuda la mezcla por medio de una espátula de hueso de 21 centímetros de larga, y en el momento oportuno se amasa con las manos hasta obtener una pasta homogénea blanda, que se estire bien y no se adhiera á los dedos.

Obtenido este resultado, se pone la masa bajo el grifo de una fuente, cuya agua se mantenga á una temperatura de 15 á 16º.

Debajo del grifo se coloca también un tamiz de seda núm. 60, de unos 25 centímetros de diámetro, que descansa sobre un tazón de loza esmaltada.

El agua utilizada en esta operación no debe ser cualquiera, sino que deberá contener aproximadamente 100 miligramos de cal total por litro, de los cuales 8 ó 9 décimas deben encontrarse al estado de bicarbonato. Para preparar un agua conveniente se toma un decigramo de cal viva procedente de la calcinación del mármol, se apaga con algunas gotas de agua y se porfiriza; se vierte la cal y el agua en un vaso graduado y se completa un litro con agua destilada.

Se hace pasar después por el líquido una ligera corriente de CO_2 hasta disolución completa.

Se malaxa la pasta antes obtenida, bajo el agua, cuya salida debe estar regulada, de manera que casi puedan contarse las gotas.

El desagüe debe ser sostenido de este modo hasta el fin de la segunda fase de la dosificación, es decir, hasta el momento en que la casi totalidad del almidón ha sido eliminada, y el gluten ha adquirido cohesión bastante para soldarse fácilmente.

Se acentúa entonces la salida del agua, de manera que se forme un chorro muy fino; se remueve el gluten entre los dedos, hasta que el agua que escurre no tenga aspecto lechoso, sino que solamente aparezca turbia. Esta operación no exige más de 700 centímetros cúbicos de agua.

Como hay que evitar que el lavado del gluten se prolongue para que se disuelva lo menos posible, eliminando la totalidad del almidón, es necesario observar el tiempo que se emplea en la ejecución de la separación, cosa que la práctica enseña. Se cuenta como máximo diez ó once minutos para la extracción del gluten y dos ó tres para el lavado.

Un operador experto consigue el mismo resultado en menos tiempo, puesto que no excede de diez á once minutos el empleado en todas las fases de la dosificación.

El gluten de una buena harina, así obtenido, es blanco, ligera-

mente amarillento, de aspecto nacarado, elástico, y se estira perfectamente.

El exceso de agua se elimina, comprimiendo el gluten, una ó dos veces entre las palmas de las manos.

El gluten así escurrido, se coloca sobre una placa delgada de níquel tarada de 7×7 centímetros, de la cual un lado está doblado en ángulo recto, y se lleva á la balanza.

El peso que resulta, multiplicado por 3, da la cantidad de *gluten húmedo* o/o de harina. Es indispensable observar bien la marcha descrita si se han de obtener cifras exactas y comparables entre sí.

Ahora bien, como resultados constantes sólo pueden obtenerse con el gluten seco, es preciso operar para conseguirlo, del modo siguiente:

La placa de níquel antes aludida (que suele impregnarse de vaselina), y sobre la que se puso el gluten, se coloca en el piso inferior de una estufa de aceite regulada á 105° C.

Bajo la acción de una temperatura sensiblemente un poco más alta, el gluten se apelmaza, tanto, que al cabo de veinte á veinticinco minutos, es necesario cortarlo con un escalpelo, para facilitar la desecación.

Para esto se dan sobre la superficie del gluten cinco ó seis cortes, evitando el separar completamente los pedazos, y se apartan unos de otros por una presión entre los dedos, evitando así que se vuelvan á pegar.

La placa con el gluten se coloca entonces en el piso de la estufa, que está á 105° y se abandona hasta peso constante. Son precisas unas doce horas, como máximo, para que el agua se evapore totalmente.

Materias grasas.—Su dosificación se hace operando con 5 gramos de harina, pesadas sobre una laminita metálica. Se tiene preparado un tubo de vidrio de 27 centímetros de largo y de 19 milímetros aproximadamente de diámetro exterior. Una de las extremidades del tubo se afila de manera que no mida en la parte extrema más que 6 milímetros de diámetro. El otro extre-

mo es ancho para facilitar la introducción de la muestra que se va á ensayar.

Se coloca en el interior de esta punta afilada una bolita de algodón hidrófilo, que se comprime ligeramente con ayuda de una varilla de vidrio, y después se introducen los 5 gramos de harina, que se aglomeran con precaución, sosteniendo el tubo verticalmente, y dejándolo caer por su propio peso, varias veces, desde una altura de 1 á 2 centímetros.

Se coloca el tubo verticalmente en un soporte. Debajo de la parte afilada se pone un vaso de pesar extractos de 60 milímetros, y por la parte superior del tubo se vierte éter de 66°, hasta llenarlo completamente.

Una vez bien mojada la harina, caen las primeras gotas en el vaso, y entonces se tapaná el tubo, regulando su salida de modo que vierta una gota cada diez segundos próximamente.

Cuando todo el éter ha pasado á través de la harina, se lava con éter la parte afilada del tubo que retiene siempre un poco de materia grasa, y se recoge este éter en el vaso. El contenido de éste se evapora, sometiéndole á la temperatura de 100° durante una hora en la estufa.

Acidez.—Se toma un frasco de tapón esmerilado, de 10 centímetros de alto, y de unos 80 c. c. próximamente, en el cual se colocan 5 gramos de harina: se recubre ésta con 20 c. c. de alcohol de 90-95°; el frasco se tapa después de haber untado ligeramente la boca con vaselina, y se agita varias veces durante el día. Se deja reposar durante la noche.

Del alcohol que sobrenada, se toman 10 c. c. que corresponden á 2 gramos de harina, y se mide su acidez por medio de una solución alcohólica de potasa $\frac{N}{50}$, sirviéndose de la tintura de cúrcuma como indicador.

El líquido alcalino se coloca verticalmente en una bureta tan estrecha, que las décimas de centímetro cúbico, estén lo bastante espaciadas para que sea posible evaluar la media décima. El líquido se vierte gota á gota en el alcohol, coloreado de

amarillo, con cuatro gotas de cúrcuma, hasta obtener el tinte gamuza persistente. Se tendrá cuidado de valorar la acidez del alcohol, que será restada del número de centímetros cúbicos encontrados.

Cenizas.—La incineración de 5 gramos de harina se hace en una cápsula de platino, á una temperatura lo más baja posible, rojo oscuro, todo lo más.

Después de la marcha del agua y la combustión de la materia orgánica, se forma una masa carbonosa muy dura, que hay que dejar en ese estado durante una hora próximamente. Al cabo de este tiempo, este carbón se hace quebradizo y fácil de aplastar con el hilo de platino, lo que se hace de tiempo en tiempo, hasta desaparición completa de puntos negros.

La temperatura puede elevarse entonces sin inconveniente durante algunos instantes. Las cenizas pueden ser blancas ó grises, según el tanto por ciento de cernido. (V. más adelante.)

Análisis microscópico.—Este análisis no se debe hacer nunca directamente sobre la harina, pero sí sobre la parte amilácea de la harina que se escapa durante la separación del gluten, y que se recoge en el tazón puesto debajo del tamiz.

Cuando la dosificación del gluten se ha terminado, ó después del amasado bajo el agua, si se trata exclusivamente de un análisis microscópico, se toma el tazón con la mano, se pone en suspensión en el agua todo el almidón que se ha depositado en el fondo de la vasija adhiriéndose á él fuertemente; se añade aproximadamente 1 c. c. de formol, para evitar las fermentaciones y se vierte todo rápidamente, limpiando el tazón, en una copa de 750 c. c., dejándolo en reposo durante diez ó doce horas.

Al cabo de este tiempo, la separación del almidón ó de los almidones se ha hecho por orden de densidades.

Examinando el depósito amiláceo, se comprueba que se han formado tres capas distintas.

La primera, blanca grisácea, sin cohesión, comprende los glóbulos de almidón más pequeños y más ligeros, mezclados con restos celulósicos de muy pequeño tamaño.

La segunda, de un gris sucio, contiene los glóbulos de tamaño mediano y restos celulósicos mayores.

En fin, la tercera, muy blanca, muy resistente, no contiene más que granos gruesos de almidón y grumos gruesos.

Se inclina el vaso, se elimina el agua que sobrenada y luego se acentúa la inclinación con todo cuidado de modo que se decanten sucesivamente las tres capas que se examinan, haciendo con cada una de ellas cierto número de preparaciones microscópicas.

Para ello se toma con una varilla de vidrio un poco de almidón de cada capa y se examina con un aumento de 150-175 diámetros; si hay vacilación en la determinación de tal ó cual almidón, se hace la observación con aumentos de 350 y hasta de 700 diámetros.

Todos los almidones, hasta los más pequeños, son fáciles de caracterizar, con un poco de costumbre, empleando 350 diámetros como máximum.

Investigación del arroz y del maíz.—Las harinas adulteradas por adición de arroz, no contienen frecuentemente más que una débil proporción de este almidón; por lo cual el examen microscópico ordinario puede dar resultados inciertos. En este caso, se empleará el siguiente procedimiento, que permite caracterizar el arroz con certeza (procedimiento Bellier.)

Se deposita sobre un porta-objetos una gota de agua amilácea procedente de la extracción del gluten (después de agitar ésta fuertemente para volver á poner el depósito en suspensión) y se deja secar la preparación en contacto del aire. Se le añade entonces una gruesa gota de la solución alcalina siguiente:

| | |
|-------------------------------|-----------|
| Potasa pura en cilindros..... | 5 gramos. |
| Glicerina pura.. | 15 * |
| Agua destilada..... | 85 * |

Se coloca un cubre-objetos y se procede al examen microscópico. Los granos de almidón de trigo no tardan en hincharse, y por consecuencia de su transparencia se hacen invisibles des-

pués de algunas horas. Los granos de almidón de arroz aparecen entonces solos en la preparación con su forma poliédrica característica, la cual es tanto más clara, cuanto que los granos han aumentado ligeramente de volumen.

