

ARS PHARMACEUTICA

REVISTA DE LA FACULTAD DE FARMACIA

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Tomo IX - Núm. 3-4

Marzo - Abril, 1968

Director: PROF. DR. JESUS CABO TORRES

Subdirector: PROF. DR. JOSE M.^a SUÑÉ ARBUSSA

Jefe de Redacción: PROF. Adj. DR. JUAN OLIVER VERD

Redacción y Administración:

FACULTAD DE FARMACIA. GRANADA-ESPAÑA

Imprime: GRAFICAS DEL SUR, S. A.

Dep. Legal GR. núm. 17-1960

Sumario

PAG.

TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

- Determinación por complexometría indirecta de los principales ácidos componentes de las grasas con Ba (II).—I. Determinación de ácidos grasos, por F. Bosch y R. García-Villanova 101
- Contribución al ensayo galénico de supositorios.—I. Dureza, temperatura de fusión y tiempo de fusión de supositorios de monoleno IM/8, por M.^a J. Ruiz y J. M.^a Suñé 119
- Valor biológico de la proteína de cartamo, por A. Murillo, D. F. Vega, C. Vidal y G. Valera 143

TRABAJOS DE REVISION

- Hidrofilia de excipientes de pomadas: Revisión bibliográfica y crítica, por J. M.^a Suñé y A. Castillo 153
- Bibliografía 163

TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

DEPARTAMENTO DE BIOQUIMICA
CATEDRA DE ANALISIS QUIMICO, BROMATOLOGIA Y TOXICOLOGIA
PROF. DR. D. RAFAEL GARCIA-VILLANOVA

DETERMINACION POR COMPLEXOMETRIA INDIRECTA DE LOS PRINCIPALES ACIDOS COMPONENTES DE LAS GRASAS CON Ba(II) I.—DETERMINACION DE ACIDOS GRASOS (*)

por
F. BOSCH y R. GARCIA-VILLANOVA

Ars Pharm. IX, 3-4 (1968)

SITUACION BIBLIOGRAFICA

Los métodos de determinación de grasas son muy escasos, casi todos están basados en la utilización de un disolvente no polar (éter etílico, éter de petróleo, sulfuro de carbono, tricloetileno, exano, etc.) y los aparatos más empleados son el clásico Soxhlet y sus modificaciones.

Todos estos disolventes tienen un grave inconveniente pues no disuelven específicamente las grasas, sino también otras sustancias como los esteroides, vitaminas, pigmentos, etc. Por ello se pensó en emplear un método que fuera más selectivo y que a ser posible reuniese también la ventaja de una mayor rapidez. De todos es bien sabido que el método más clásico de valoración de grasas además de reunir el importante defecto ya señalado, requiere varias horas para poder alcanzar un resultado correcto.

La precipitación de los aniones de las sales sódicas y potásicas de los ácidos grasos de peso molecular medio, por los cationes alcalinotérreos es un hecho conocido desde hace muchos años, constituyendo incluso, hasta hace poco, el único reactivo para la valoración de la dureza de un agua y la aparición o desaparición de espuma era la forma de indicar el punto final de la titulación.

El descubrimiento de las complexonas, de sus aplicaciones en el campo analítico y de numerosos indicadores metálicos, aumentó las posibilidades de valoración de muchas sustancias por métodos volumétricos.

El uso de la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético en la industria de la grasa y de los jabones se remonta al parecer al año 1950 en el que JOHN J. SINGER y FREDERICK BERSWOTH (1) describen el uso de esta sal, para estabilizar los jabones a la oxidación.

BIONDA (2) determina probablemente por primera vez algunos estearatos por un método indirecto consistente en valorar el calcio o cinc iónico que constituyen el catión, complexométricamente.

(*) La bibliografía citada se relacionará al final del trabajo II.—Valoración de mezclas de ácidos grasos.

WELSTER y ROBERTSSON (3) poco después determinan el contenido total de ácidos grasos en los jabones que no poseen adición de productos extraños. Para ello agregan un exceso de cloruro cálcico y valoran el exceso, previa separación del jabón de calcio por filtración, con una solución de versenato sódico y murexida como indicador.

En 1959 F. J. MAC y DONALD (4) preparan un reactivo para la preparación rutinaria de grasa en leche que incluye entre otros compuestos EDTA disódico, pero en realidad el papel de éste es disminuir las interferencias, pues no se trata de un método volumétrico.

IZHAK, MANZON y IZOTOVA (5), el mismo año publican un método complexométrico para la dosificación de materias grasas en los jabones utilizando cloruro cálcico en exceso y valorando este exceso con Trilón B.

En 1961, MAURIZIO ANTONACCI (6) valora el ácido oléico libre y combinado transformándolo en oleato sódico, precipitando con solución standar en exceso de cloruro cálcico y titulando el exceso con EDTA y murexida. El método es aplicado a la determinación del ácido oléico que contienen los baños utilizados para la limpieza y brillo de fibras textiles.

De lo expuesto hasta ahora se deduce que las aplicaciones complexométricas al campo de los ácidos grasos está prácticamente reducida al uso de un exceso de sal cálcica como agente precipitante. Esto no tiene nada de extraño pues además de ser el catión más corriente de los alcalinotérreos son pocas las substancias que tienen capacidad de formar compuestos coloreados con el ión bario que absorban la luz dentro de una longitud de onda del visible suficientemente diferente de la del indicador libre. Los primeros indicadores que se utilizaron, Murexida y el Net eran buenos para la valoración directa del calcio y magnesio respectivamente pero no lo suficiente para la titulación del bario.

Por ello no es extraño que las primeras valoraciones del Ba(II) se realizaran indirectamente. Así R. SLJDERIUS (7) en 1954 publica un método para la determinación de bario con EDTA en el que emplea el Net. VERMA y BHUCHOR (8) poco después describen una técnica para la valoración de bario en litopones empleando un exceso de EDTA y valorando por retroceso con una solución standar de Cl_2Mg y Net como indicador.

Poco tiempo después, sin embargo, COHEN y GORDON (9) utilizan la ftalein-complexona cuyo complejo con el bario tiene la misma absorbancia a 570 m, para la determinación de cantidades de 0,05 a 12 mg. de bario con EDTA 0,002 M.

Varios derivados del ácido cromotrópico son estudiados por KOICHI EMNI, KYOJI TOBI y HAMO MIYATA (10) como indicadores del bario y otros cationes entre pH 11 y 13.

El rodizonato sódico, que se conoce desde hace algunos años como reactivo sensible y bastante específico del bario, es empleado también como indicador de este catión junto con el Alkali Blue por I. DRAGUSIN (11).

Una serie de tetrazo-colorantes derivados también del ácido cromotrópico son propuestos por S. B. SAVOIU, YU. M. DEBKOV y V. P. MAKAROVA (12) para la valoración complexométrica y fotométrica del bario y estroncio.

Aunque son muy diversos los indicadores metalocrómicos utilizados para la valoración de bario con diferente éxito como es natural, y entre los que podemos citar también la fluorexona, empleada por PARTASHNIKOVA y SHAFRAN (13). El azul de metiltimol usado por COMBS y GROVE (14) entre otros, son sin duda la ftalein-complexona y la timolftalein-complexona los más utilizados en la actualidad. Como trabajo referente al primero de ellos podemos citar el de KOICHI EMNI, KYOJI TOBI y T. SEGUYO WODA (15) que sintetizan varias ftalein-complexonas a partir del ácido iminodiacético, formaldehidos y diversos colorantes ftaleínicos. De sus experiencias se deduce que aquellos colorantes que tienen un grupo $-\text{CH}_3-$ o cloro en posición "orto", con respecto al grupo fenólico hidroxílico, dan un cambio de color en presencia de un metal alcalinotérreo en solución amoniacal.

TERZIJSKA, KORBL y SVOBODA (16) hacen un estudio de diversos colorantes derivados de la ftalesina como indicadores metalocrónicos para titulaciones complejométricas.

ANDEREGG, FLASEHKA y SCHWARZEMBACH (17) utilizan también la pHc, para la determinación visual de bario con AEDT con una exactitud de 0,2 al 0,3 %. También puede utilizarse como indicador una mezcla de pHc y verde de dianilo, como propone Mc. CALLUM (18). Asimismo como indicador mixto puede utilizarse la pHc con el verde de diamina según BÖHLR (19) o con verde naftol B y cloruro amónico como propone TUEKER (20).