Algunos granos muy finos de almidón de trigo resisten á veces á este tratamiento, pero como su forma no es poliédrica, no se les puede confundir con los precedentes.

La acción del reactivo se acelera por una ligera elevación de temperatura.

El mismo modo operatorio se emplea ventajosamente para el examen microscópico de las diversas capas del depósito formado por el reposo de las aguas amiláceas. Puede ser igualmente empleado para el examen directo de la harina, pero los resultados son mucho menos claros.

El almidón de maíz se investiga como el de arroz.

Bajo la influencia del líquido alcalino los grumos de arroz ó de maíz, que se separan recibiendo en el tamiz núm. 240, las aguas del lavado del gluten, se disgregan muy rápidamente, pero los gránulos aislados conservan su forma y sus caracteres.

La solución alcalina contiene aproximadamente 4,5 por 100 de KOH. Debe ser conservada en frascos bien tapados.

El centeno se conoce por sus granos provistos de un apéndice ó hilo estrellado, en proporción que no excede de 8 á 10 por 100, y además en ciertos glóbulos más voluminosos y más transparentes que los del almidón de trigo candeal. El aspecto de la masa durante la malaxación en el caso de la presencia del centeno, así como el análisis químico, confirman el examen microscópico.

Será indispensable ejercitarse en el examen de los principales almidones que prepara uno mismo en el laboratorio con semillas puras.

Investigación de las materias minerales: talco, etc.—En un tubo de ensayo de 20 centímetros de longitud y 2 centímetros de diámetro, se introducen 4 gramos de harina y 20 c. c. de tetracloruro de carburo, se agita fuertemente y se deja reposar. Los

más pequeños indicios de materias minerales, se precipitan mientras que la harina sobrenada.

Los polvos de gres, que provienen del uso de las muelas, forman un muy ligero depósito pardo formado por granitos móviles, mientras que las materias minerales añadidas fraudulentamente, dejan depósitos blancos ó grisáceos adherentes.

Si se comprueba la existencia de estos depósitos y no tuvieren más que 2 ó 3 milímetros de diámetro, se opera un tratamiento igual con 50 gramos de harina, que se agitan energicamente en un embudo de llave con 500 c. c. de tetracloruro de carbono. Maniobrando rápidamente la llave, se arrastra el sedimento que se recibe en una cápsula de platino. Se agita de nuevo, y después de hacer tres veces esta operación recogiendo cada vez el sedimento, se deja reposar hasta el día siguiente para recoger las últimas porciones de materias minerales.

El líquido contenido en la cápsula se evapora y el residuo se incinera para destruir las materias grasas arrastradas.

El peso del residuo representa, con una pérdida de una quinta parte aproximadamente, la materia mineral añadida á la harina.

Pan.

Es siempre preferible analizar, cuando sea posible, las harinas que han servido para hacer el pan; pero á veces es necesario el examen de éste. Si el trabajo de la panificación y la cocción modifican profundamente los granos de almidón de trigo, se encuentra siempre entre ellos, y sobre todo entre los medianos, cierta cantidad de glóbulos que están poco alterados y que han conservado su forma y sus caracteres primitivos.

Muchos granos de almidón de centeno hasta pueden ser distinguidos de los granos de almidón de trigo, por su dimensión y por la persistencia de su hilo estrellado. Si los granitos sencillos de arroz pueden apenas ser distinguidos de los pequeños granos de almidón de trigo, no sucede lo mismo con los granos compuestos cuya apariencia microscópica no está casi modificada.

En cuanto al almidón y á los grumos de maíz, conservan en el pan cocido, poco más ó menos, la misma apariencia que tenían antes de la cocción.

Para practicar el examen microscópico del pan, es suficiente si está tierno, hacer una bolita de unos 10 gramos de peso que se somete como una masa de harina á la acción de un chorro de agua. Si el pan está duro se pesan aproximadamente 10 gramos que se reblandecen en agua y que se frota entre los dedos sobre el tamiz núm. 240, hasta que el agua del lavado salga bien clara. Si el pan es puro no se debe encontrar en el depósito de las aguas amiláceas más que granos de almidón de trigo más ó menos deformados. Si el pan ha sido preparado con harinas de trigo candeal, adicionadas de harinas de arroz ó de maíz, se encontrarán también granos sencillos angulosos, de almidón de maíz ó los granos compuestos de almidón de arroz característicos del fraude. El residuo dejado en el tamiz por el pan puro, no debe contener más que montoncitos de gluten más ó menos oscurecidos por la cocción y restos celulósicos que provienen de los tegumentos del trigo; en el caso de que el pan haya sido preparado con harinas adulteradas por las de arroz ó de maíz, la mayor parte de los grumos se encontrarán sobre el tamiz.

Pastelería.

Los puntos que atraerán más especialmente la atención, son:
La naturaleza de la materia grasa empleada.

Las sustancias colorantes.

Los antisépticos añadidos algunas veces á las yemas de los huevos conservados.

(Ver los artículos especiales para la investigación de estas sustancias.)

Pastas alimenticias.

Deben ser hechas con trigo duro puro, *si la etiqueta lo especifica así*. No se debe encontrar en ellas, en ese caso, arroz ó maíz.

Para buscar las harinas extrañas, se trituran finamente las pastas; se hace una masa con agua y se opera, como se ha dicho, para la harina.

Se efectúa la decantación de los almidones y se examina con el microscopio, como ya se ha dicho.

En las pastas en que hayan sido empleados los huevos se podrá igualmente buscar el ácido bórico y los fluoruros.

Moyuelos.

Se comprobará por un examen microscópico, que el producto examinado no contiene otros elementos que los indicados en el nombre con el que es vendido, que no está enmohecido y que no está invadido por los arácnidos.

Se asegurará por el examen de las cenizas que no contiene substancias minerales añadidas.

Ralladuras.

Estos productos, no debiendo estar constituidos más que por pan pulverizado, pueden contener otras substancias, tales como el serrín, que se investigan por los métodos descritos para el análisis del pan.

Pan de especias.

Investigación de la sal de estaño.—El cloruro estannoso se emplea bastante á menudo en dosis que varían desde 3 hasta 5 gramos por kilogramo, para blanquear las pastas hechas con melazas y harinas de centeno, ó para decolorar las mismas melazas. Se investiga del modo siguiente:

100 gramos de pan de especias cortado en trozos, se secan y pulverizan. El polvo obtenido se mezcla con 3 ó 4 gramos de carbonato sódico puro, seco y calcinado. El carbón obtenido se tritura y trata por el agua regia, ligeramente nítrica. Se deseca la masa y se vuelve á tratar por el ácido clorhídrico y

agua hirviendo. El líquido separado por filtración, ligeramente ácido é hirviendo, se trata por una corriente prolongada de hidrógeno sulfurado. Se recoge el sulfuro formado y se le transforma en bi-óxido de estaño. El peso de bi-óxido (SnO^2) multiplicado por 1.5, da la proporción de cloruro estannoso (SnCl^2 , 2 aq.) existente en 100 gramos del producto.

Para las melazas, se puede destruir la materia orgánica por el método de Ogier (HCl gaseoso y ClO^3K .)

Datos reservados para la interpretación de los resultados.

HARINAS

Humedad.—Las harinas buenas, en años de circunstancias climatológicas normales, contienen en verano, de 12 á 14,5 por 100 de humedad; en invierno, de 14 á 16 por 100.

Muy excepcionalmente pueden llegar á 17 por 100; jamás pasan del 18 por 100.

Gluten seco.—La proporción de gluten en las harinas varía con los años, la naturaleza de los trigos, los procedimientos culturales y el *tanto por ciento de extracción* de las harinas.

Se entiende por *tanto por ciento de extracción*, la cantidad de harina producida por la molienda de 100 kilogramos de trigo, y se denomina *tanto por ciento de cernido* la cantidad de merma ó residuos obtenidos por el cernido de la harina anterior.

El porcentaje en gluten de las harinas de trigos tiernos oscila generalmente entre 6,5 y 9 por 100; las de trigos duros poseen de 9 á 15 por 100.

El gluten debe ser ligeramente amarillento nacarado y sumamente elástico.

Materias grasas.—Las harinas de buena calidad encierran de 0,80 á 1,10 por 100 de materias grasas; crece este tanto por ciento con el de extracción antes mencionado.

Acidez.—La acidez de las buenas harinas de panadería está comprendida generalmente entre 0,015 y 0,040 por 100; por

encima de 0,050 por 100 las harinas pueden ser rechazadas por los inconvenientes que presentan para la panificación. La acidez crece en el mismo sentido que las materias grasas.

Cenizas.—Las harinas destinadas á la panificación deben tener de 0,28 á 0,60 de cenizas. Crecen éstas como los anteriores datos y puede llegar á veces hasta cerca de 1,5 por 100.

Los trigos mal limpios antes de la molienda, producen harinas de cenizas elevadas.

Por encima de 1 por 100 es preciso proceder al análisis cualitativo de las cenizas, para investigar las substancias minerales fraudulentamente añadidas, teniendo siempre en cuenta que las cenizas de trigo son solubles en agua.

Caracteres de las harinas inferiores, alteradas ó falsificadas.—Las harinas inferiores, colas de moliendas, etc., encierran siempre más gluten, grasas, acidez y cenizas que las harinas blancas ó de primera.

El gluten es diferente que en éstas; es obscuro y con un olor característico, se suelta menos fácilmente y se pega á los dedos. Este defecto se acentúa tanto más cuanto peor es la harina; á veces, en harinas de tercera no se puede recoger por malaxación; sin embargo no se debe confundir estas harinas con las alteradas, aunque en algo se parecen.

En las últimas, el gluten presenta frecuentemente olor de enmohecido. La grasa disminuye y desciende hasta 0,40 por 100, y la acidez se eleva mucho hasta llegar á 0,080 por 100 y pasar á veces de 0,100 y 0,150 por 100.

Las propiedades organolépticas se modifican singularmente: las harinas viejas, blanquean y huelen á moho y á polvo; su sabor es rancio, acre y picante; amasándolas entre los dedos se escapan como si fuera arena.

Las harinas falsificadas con centeno dan una masa *jabonosa* en la malaxación; el gluten se reúne difícilmente si hay poca cantidad de centeno; es imposible de recoger si hubiera mucho.

La adición de harinas de arroz ó maíz en débil proporción, no modifica mucho la masa, pero si se llega á la proporción

fraudulenta máxima (que suele ser 8 á 10 por 100) y sobre todo si la harina de arroz no está bien cernida, se percibe en la malaxación bajo el agua, la sensación análoga á la que produciría la arena.

Una harina *industrialmente pura* puede contener: Una pequeña proporción (3 por 100 lo más) de harina de habas; una cantidad de centeno que no pasará de 4 á 5 por 100, pero *sólomente* si se trata de harinas de trigos extranjeros, de Indias y Turquía asiática sobre todo, que contienen siempre centeno imposible de eliminar, ni por los más perfectos aparatos de limpieza.

Se deducirá el fraude siempre que se pase de estos límites extremos.

Lo mismo se hará si se encuentra harina de arroz ó maíz, aunque sea en pequeña proporción.

La más elemental prudencia obliga á no concluir, la presencia del arroz ó maíz, más que cuando se encuentran sus *granos característicos* que no se deben confundir con trozos de gluten, que á veces contienen las harinas viejas; hay que advertir también que las harinas de trigo más puras, contienen siempre algunos granos poliédricos ó angulosos aislados.

Debe procederse por comparación, si no se tiene la costumbre suficiente por el ensayo microscópico.

PAN

En general, la miga de pan blanco superior, encierra lo más, 46 por 100 de agua; este límite extremo no puede ser rebasado; los panes que parecen más cocidos, son generalmente aquellos cuya miga contiene más agua.

Entre 44 y 46 por 100 se encuentra la humedad corriente de la miga: su valor medio, es, pues, 45 por 100.

Como ejemplo puede decirse, que el pan de los hospitales da 44 á 45 por 100, y el de los cuarteles, de 46 á 47 por 100 de humedad. (En Francia.)

CONFITURAS, JARABES, MIELES, LIMONADAS, AZÚCARES

Confituras y jarabes.

Investigación de la adición de glucosa.—Las confituras, jarabes, etc., si se venden con la etiqueta de *azúcar puro*, no deben contener como productos azucarados más que el azúcar de las frutas que han servido para prepararlos y la sacarosa que se ha añadido para asegurar su conservación.

Los azúcares de frutas están constituidos generalmente por una mezcla de sacarosa, azúcar invertido y algunas veces por un exceso de levulosa (manzanas, peras, etc.). La sacarosa que se ha añadido se vuelve á encontrar en las confituras y los jarabes, parte en estado primitivo, parte en estado de azúcar invertido procedente de la acción de los ácidos de la fruta.

El azúcar puede ser reemplazado en todo ó en parte, en las confituras y jarabes, por la glucosa, y el producto comercial que se elige en este caso es el llamado jarabe cristal, que en general encierra una fuerte proporción de dextrina.

I. Si por los procedimientos ordinarios de dosificación de los azúcares, que son objeto de otro capítulo, se comprueba un predominio notable de la glucosa con relación á la levulosa, se puede deducir la adición de glucosa.

II. Como la glucosa se añade en estado de jarabe cristal, según queda dicho, bueno es completar en este caso el análisis, investigando la dextrina que en dicho jarabe acompaña siempre á la glucosa.

Conviene entonces operar de la manera siguiente:

Se toman 10 gramos de confitura ó 20 de jarabe, se diluyen en un poco de agua tibia y se hacen pasar á un matraz aforado de 100 c. c. incompletamente lleno; se añaden 2 gramos de car-

bonato cálcico puesto en suspensión en un poco de agua, se agita algún tiempo y se vierten 2 c. c. de una solución saturada en frío de acetato neutro de plomo; se completa el volumen hasta 100 c. c., se agita bien y se filtra; se toman 50 c. c. del filtrado, lo que corresponderá á 5 gramos de confitura ó á 10 de jarabe.

Se concentra el líquido al baño de maría, hasta que tome consistencia siruposa, moviéndolo de vez en cuando, y se añaden, cuando la masa está á unos 50°, 3 ó 4 c. c. de ácido clorhídrico puro.

Se vierte gota á gota el líquido así obtenido, agitándolo constantemente en 50 c. c. de alcohol de 90°; se deja reposar dos ó tres horas y se decanta el líquido claro en un filtro; se lava con alcohol y después se disuelve el residuo en agua hirviendo, recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 50 c. c.; se completa hasta este volumen.

Se agita el líquido, si tiene color, con un poco de negro animal fino, se filtra y se polariza. Si la desviación es muy dextrogira y si el líquido precipita de nuevo por el alcohol, se puede deducir la presencia de la dextrina.

III. Es conveniente confirmar este primer juicio por una investigación más completa.

Como la precipitación de la dextrina arrastra siempre un poco de los azúcares que le acompañan, se puede determinar éstos y ver en qué medida contribuyen á la rotación dextrogira antes comprobada. Estos azúcares están constituidos por una mezcla de sacarosa, azúcar invertida y glucosa, si ha habido adición de ésta última.

Se opera como antes, pero con una cantidad doble de confitura ó de jarabe, de modo que se toman 100 c. c. de líquido filtrado, correspondientes á 10 gramos de confitura ó 20 de jarabe.

Se invierte la sacarosa, empleando el procedimiento de Clerget que no altera la dextrina. Para esto se toman 40 c. c. del líquido antes indicado y se introducen en un matracito de 50 centímetros cúbicos, se añaden 4 c. c. de ácido clorhídrico, se calienta progresivamente en un baño de maría del que se elevará

la temperatura de modo que el líquido del matraz pase de 15° á 67-68° en diez ó doce minutos. Se deja enfriar, se añaden 4 centímetros cúbicos de sosa concentrada para completar los 50 centímetros cúbicos, después se dosifica el azúcar reductor por el líquido de Fehling (véase la instrucción sobre la dosificación de los azúcares); el resultado $\times 1,25$ indica la cantidad total del azúcar reductor y de sacarosa invertida en 4 gramos de confitura ó en 8 de jarabe. Se deducirá lo que 5 gramos de confitura ó 10 gramos de jarabe contienen de azúcar reductor y sacarosa.

Se toman después 50 c. c. del líquido primitivo filtrado y se añaden, bien 0,5 c. c. de ácido sulfúrico calentándolo en autoclave durante una hora á 110°, bien 0,5 c. c. de ácido clorhídrico calentándolo durante tres horas con el refrigerante ascendente; se deja enfriar, se satura con 0,5 c. c. de sosa concentrada, se completan los 50 c. c. y se dosifica el azúcar reductor por el líquido de Fehling. La diferencia entre las dos determinaciones, multiplicada por 0,9, da la cantidad de dextrina contenida en 5 gramos de confitura ó 10 de jarabe. Se admite que la dextrina pura no reduce el licor de Fehling; aunque se produjera una ligera reducción en el primer ensayo, esto no daría el resultado del cálculo, más que un error por defecto.

Si el producto es vendido bajo el calificativo de *fantasia*, el examen se limitará á la investigación de las substancias antisépticas y de los colorantes prohibidos (véanse las instrucciones especiales).

Investigación de la gelatina.—La gelatina que se añade algunas veces á las confituras, por lo menos á las que presentan el aspecto de jalea, jalea de frutas, jarabes de goma, bombones, etcétera, puede ser reconocida de la manera siguiente:

Se toman 30 gramos próximamente del producto en el que se sospecha la presencia de la gelatina y se disuelven en un poco de agua; se precipita por alcohol; se recoge el precipitado y se hacen dos partes: se calienta una de ellas en un tubo de ensayo en presencia de cal viva ó de sosa concentrada; se produce un desprendimiento notable de amoníaco.

Se disuelve la otra porción y se precipita por ácido pícrico ó por tanino.

Puede aprovecharse igualmente la propiedad que tiene el aldehído fórmico de hacer insoluble la gelatina, según el método indicado por M. Trillat.

Se opera entonces de la manera siguiente: 25 gramos de sustancia se evaporan directamente en una cápsula al baño de maría después de dilución y filtración previa si hubiera necesidad de separar las materias insolubles. La evaporación debe ser prolongada hasta que el líquido adquiere consistencia de jarabe muy espeso.

Se separa la cápsula del baño y se impregna el residuo con 5 centímetros cúbicos de una solución de aldehído fórmico del comercio al 10 por 100. Se evapora otra vez lo más que sea posible al baño de maría; la materia albuminoidea, si existe en el residuo, se insolubiliza por este tratamiento. Se la separa de las sustancias que la acompañan por un tratamiento con agua hirviendo, alcalinizada ó acidulada, en caso de necesidad.

La gelatina insolubilizada queda como residuo transparente, adherido frecuentemente al fondo de la cápsula. Se puede secar y evaluar su peso.

Investigación de la gelosa.—La gelatina es algunas veces reemplazada en los productos alimenticios por la gelosa.

I. Esta encierra, por lo general, diatomeas, tales como el *arachnoidiscus japonicus*; estas algas microscópicas, encerradas en una envoltura silíceas, son inatacables por los ácidos. Conviene entonces operar de la manera siguiente:

Se calientan 100 gramos de confitura con 500 c. c. de agua y 5 c. c. de ácido sulfúrico; se filtra por un lienzo grueso, decantando primero y filtrando por fin el depósito.

Se deseca el filtro y se trata en unión de su contenido por una parte de ácido sulfúrico y tres de ácido nítrico.

Se diluye el líquido en agua y se buscan las diatomeas en el residuo con el microscopio.