Los ortotimolftaleinderivados fueron al parecer utilizados por primera vez por ANTONIN EMR, JIRI KÖRBL y PRIBIL (21) para la valoración de bario y otros cationes. En 1962 WOHMANN (22) estudia la aplicación de nuevos indicadores para la titulación de Bario y otros iones alcalinotérreos, con la ayuda de la trietanolamina y $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{ClH}$, comprobando que la timolftalein-complexona es el más indicado para la valoración de Bario. Anteriormente KUZNETSOV y PAVLOV (23) habían determinado Bario con EDTA disódico 0,1 M a pH 10 con timolftalein-complexona como indicador, demostrando que no interfieren sustancias de bajo peso molecular y que la desviación es menor del 0,2 %.

PARTE EXPERIMENTAL

VALORACION DE ACIDOS GRASOS. MATERIAL

Magneto agitador y accesorios
 Buretas contrastadas Afora o Protón
 Pipeta contrastada de 50 c. c.
 " " 25 c. c.
 " " 10 c. c.
 Juego de pipetas graduadas
 Vasos de precipitados de 250 c. c. tipo alto
 Matraz aforado contrastado de 1.000 ml.
 Matraces Erlenmeyer de 500 ml.
 Filtros de pliegues de 12 cm.
 Embudos.

REACTIVOS GENERALES PARA LA VALORACION DE ACIDOS GRASOS

Acido	butírico				
"	caprónico	—	Schuchardt (99,8 %)		
"	caprónico	—	Fluka AG - Buchs SG	puro	
"	cáprico	—	" " " "	puro	
"	láurico	—	" " " "	purísimo	
"	mirístico	—	" " " "	≥ 98	%
"	palmítico	—	" " " "	≥ 99,5	%
"	estearico	—	" " " "	≥ 99,5	%
"	araquídico	—	" " " "	puro	
"	behénico	—	" " " "	"	
"	lignocérico	—	" " " "	"	
"	oléico	—	" " " "	purísimo	
"	linólico	—	" " " "	puro	
"	linoléico	—	" " " "	"	
"	etilendiaminotetracético, sal disódica		Merck R. A.		
Bario	cloruro		Merck R. A.		

Hidróxido potásico.
Alcohol absoluto Doesder.
Amonio cloruro R. A. Probus.
Amoniaco Probus R. A.
Ftaleincomplexona o púrpura de ftaleína Merck R. A.
Murexida Merck R. A.
Acido clorhídrico Probus.

DISOLUCION DE EDTA 0,05 M.

Se pesan 18,61 g. de la sal disódica del ácido etilendiamino tetracético, substancia desecada a 80-90° C.

Se disuelven en unos 400 c. c. de agua destilada y se completa hasta 1.000 ml. (1).

DISOLUCION DE EDTA 0,02 M.

Se pesan 7,44 g. de la sal disódica del ácido etilendiamino tetracético. Se disuelven en unos 300 c. c. de agua destilada y se completa hasta 1.000 ml. También puede prepararse por dilución de la 0,05 M.

DISOLUCION DE CLORURO BARICO 0,05 M.

Se pesan 12,21 g. de la sal deshidratada. Se disuelven en unos 200 c. c. de agua destilada y se completa hasta 1.000 ml. Se valora posteriormente con EDTA 0,05 M. y ftalein o timolftaleincomplexona como indicador, según se describe en el apartado siguiente.

DISOLUCION DE CLORURO BARICO 0,02 M.

Se pesan 4,88 g. de $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$. Se disuelven en unos 100 c. c. de agua destilada y se completa hasta 1.000 ml. También se puede preparar por dilución de la 0,05 M.

DISOLUCION DE HIDROXIDO POTASICO 1 N.

Se pesan unos 28 g. de KOH exento de carbonatos y se disuelven en agua destilada completando hasta 500 ml.

DISOLUCION TAMPON DE pH 10.

Se disuelven 67,5 g. de cloruro amónico con 570 ml. de amoníaco concentrado y se diluye a 1.000 ml.

DISOLUCION DE PURPURA DE FTALEINA

Se prepara al 0,2 % para lo cual 0,100 g. del indicador se interponen en unos 10 ml. de agua, se añade NaOH 0,1 N gota a gota hasta disolución (de 25 a 30 ml. son más que suficientes) y se completa con agua hasta 50 ml.

(1) Aunque muchos autores consideran suficiente ésto para obtener una disolución exactamente 0,05 M., estimamos más seguro valorarla frente a CO 3 Ca Merck, u otro tipo primario.