El mismo resultado se obtiene mucho más rápidamente por

la centrifugación: se colocan 10 gramos de jalea de confitura en un tubo, se diluyen con 2 c. c. de ácido clorhídrico y se calientan al baño de maría hasta su liquefacción completa.

Entonces se centrifuga, y con ayuda de una pipeta afilada se toma un poco del depósito para examinarlo al microscopio.

Las diatomeas se encuentran mezcladas con restos celulósicos, más ó menos abundantes, según la naturaleza de la confitura examinada.

II. Ciertas gelosas no encierran diatomeas: en este caso, cuando á pesar de las apariencias no se puede caracterizar la gelosa por el procedimiento ya explicado, hay que recurrir á los métodos siguientes:

Si la confitura contiene gelatina:

Se colocan 30 gramos de confitura en una cápsula de porcelana de 250 c. c.; se añaden 10 c. c. de agua y se calienta algunos instantes al baño de maría, agitando.

Se separa la cápsula del baño de maría y se añaden 150 c. c. de alcohol de 95°; se deja reposar durante doce horas, se decanta la parte líquida y se tira.

Se vuelve á tratar el precipitado adherido á las paredes del vaso, con 50 c. c. de agua destilada, se hace hervir, se añade agua de cal hasta alcalinidad, se vuelve á hervir y se separa en un lienzo el precipitado gelatinoso de pectato cálcico.

Se neutraliza el líquido filtrado por medio de una solución diluida de ácido oxálico, manteniendo una reacción ligeramente alcalina.

Se evapora á sequedad en baño de maría, y se divide el residuo con una varilla de vidrio de extremo aplastado.

Se vierten 2 c. c. de formol comercial para insolubilizar la gelatina, se agita y se evapora de nuevo á sequedad.

Se vuelve á tratar el residuo con 50 c. c. de agua, se hace hervir y se filtra sobre un embudo de filtración en caliente.

Se evapora el líquido hasta reducirlo á 6 ú 8 c. c., y se ve si el residuo se ha convertido en jalea por enfriamiento.

Si la confitura no encierra gelatina, se ejecutarán las mismas

operaciones para caracterizar la gelosa, exceptuando la adición de formol.

Investigación de los antisépticos (ácido salicílico, ácido benzoico, ácido bórico), de la sacarina y sus congéneres. (V. el capítulo correspondiente.)

Investigación de los elementos microscópicos para caracterizar las frutas empleadas en la fabricación de las confituras.—Ciertas frutas, cerezas, frambuesas, grosellas, membrillos, presentan en el seno de sus jaleas, elementos anatómicos que pueden caracterizarlas.

Las láminas publicadas en el *Tratado de análisis* de Villier et Collin, podrán servir de guía para investigar estos elementos.

Investigación del ácido tártrico.—Se admite que las frutas destinadas á la fabricación de confitura, no encierran ácido tártrico en cantidad notable. La presencia de éste podrá hacer presumir el fraude.

50 gramos de confitura se lavan con 200 c. c. de alcohol de 95°, adicionados en varias veces, y los líquidos alcohólicos, separados por filtración, son evaporados á sequedad en baño de maría.

El residuo se vuelve á tratar por agua destilada, y á la solución ligeramente adicionada de amoníaco, se le añade cloruro cálcico y se hace hervir.

Después de frío, el precipitado se separa por decantación ó por filtración y se disuelve en agua hirviendo, en presencia de una cantidad de carbonato potásico, suficiente para hacer el líquido ligeramente alcalino.

El precipitado de carbonato cálcico se elimina por filtración, y al líquido filtrado que se acidula con ácido acético se le hace tomar un volumen de 100 c. c.

Se separan entonces 25 c. c., en los cuales se precipita el bitartrato potásico por 50 c. c. de una mezcla á partes iguales de alcohol y éter para valorar el ácido tártrico como queda dicho, á propósito de los vinos.

Un c. c. de décimonormal correspondiente á 0,0149 gramos de ácido tártrico.

Mieles.

Se hace bien homogéneo el problema antes de proceder al análisis. El mejor medio de conseguirlo consiste en colocar el recipiente que contiene la miel en agua tibia, hasta que esté suficientemente flúida.

Se pesan 25 gramos de miel que se disuelven en agua. Se completa el volumen hasta 250 c. c. en un matraz aforado.

Examen microscópico.—Una parte de la solución ya indicada se centrifuga, y el depósito se examina al microscopio con un pequeño aumento. Se observa en las mieles naturales la presencia de granos de polen y algunas partículas de cera. Las mieles mal preparadas pueden encerrar restos de órganos de abejas.

No deben encontrarse granos de almidón en este depósito.

Azúcares.—Se determinan por medio de dos valoraciones con líquido Fehling, los azúcares reductores antes y después de la inversión. Se expresa en sacarosa la diferencia entre estos dos resultados, multiplicando esta diferencia por 0,95.

Se determina así el poder rotativo de la solución de miel al 10 por 100 antes y después de la inversión.

Dextrina.—Se disuelven 25 gramos de miel en 250 c. c. de agua; se añaden 5 gramos de levadura exenta de almidón y se deja fermentar el líquido á 30° durante tres días; se filtra; se recogen 200 c. c. del líquido filtrado, que se concentran hasta 25 c. c. próximamente. Se vierte este líquido gota á gota agitando constantemente en 100 c. c. de alcohol de 95°; se deja reposar dos ó tres horas; se recoge el precipitado en un filtro, se lava con alcohol y después se vuelve á disolver en agua hirviendo. Se completa el volumen de la solución hasta 50 c. c.; se observa el poder rotatorio: si éste es claramente dextrogiro, se mide el poder reductor; se evalúa este poder reductor en glucosa; se calcula el poder rotatorio correspondiente á ésta y se resta este poder rotatorio del obtenido precedentemente. Si queda de este modo un poder rotatorio dextrogiro, éste permitirá sospechar la presencia de la dextrina y evaluarla.

Limónadas.

Investigación de la glucosa.—Se opera, como queda dicho, para los jarabes y confituras, pero empleando 50 c. c. de limonada.

Investigación de los antisépticos y de la sacarina.—Se investigarán el ácido salicílico, ácido benzoico, ácido bórico, sacarina y sus congéneres. (V. capítulo especial de antisépticos y edulcorantes.)

Azúcares en polvo.

El azúcar en polvo debe ser completamente soluble en el agua y dar en el polarímetro la rotación del azúcar puro.

Si no es completamente soluble, se dejará reposar la solución y se examinarán los residuos al microscopio para determinar la naturaleza de aquéllos.

Habrà que cerciorarse de que el líquido claro no se colorea por la ebullición con la potasa y no reduce el líquido de Fehling.

ANTISÉPTICOS Y EDULCORANTES

Los principales antisépticos que se pueden encontrar en estado de pureza, en estado de sal ó de combinación en los alimentos líquidos ó sólidos, son los siguientes: ácido sulfuroso y sulfitos, fluoruros, fluoboratos, cromatos alcalinos, ácido bórico, ácido salicílico, ácido benzoico, derivados del naftol y del formol.

Como edulcorantes, se pueden investigar la sacarina, la sucramina, la dulcina y la glucina.

ANTISÉPTICOS

Ácido sulfuroso.—El ácido sulfuroso y los sulfitos alcalinos, principalmente los bisulfitos, se emplean muchas veces para la conservación de líquidos ó substancias fermentescibles. Para la in-

vestigación y determinación del anhídrido sulfuroso, se podrá seguir el método indicado ya en el vino.

De un modo general se empleará el procedimiento siguiente:

Análisis cualitativa.—Se hace pasar por los líquidos ligeramente acidulados con un poco de ácido clorhídrico, una corriente de hidrógeno y se recogen los gases resultantes en una solución muy diluída de ioduro potásico iodurado. El arrastre de ácido sulfuroso puede ser activado calentado ligeramente. Si la proporción es bastante grande, se verá una decoloración del iodo; en todo caso, ya se produzca ó no esta decoloración, se reconoce la presencia del ácido sulfuroso añadiendo al líquido algunas gotas de una solución de cloruro de bario, que dará un precipitado de sulfato bórico, por la transformación del ácido sulfuroso en ácido sulfúrico.

Análisis cuantitativa.—Operando de este modo y prolongando la operación bastante tiempo hasta que los gases que se desprenden no reaccionen ya sobre el ioduro potásico iodurado, lo que se comprobará cambiando el tubo aductor y el reactivo, se podrá determinar el SO_4H_2 formado al estado de sulfato bórico, y deducir de él la proporción del ácido sulfuroso. Una parte de sulfato bórico corresponde á 0,275 de anhídrido sulfuroso.

FLUORUROS

Los compuestos de fluor deben ser investigados en la mayor parte de las sustancias alimenticias, bebidas, jarabes, confituras, conservas, mantecas, grasas, etc., por ser muy frecuente su uso.

Para investigar los fluoruros y los fluoboratos, se calcinan en presencia de cal los residuos de la evaporación del vino, de la cerveza, etc., ó de los líquidos de digestión de la sustancia si ésta es sólida; si se trata de manteca ó de una materia grasa análoga, se fundirá suavemente, se toma entonces con un tubo estirado el líquido acuoso, turbio, separado en la parte inferior y después de evaporarlo á sequedad, se calcina el residuo en presencia de una pequeña cantidad de cal.

Si la substancia alimenticia ha sido adicionada de un fluoruro simple, tal como el fluoruro amónico ó un fluosilicato, las cenizas obtenidas contendrán el fluor al estado de fluoruro cálcico; además en los dos últimos casos, contendrán también borato ó silicato cálcicos.

Se tratan después las cenizas calentándolas diez minutos al baño de maría con un poco de agua acidulada con ácido acético (próximamente el 5 por 100) que disolverá el borato de cal, si lo hay. La solución acética se evapora después á sequedad, después de neutralizarla y se investiga el ácido bórico en los residuos, como se dirá después.