METODO.—Se pesan exactamente 0,05 M. ó 0,02 M del ácido graso en un vaso de precipitado de 250 ml.

Es decir:

	0,05 M	0,02 M
Acido caprónico	5,80 g.	2,323 g.
" caprílico	7,210 g.	2,884 g.
" cáprico	8,612 g.	3,444 g.
" láurico	10,014 g.	4,006 g.
" mirístico	11,420 g.	4,556 g.
" palmítico... ..	12,820 g.	5,128 g.
" esteárico	14,222 g.	5,688 g.
" oléico	14,120 g.	5,648 g.
" linólico	14,020 g.	5,608 g.
" linoléico... ..	13,920 g.	5,568 g.

Se añaden 70 ml. ó 30 ml. respectivamente de KOH 1 N y 1.000 ml. de alcohol. Se calienta hasta comienzo de ebullición, agitando de vez en cuando, consiguiendo así la disolución rápida del ácido graso.

Se enfría rápidamente y se transvasa a un matraz aforado de 1.000 ml., en el que previamente hay colocados 400 ml. de alcohol, alcalinizados ligeramente con 1 ó 2 ml. de KOH 1 N. Finalmente se completa con agua hasta el enrase (*) y se homogeniza.

En un vaso de precipitado de 250 ml. se colocan 50, 25 ó 10 ml. de la solución del ácido en estudio, se añaden 3, 2 ó 1 ml., respectivamente, de la disolución reguladora de pH 10 y a continuación se añade gota a gota y agitando 50, 25 ó 10 ml. de cloruro bórico (es decir, igual volumen que de solución del ácido graso) y de la molaridad igual que la de la sal potásica que se estudia.

Se filtra, a través de un filtro de pliegues (*) y se recoge directamente el filtrado en un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Se lava con 150 ml. de agua destilada recientemente hervida y enfriada a la temperatura ambiente.

Al filtrado se añaden unos 8 ml. de amoníaco concentrado, de 1 ml. a 1,2 ml. de sol. de púrpura de ftaleína, unos 50 ml. de alcohol y un volumen de exceso de EDTA (30 ml. p. e.) de la misma molaridad que el cloruro bórico y la solución del ácido graso. Se agita y se espera 2 ó 3 minutos.

Finalmente se valora por retroceso con la misma solución de cloruro bórico empleada en la precipitación hasta aparición del primer tinte azulado.

En las tablas siguientes se resumen los resultados encontrados:

(*) Esta concentración alcohólica, aproximadamente 50 % V/V, es suficiente para los ácidos no saturados y los saturados de peso molecular medio, pero los ácidos palmítico y esteárico requieren concentraciones alcohólicas superiores. El primero de ellos se ha preparado en alcohol del 60 % y el esteárico en solución de una riqueza alcohólica del 70 % V/V.

(*) Si bien hemos utilizado embudos de placa filtrante de vidrio, de diversos tamaños de poros, y trompa de vacío para acelerar la filtración, no hemos encontrado ventajas de interés ni diferencia que señalar, en los resultados obtenidos.

Por otra parte las características del precipitado motivan la pronta obturación de los poros de la placa.

TABLA IVa
Precipitado a temperatura ambiente

Acido láurico 0,05 M ml.	Acido láurico grs.	Cl ₂ Ba 0,05 M ml.	AEDT 0,05 M ml.	Ac. Láurico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,5007	50	24,20	0,5166	0,0159	3,20 %
—	—	—	24,30	0,5146	0,0139	2,80 %
—	—	—	24,50	0,5106	0,0099	2,00 %
—	—	—	24,60	0,5086	0,0079	1,60 %
—	—	—	24,80	0,5046	0,0039	0,80 %
—	—	—	24,60	0,5086	0,0079	1,60 %
—	—	—	24,50	0,5106	0,0099	2,00 %
—	—	—	24,80	0,5046	0,0039	0,80 %
25	0,2503	25	12,40	0,2522	0,0019	0,80 %
—	—	—	12,50	0,2503	—	—
—	—	—	12,30	0,2542	0,0039	1,60 %
—	—	—	12,40	0,2522	0,0019	0,80 %
—	—	—	12,30	0,2542	0,0039	1,60 %
—	—	—	12,50	0,2503	—	—
—	—	—	12,30	0,2542	0,0039	1,60 %
—	—	—	12,40	0,2522	0,0019	0,80 %
10	0,100	10	5	0,1000	—	—
—	—	—	5,1	0,0980	—0,0020	—2,00 %
—	—	—	5,2	0,0960	—0,0040	—4,00 %
—	—	—	4,9	0,1020	0,0020	2,00 %
—	—	—	5	0,1000	—	—
—	—	—	5,1	0,0980	—0,0020	—2,00 %
—	—	—	5,1	0,0980	—0,0020	—2,00 %
—	—	—	5,2	0,0960	—0,0040	—2,00 %