El residuo insoluble se deseca por calcinación introducida con un poco de sílice precipitada, ó mejor silicato cálcico, en un crisolito; se humedece con un poco de ácido sulfúrico concentrado, después se recubre el crisol con una placa de vidrio, en cuya cara inferior se habrá depositado previamente por medio de un agitador, una gotita de agua.

En el caso en que las cenizas encierren un compuesto de fluor, se ve aparecer después de algunos instantes una aureola de sílice en los bordes de la gotita de agua. La reacción se produce sin que sea necesario calentar.

CROMATOS ALCALINOS

La investigación de cromatos se hace en las cenizas, éstas tendrán un color amarillo para dosis de ácido crómico superior á

$$\frac{1}{100.000}$$

Para dosis más pequeña se puede operar de la manera siguiente: se avapora una buena porción del líquido que se va á analizar y se hace una incineración del residuo en la cápsula de porcelana hasta que se obtengan cenizas blancas. Después de frías se humedecen con algunos c. c. de agua destilada y se filtra. El líquido filtrado, completamente incoloro en los casos corrientes, presenta un color amarillento si contiene cromatos.

El cromo se caracteriza después por medio de la reacción

Bareswil: se acidula el líquido puesto en un tubo de ensayo, con algunas gotas de ácido sulfúrico diluido; después se dejan caer en el tubo dos ó tres gotas de agua oxigenada y se agita con un poco de éter que disuelve el ácido percrómico, formando en la parte superior una capa líquida de color azul.

ÁCIDO BÓRICO

El ácido bórico se añade muchas veces á los alimentos, sobre todo á las mantecas y carnes. Se investiga por el procedimiento siguiente.

La substancia se incinera hasta que todo el carbón haya ardid bien; si se trata de vino se opera sobre un volumen de 25 c. c. El ácido bórico, que puede encontrarse en las materias alimenticias, se encuentra generalmente en presencia de una cantidad bastante grande de bases alcalinas y térreas, para evitar pérdidas por volatilización. Si así no fuese, bastaría añadir una pequeña porción de carbonato alcalino.

En el caso de que la substancia fuese una materia grasa, tal como la manteca, en lugar de incinerar la substancia, será preferible fundirla y lavarla con agua tibia, conteniendo 1 ó 2 cg. de carbonato sódico; el agua se evapora después y el residuo se calcina ligeramente. Las cenizas se tratan por un volumen determinado de ácido sulfúrico y alcohol metílico. Un c. c. de ácido sulfúrico basta para humedecer las cenizas de 25 c. c. de vino. Se vierte en un matracito el líquido que pueda separarse y se lava el fondo del vaso con 3 c. c. de alcohol metílico, añadidos en dos ó tres veces, y se recogen también en el matraz. Se tapa en seguida éste adaptándose un refrigerante; se calienta la mezcla hasta que aparezcan vapores blancos de ácido sulfúrico; se inflama entonces el líquido destilado (recogido, evitando una evaporación parcial) después de haberlo vertido en una cápsula plana. La llama (sobre todo cuando se observa colocándose delante de un fondo negro y evitando una luz demasiado intensa) tiene un color verde muy marcado, principalmente al principio, con cantidades de ácido bórico inferiores á una décima de miligramo.

La investigación puede hacerse también con el papel de cúrcuma y del modo que se ha indicado al tratar de la leche.

ÁCIDO SALICÍLICO

La investigación del ácido salicílico se hace por medio del cloruro férrico que da una franca coloración violeta con cantidades excesivamente débiles de ácido salicílico.

La solución de cloruro férrico debe ser rigurosamente neutra, pues basta una traza de acidez mineral para impedir la reacción; también debe estar muy diluído porque la solución concentrada contiene frecuentemente trazas de ácido clorhídrico. Debe ser preparada esta disolución en el momento de emplearse, diluyendo otra concentrada lo más neutra posible, hasta que apenas tenga coloración. La adición de cloruro férrico debe hacerse con precaución, pues un exceso de reactivo hace desaparecer la coloración.

La investigación del ácido salicílico no se hace más que después de una nueva extracción previa que varía según la sustancia que lo contenga.

Si se trata de un producto líquido que contenga poco tanino, se acidula con ácido clorhídrico ó sulfúrico y se agita con bencina en un embudo de llave. Si el producto contiene tanino, se le elimina por medio de una adición conveniente de acetato neutro de plomo, que deja el líquido ligeramente ácido.

La investigación del ácido salicílico en la leche debe hacerse coagulando previamente ésta con ácido acético y sometiendo á una extracción con bencina los líquidos filtrados y acidulados.

Los cuerpos grasos, manteca, margarina, grasas alimenticias, se funden, se agitan con agua alcalinizada por bicarbonato sódico, de modo que transforme el ácido salicílico en sal alcalina. Después de la separación del agua se acidifica y se trata por la bencina.

Las sustancias sólidas, carne, salchichón, etc., se pican previa-

mente y se ponen en contacto con agua alcalinizada. La extracción por la bencina se hace después como anteriormente.

En todas estas manipulaciones, es preciso tener cuidado de evitar la formación de una emulsión más ó menos molesta; para esto basta agitar suavemente el líquido con la bencina.

Se evita toda emulsión vertiendo las dos capas líquidas en un tubo de 2 á 3 cm. de diámetro por 20 ó 30 de largo, que se hace girar horizontalmente alrededor de su eje.

El ácido salicílico extraído así por la bencina se puede confirmar agitando la solución bencénica, reducida por evaporación á unos 20 c. c., en un tubo de ensayo con 5 c. c. de la solución diluida de cloruro férrico.

ÁCIDO BENZOICO

Por la poca solubilidad del ácido benzoico en el agua fría, hay que extraerle de los alimentos donde se le busca, por medio de alcohol, éter ó agua alcalina. Cuando se hace uso de alcohol ó éter, se evapora el disolvente (investigación del color, sublimación de una fracción del residuo y determinación del punto de fusión si es posible) y se vuelve á tratar el residuo con agua caliente.

Investigación por la formación de benzoato de hierro.

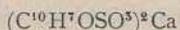
Se añade al líquido exactamente neutralizado cloruro férrico, que da un precipitado característico.

INVESTIGACIÓN POR LA FORMACIÓN DE ÁCIDO METADINITROBENZOICO

El residuo calentado con ácido sulfúrico (ácido sulfobenzoico) y con algunas gotas de nitrato potásico, da el ácido metadinitrobenzoico; la sobresaturación de este ácido por el amoníaco produce una coloración amarilla que se convierte en roja en presencia del sulfuro amónico (ácido amonio-metadiamidobenzoico).

Abrastol y derivados del naftol β .

Abrastol (sal de calcio del sulfato ácido de naftilo β),



Se extrae el antiséptico del líquido donde ha sido introducido por medio de un tratamiento por el éter acético ó mejor aún por alcohol amílico, alcalinizando antes, si se tratara de un vino, para evitar la disolución de una parte de la materia colorante en el alcohol amílico.

Se agita suavemente para evitar que se forme una emulsión, durante uno ó dos minutos 50 c. c. de vino, alcalinado por algunas gotas de amoníaco, con unos 10 c. c. de alcohol amílico, y se deja reposar algunos instantes; si la separación del alcohol amílico no se hace de un modo franco, se consigue rápidamente añadiendo algunas gotas de alcohol y agitando ligeramente.

Se decanta el alcohol amílico, se filtra si no está claro y se evapora al baño de maría en una capsulita. El abrastol queda como residuo más ó menos mezclado con materias extrañas cuya presencia no estorba á la reacción.

Se vierte sobre este residuo 1 c. c. de ácido nítrico mezclado con otro tanto de agua, teniendo cuidado de humedecerlo bien por igual; se calienta al baño de maría hasta reducirlo á la mitad, se echa en un tubo de ensayo y se añade 1 c. c. de agua, con la que se lava previamente la cápsula.

La acción del ácido nítrico habrá determinado la producción de un compuesto nitrado que da un tinte amarillento al agua. Reduciendo este compuesto, se obtiene una materia colorante roja.

Para operar la reducción, se introducen en el tubo de ensayo unos 0,2 gramos de sulfato ferroso y, después de su disolución, amoníaco diluído en su volumen de agua, gota á gota, hasta la producción de un precipitado persistente. Se añaden, finalmente, 5 c. c. de alcohol para precipitar las materias amarillas y la sal

férrica y algunas gotas de ácido sulfúrico; se agita, se deja reposar y se filtra.

Los vinos puros dan así un líquido incoloro ó ligeramente amarillento; los vinos que contienen abrastol, dan un líquido más ó menos rojo según la proporción de este antiséptico. La coloración es sensible con vinos que no contengan más que de 0,01 gramo á 0,015 gramos de abrastol.

En presencia del ácido salicílico, el procedimiento descrito podría dar una reacción coloreada presentando cierta analogía con la del abrastol; pero el color es anaranjado en lugar de rojo y la reacción es mucho menos sensible. No se obtiene más que un tinte apenas visible con vino que contenga 0,10 de ácido salicílico por litro; este se puede distinguir añadiendo una gota de cloruro férrico mezclado con agua sobre el residuo del alcohol amílico. Con el ácido salicílico se obtiene una coloración violeta que persiste á pesar de la ebullición; con el abrastol, un color azul que desaparece por el calor. Si los dos antisépticos se encontrasen reunidos, el ácido salicílico, no existiría jamás en cantidad bastante grande para impedir que se caracterizase la presencia del abrastol.

La reacción queda enmascarada cuando se encuentra en presencia de la fuchina S, safranina y anaranjado II; lo es mucho menos por las eosinas el anaranjado, amarillo de naftol, citronina, azul de metileno y azul alcalino; pero es fácil eliminar estas materias colorantes, si el alcohol amílico aparece coloreado después de tratar la substancia alimenticia; basta una vez terminada la evaporación, volver á tratar el residuo con ácido acético muy diluído ó en caso del azul alcalino por amoniaco diluído y evaporar otra vez á sequedad, en presencia de un trozo de lana blanca.

Volviendo á tratar por agua, se disuelve solamente el abrastol y se termina como en ausencia de la materia colorante.

El mismo tratamiento permitirá caracterizar la presencia del naftol y sus derivados.

ALDEHÍDO FÓRMICO

El aldehído fórmico se utiliza, sobre todo, para la conservación de la leche, pero puede encontrarse también en otros alimentos y bebidas como carnes, frutas en conserva y sidra. Se le investiga por medio de las siguientes reacciones coloreadas:

Investigación por la floroglucina.—Se hace uso de una solución de floroglucina completamente incolora á un gramo por litro y una solución de sosa al 10 por 100 de NaOH. Se vierten en el tubo de ensayo 5 c. c. próximamente de leche, 2 ó 3 c. c. de la solución de floroglucina; se agita y se añaden 1 ó 2 c. c. de la solución de álcali.

Cuando la leche es pura, la mezcla toma un tinte blanco verdoso y se torna semitransparente; si la leche tiene formol, aparece una coloración rosa salmón, que desaparece al cabo de unos minutos. La coloración es muy viva con leche formolada que contenga $\frac{1}{100.000}$; es todavía neta con $\frac{1}{500.000}$, puede percibirse aún con una millonésima por comparación con una leche pura.

Investigación por el fenol.—Se destilan unos 100 c. c. de leche y se recogen de 20 á 25 c. c. de líquido. A lo destilado se añaden algunas gotas de una solución acuosa muy diluída de fenol y se vierte ácido sulfúrico concentrado, de tal modo, que los líquidos se mezclen lo menos posible.

En presencia del formaldehído se produce un anillo rojo carmín en la zona de contacto.

Investigación por el cloruro férrico.—La leche formolada tratada por una cantidad igual á su volumen de ácido sulfúrico y algunas gotas de cloruro férrico, desarrolla sobre todo en caliente, una magnífica coloración violeta.

Esta reacción es muy sensible y permite fácilmente reconocer la leche formolada á dosis de $\frac{1}{100.000}$.

Como las reacciones que preceden son comunes á varios aldehídos, se caracteriza el aldehído fórmico por el procedimiento siguiente:

Procedimiento Trillat.—Este procedimiento consiste en combinar al aldehído fórmico con la dimetilanilina y oxidar la base así obtenida por el bióxido de plomo: se obtiene una coloración azul estable á la ebullición y correspondiente á una reacción claramente definida. La dimetilanilina debe ser rigurosamente rectificada (punto de ebullición 192°). Se la conserva en frascos tapados al abrigo del aire y de la luz.

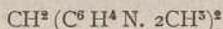
Se destilan 100 c. c. del líquido que contiene el formol, de modo que se obtengan 25 c. c. de líquido destilado. A este se le añade medio c. c. de dimetilanilina y 5 c. c. de ácido sulfúrico al 1 por 100 en un frasquito que se tapa y se pone sobre al baño de maría á una temperatura de unos 50°. Después de calentarlo una hora, la condensación está terminada; se vierte el contenido del frasco en un matraz de medio litro, se diluye con unos 100 c. c. y se alcaliniza fuertemente con 5 c. c. de lejía de sosa. Se une el matraz por una parte á un recipiente que contenga agua, y por otra con un refrigerante inclinado; se calienta el matraz y se hace pasar al mismo tiempo una violenta corriente de vapor de agua para expulsar completamente la dimetilanilina, lo que se reconocerá cuando no pasen más gotitas oleaginosas (duración del paso del vapor próximamente diez minutos).

La base que resulta de la combinación de la dimetilanilina y formol queda en el residuo.

Basta para una investigación cualitativa acidular el líquido con ácido acético, tomar algunos c. c. y añadir una traza de bióxido de plomo en suspensión en el agua (2 ó 3 gramos en suspensión en 100 c. c.) para ver aparecer á la ebullición la coloración azul característica del hidrol que desaparece en frío y vuelve á aparecer en caliente.

Para medir el formaldehído, se opera sobre la totalidad del líquido alcalino que se trata por éter. Por la evaporación del

éter se obtienen cristales de tetrametildiamidodifenilmetano, por cuyo peso se deduce el del aldehído fórmico:



Investigación del formaldehído polimerizado.—El formaldehído puede encontrarse en los alimentos en estado polimerizado, ya por haberse añadido en esta forma, ya porque la polimerización se haya producido espontáneamente. En este caso, á consecuencia de su insolubilidad completa en el agua, las reacciones coloreadas dan muchas veces un resultado negativo. Habrá entonces que recurrir al procedimiento de la dimetilnilina que despolimeriza el trioximetileno.

Investigación de los edulcorantes.

SACARINA

La sacarina (sulfimido benzoico: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\rangle \text{NH}$) es de un empleo corriente en los alimentos líquidos ó sólidos, no como edulcorante sino como antiséptico.

El producto ó el líquido procedente de su tratamiento por el agua ó el alcohol, se evapora ó se somete á la destilación para separar el alcohol; se añade en seguida un exceso de acetato neutro de plomo, operando en medio ácido.

(Si el líquido no es suficientemente ácido, se añade 1 por 100 de ácido acético cristalizante). El exceso de plomo se separa de la solución, precipitándolo por el ácido sulfúrico; después se filtra.

La solución ácida así obtenida, se agita por tres veces con la mitad de su volumen de éter.

Se evapora este disolvente: después se vuelve á tratar el residuo con 10 c. c. de ácido sulfúrico al $\frac{1}{10}$ y se calienta al baño de maría, añadiendo poco á poco permanganato potásico en solución saturada hasta coloración persistente.

El líquido así obtenido, sea cual fuese su composición primitiva, no puede contener ni ácido salicílico ni éter salicílico, ni ningún producto capaz de desfigurar el gusto ó las reacciones de la sacarina. Se agita entonces tres veces con la mitad de su volumen de bencina.

La solución bencénica, una vez decantada y filtrada, se evapora á sequedad. El residuo se vuelve á tratar con 2 c. c. de agua caliente; se toma una gota de esta disolución para investigar el sabor azucarado. Si el resultado es positivo, el resto del líquido se vierte en un tubo de ensayo y la cápsula se lava con 2 c. c. de una solución de sosa al 3 por 100 de NaOH. Los líquidos reunidos se evaporan á sequedad cuidando de evitar que la operación no sea demasiado larga para que no se carbonate completamente el álcali. El tubo de ensayo se une entonces á un termómetro por medio de dos anillos de caucho, de modo que el depósito del termómetro esté en el mismo plano que el fondo del tubo. Todo ello se pone en un baño de aleación de plomos, previamente fundido, y allí se tiene durante un minuto á 270°. El residuo se disuelve en ácido sulfúrico al $\frac{1}{10}$, la solución se agita con bencina, y ésta, decantada y filtrada, se agita con un c. c. de la solución de sal férrica empleada para la investigación del ácido salicílico. Se observa la coloración violeta característica de este ácido, si el producto analizado contenía sacarina.

Sucramina y derivados de la sacarina.

La sucramina es la sal amoniacal de la sacarina; presenta, pues, todos los caracteres de la sacarina, menos la solubilidad.

En solución acuosa no pasa al éter ó la bencina cuando se agita con estos disolventes; es, pues, necesario acidular con ácido sulfúrico antes de proceder á la extracción.

DULCINA

La dulcina ó parafenetolcarbamida $C^2H^5O. C^6H^4 NH. CO. NH^2$ es hasta ahora menos utilizada que la sacarina.

La materia se trata directamente por el cloroformo que extrae la dulcina.

Si se trata de un líquido como el vino, se le añade carbonato de plomo y se evapora al baño de maría para obtener una pasta espesa.

El residuo se trata con alcohol; el extracto alcohólico evaporado á sequedad, se lava diferentes veces con éter. El extracto etéreo filtrado, deja posar la dulcina en estado de pureza; puede reconocerse por su gusto azucarado y su punto de fusión (173-174°). Se la caracteriza además por las reacciones siguientes:

La dulcina se pone en suspensión en un poco de agua; se añaden de 5 á 8 gotas de una solución de nitrato de mercurio exento de ácido nítrico, después se calienta de ocho á diez minutos en el baño de maría hirviendo. Se forma una ligera coloración violeta que aumenta añadiendo una pequeña cantidad de peróxido de plomo.

La dulcina se calienta poco tiempo con 3 ó 4 gotas de fenol y ácido sulfúrico concentrado, después se mezcla con agua y se le añade amoníaco. En la superficie de contacto de los dos líquidos no mixcibles, inmediatamente aparece una zona azul.

CONCLUSIONES

De las consideraciones expuestas en la primera parte de esta Memoria, pueden deducirse, por consiguiente, las siguientes conclusiones:

1.^a Es conveniente fomentar el envío á otras naciones del mayor número posible de pensionados españoles, facilitándoles cuantos medios materiales necesiten para el mejor cumplimiento de su misión por las razones siguientes:

a) Por el decoro y buen nombre de España en el extranjero; en este sentido no sólo conviene demostrar que deseamos aprender, sino que serían muy útiles algunos viajes de determinados profesores, para probar que también podemos enseñar.

b) Porque frecuentemente se encuentran cuestiones imposibles de conocer más que de cerca, por no llegar á los libros y revistas sino cuando ya están agotadas por los hombres de ciencia que las cultivan.

c) Para crear y estrechar lazos de amistad con profesores eminentes, que han de sernos forzosamente muy útiles, puesto que esas amistades son los únicos agentes que pueden determinar en ellos un mayor interés por sus alumnos extranjeros.

2.^a Es indispensable, si estos viajes han de tener resultados positivos para España, que los pensionados á su vuelta encuentren facilidades para continuar los estudios que empezaron fuera; es de advertir, en este sentido, que hay una gran ventaja en acometer los problemas cuando éstos se inician, pues es el único modo de que el trabajo pueda tener importancia en todas partes y de que se considere á un individuo ó á una nación como

factores indiscutibles del progreso general; si, por el contrario, se empiezan á estudiar las cosas cuando están casi agotadas, no cabe obtener sino muy insignificantes resultados, con un trabajo mayor.

Por estas razones creo mi deber señalar la *espectroquímica* y la *magnetoquímica*, de que en mi Memoria doy cuenta, como cuestiones que reclaman su urgente implantación en España.

3.^a Dada la alta significación que en el nivel intelectual de todos los pueblos tiene la *Facultad de Ciencias*, es necesario y urgente que, por decoro nacional, se instale entre nosotros, en forma que pueda ser visitada, sin sonrojo nuestro, por los sabios extranjeros: y como complemento indispensable, puesto que lo permite en general el valer de sus catedráticos, debe ser organizada en forma análoga á la de París convirtiéndola de este modo, de escuela de modestos profesores de Instituto, en semillero de futuros y brillantes investigadores.

4.^a Es necesario que el ambiente empezado á formar en España por sus actuales luchadores científicos, sea extendido en la opinión mediante la intervención acertada y prudente de los poderes públicos; es preciso que la *acción oficial* otorgue una mayor atención al actual movimiento científico de nuestro país; y alentándolo y encauzándolo con distinciones, honores y premios, que para unos serían recompensas justas, y para otros estímulos de su actividad, se conseguirían dos cosas importantes: la primera, hacer saber á la masa general de la nación que si bien ella no conoce más que los dos ó tres nombres ilustres que á la cabeza de este movimiento figuran, hay todavía otros varios que no conoce, pero que son estimados en Europa; la segunda, atraer hacia el estudio de las ciencias el mayor número posible de inteligencias, que acaso algún día pudieran dar lustre á nuestro país.

5.^a Por lo que se refiere al *análisis de alimentos*, hace falta que por el Ministerio de la Gobernación, á cuyo cargo corren entre nosotros los servicios de higiene, ó por el Ministerio de Fomento si así lo creyeren oportuno los Poderes Públicos, se implante en España un Laboratorio especial análogo por sus fines al

Laboratorio Central de investigaciones del servicio de la represión de fraudes, que dependiente del Ministerio de Agricultura posee Francia.

Las principales razones que aconsejan esta creación, son las siguientes:

a) Que no es en el extranjero, sino aquí, donde deben estudiarse los métodos más adecuados para el análisis de nuestra especial alimentación, ya que la complejidad de la química de las materias alimenticias exige procedimientos siempre idénticos para cada una, pero que á veces no son aplicables á los de origen distinto.

b) En virtud de no ser nuestra alimentación idéntica á la de otros países, pueden presentarse á veces entre nosotros problemas que allí sean casi en absoluto desconocidos y viceversa.

c) Que estos estudios, así como la unificación de los métodos analíticos, de innegable utilidad en la práctica, son asuntos que no pueden ser intentados en los laboratorios que hoy poseemos, dedicados especialmente á materias alimenticias, por las mismas razones que impiden hacerlo á sus análogos franceses, ó sea por el numeroso trabajo, de carácter siempre urgente, que sobre ellos pesa.

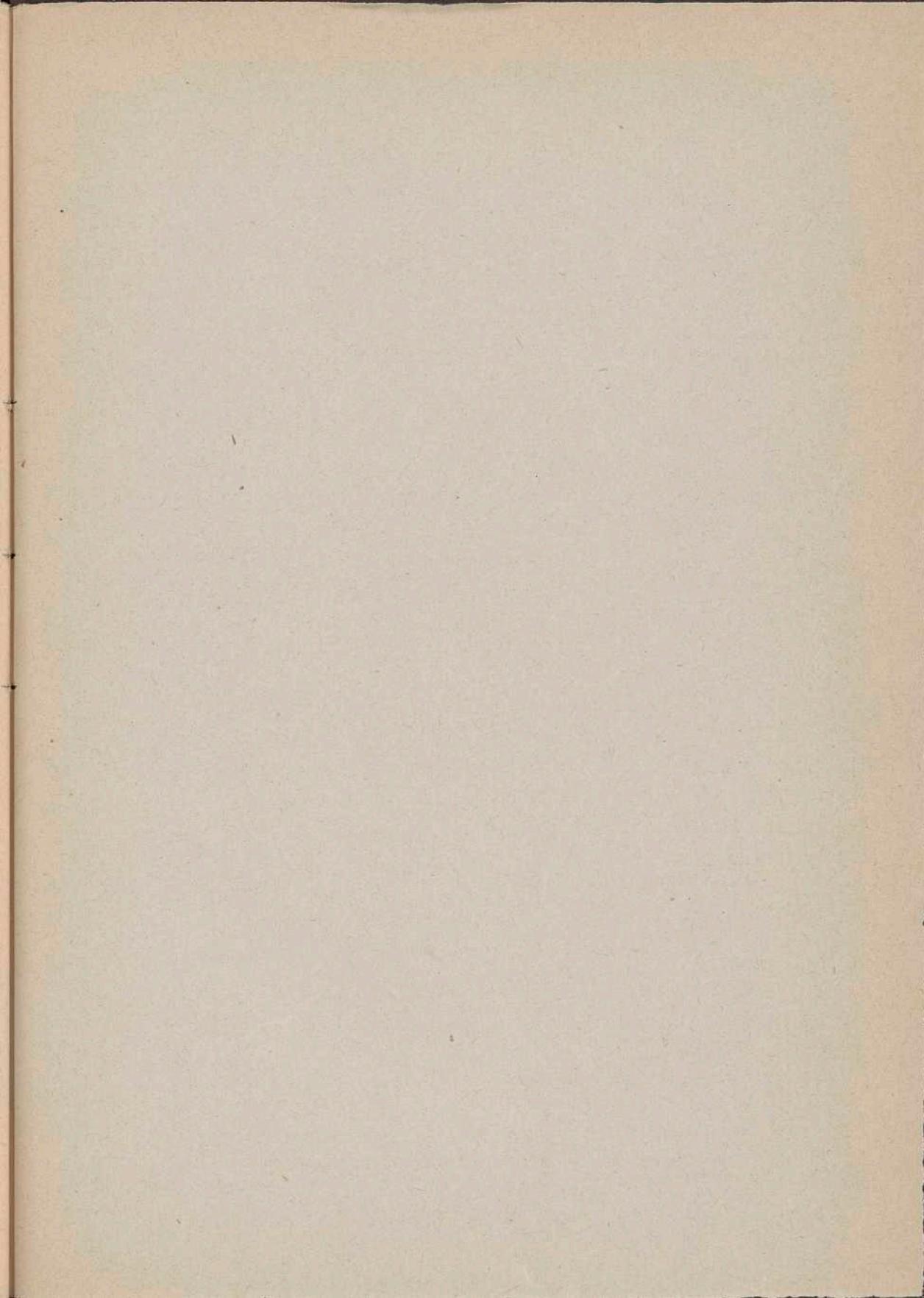
d) Que habiendo por fortuna en España buenos analistas, y siendo el problema de los alimentos de carácter esencialmente nacional, no se debe dar lugar á que los laboratorios de otras naciones dirijan los nuestros, por no dedicar aquí á estos asuntos la atención debida.

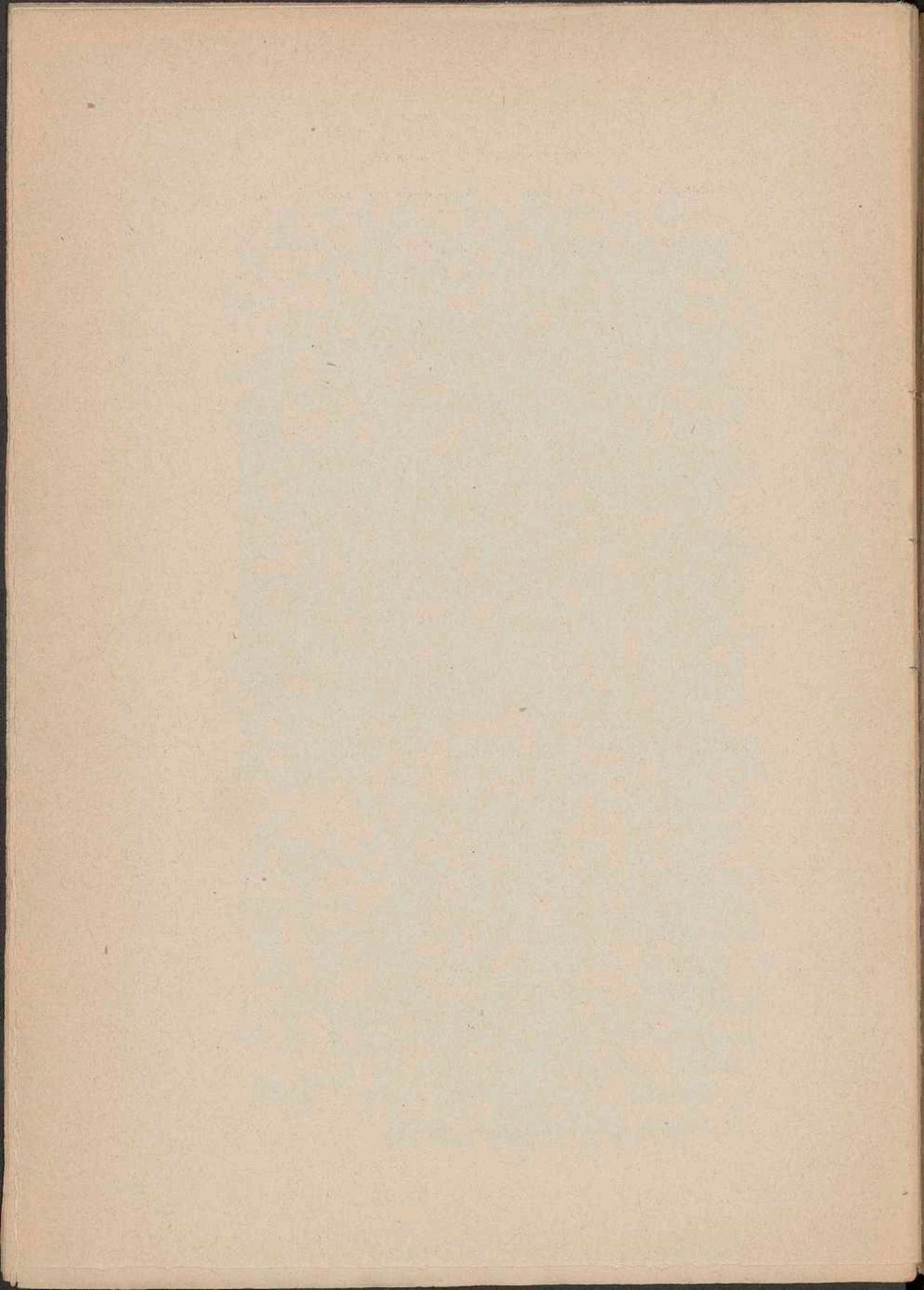
6.^a Mientras no exista el Centro antes mencionado, que creo indispensable si los laboratorios municipales y provinciales de España han de proceder con cierta unidad científica, puede convenir en los hoy existentes ensayar los métodos oficiales franceses, algunos de los cuales, con sus reformas, describo en la segunda parte de mi Memoria, y que acaso convenientemente modificados sean susceptibles de adaptación entre nosotros.

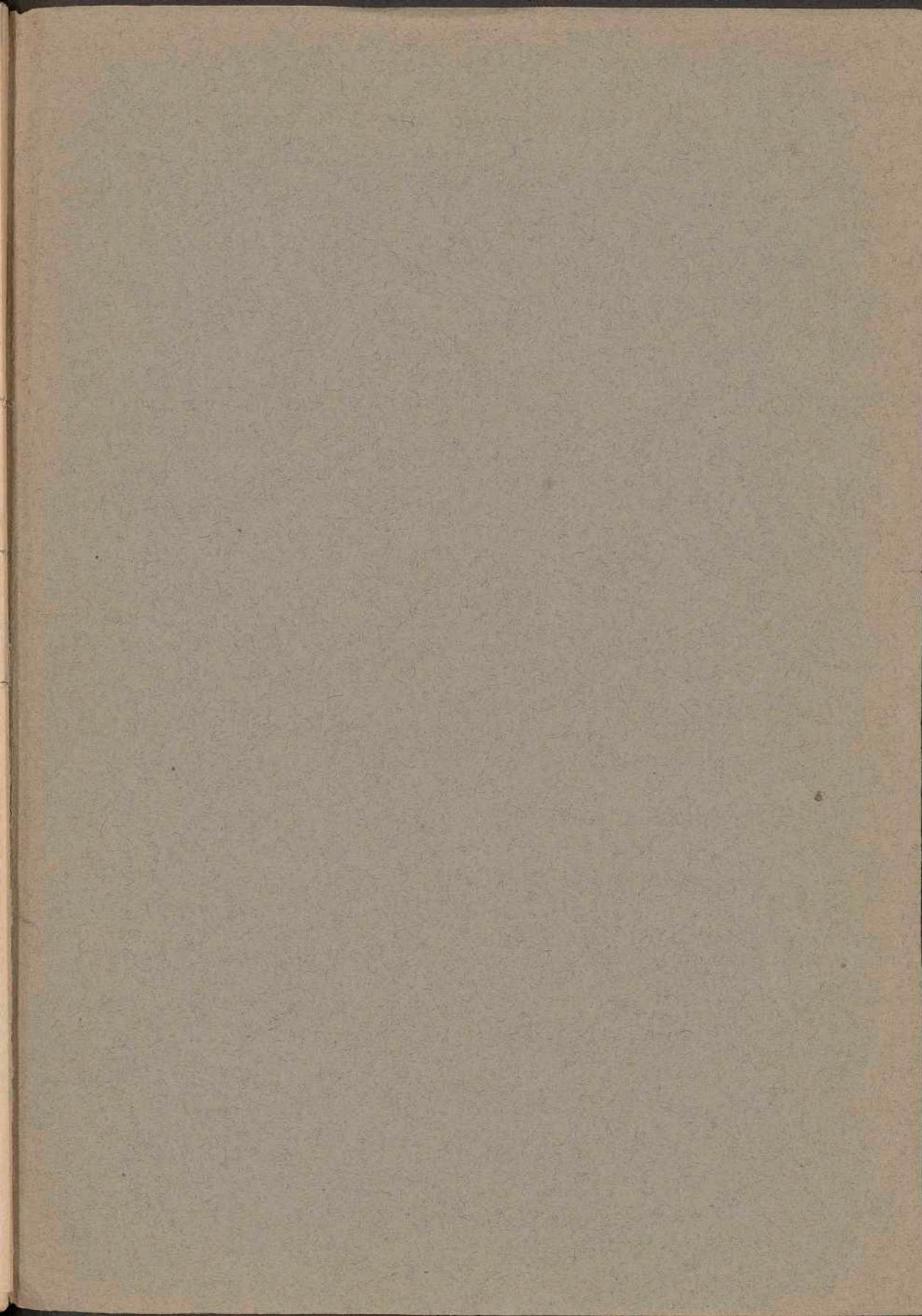
Madrid, 30 de Abril de 1910.

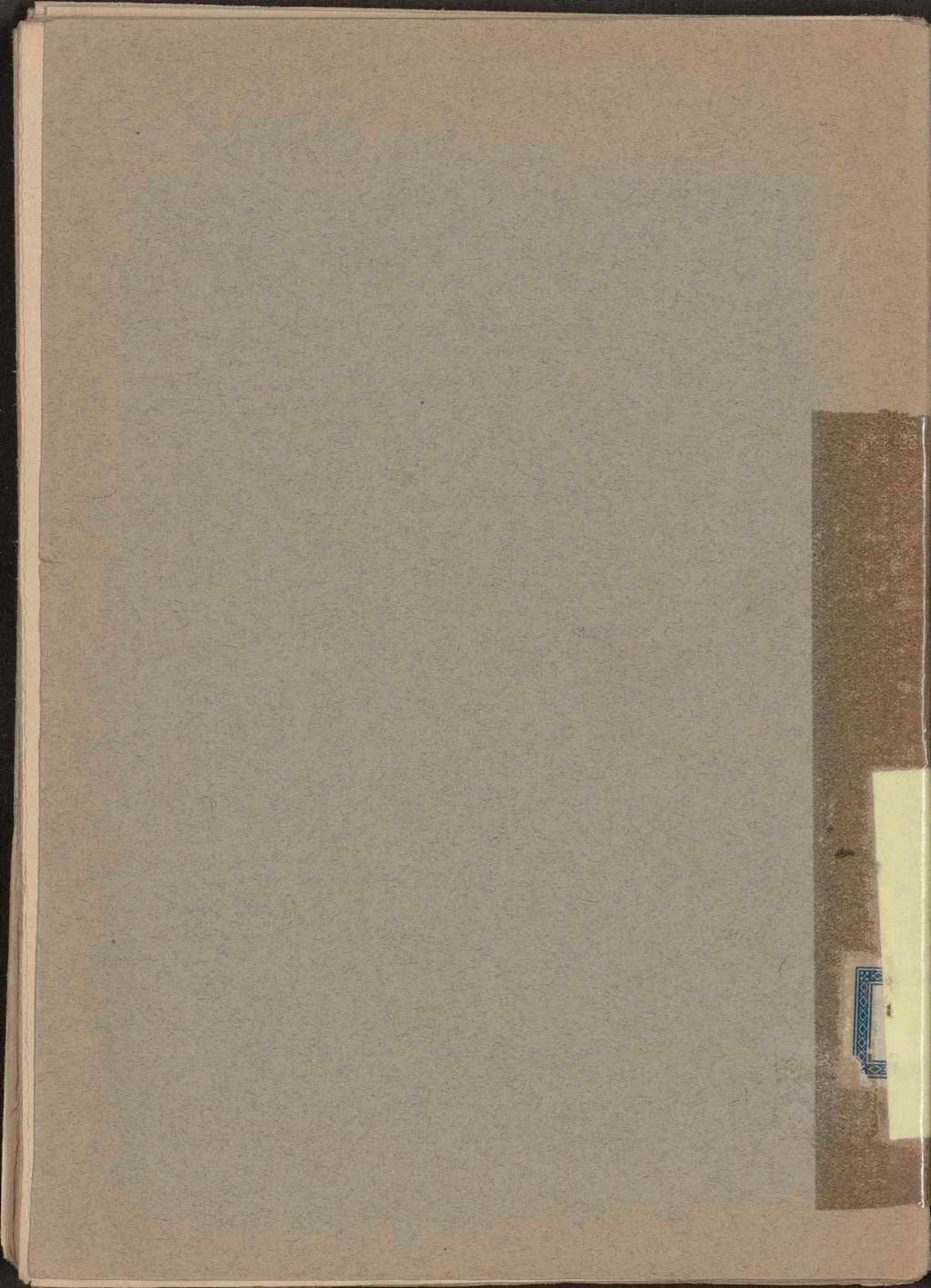
ÍNDICE

| | <u>Págs.</u> |
|--|--------------|
| PRIMERA PARTE | 313 |
| La Facultad de Ciencias de París | 318 |
| El Laboratorio del Ministerio de Agricultura | 324 |
| SEGUNDA PARTE: | |
| Método de análisis de leches | 331 |
| — — alcoholes, aguardientes y licores..... | 352 |
| — — vinos | 378 |
| — — materias grasas | 403 |
| — — harinas, panes, pastas, etc. | 453 |
| — — confituras, mieles, azúcares, etc..... | 468 |
| — — antisépticos y edulcorantes | 475 |
| CONCLUSIONES..... | 488 |









CU-62265