ACIDO LAURICO 0,05 M

VARIANZA: $V = 252,3$

“EN UNIDADES INICIALES”: $V = 0,0252$

DESVIACION TIPICA: $= 15,88$

“EN UNIDADES INICIALES”: $= 0,0015$

DESVIACION MEDIA (o típico): $= 3,57$

ACIDO LAURICO 0,05 M

Para $P = 0,05$ y $N = 19$, la tabla de Fischer nos da un valor de 2,093 para t .

Intervalo de confianza $= \bar{x} \pm t = 2,525,25 \pm 2,093 \times 15,88 = 2,525,25 \pm 33,23$

En unidades iniciales $= (\bar{x} \pm t) \cdot 10^{-4} = 0,2525 \pm 0,0033$

No hay ningún valor que se salga de estos límites.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

$\bar{x} \pm t = 2,525,25 \pm 3,57 \times 2,093$

En unidades iniciales $0,2525 \pm 0,00074$

Error relativo:

El error relativo cometido sobre el error medio es:

$$\frac{100 \times t}{\bar{x}} = \frac{100 \times 3,57 \times 2,093}{2,525,25} = 29 \%$$

TABLE IVd
Precipitado a temperatura ambiente

Acido láurico 0,02 M ml.	Acido láurico grs.	Cl ₂ Ba 0,02 M ml.	AEDT 0,02 M ml.	Ac. Láurico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,2003	50	24,8	0,2018	0,0015	0,80 %
—	—	—	24,6	0,2034	0,0031	1,60 %
—	—	—	24,4	0,2050	0,0047	2,40 %
—	—	—	24,6	0,2034	0,0031	1,60 %
—	—	—	24,7	0,2026	0,0023	1,20 %
—	—	—	24,8	0,2018	0,0015	0,80 %
—	—	—	24,7	0,2026	0,0023	1,20 %
—	—	—	24,8	0,2018	0,0015	0,80 %
25	0,1001	25	12,5	0,1000	—	—
—	—	—	12,6	0,0992	—0,0009	—0,8 %
—	—	—	12,4	0,1008	0,0007	0,8 %
—	—	—	12,6	0,0992	—0,0009	—0,8 %
—	—	—	12,6	0,0992	—0,0009	—0,8 %
—	—	—	12,5	0,1000	—	—
—	—	—	12,4	0,1008	0,0007	0,8 %
—	—	—	12,3	0,1016	0,0015	1,6 %
10	0,0400	10	5	0,0400	—	—
—	—	—	5,1	0,0392	—0,0108	—2,00 %
—	—	—	5,2	0,0384	—0,0016	—4,00 %
—	—	—	5	0,0400	—	—
—	—	—	5,1	0,0392	—0,0108	—2,00 %
—	—	—	5	0,0400	—	—
—	—	—	5,1	0,0392	—0,0108	—2,00 %
—	—	—	5,1	0,0392	—0,0108	—2,00 %

ACIDO LAURICO 0,02 M

$$\text{VARIANZA: } V = \frac{(\sum x - \bar{x})^2}{n-1} = 75,42$$

$$\text{"EN UNIDADES INICIALES": } V = 0,0075$$

$$\text{DESVIACION TIPICA: } V = 8,67$$

$$\text{"EN UNIDADES INICIALES": } = 0,0008$$

$$\text{DESVIACION MEDIA (o error típico): } = 1,95$$

ACIDO LAURICO 0,02 M

Para P = 0,05 y N = 19 la tabla de Fischer nos da un valor de 2,093 para t.

Intervalo de confianza = $\bar{x} \pm t = 1.001,5 \pm 18,14$

En unidades iniciales = $(\bar{x} \pm t) \cdot 10^{-4} = 0,1001 \pm 0,0018$

No hay ningún valor que se salga de estos límites.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

$\bar{x} \pm t = 1.001,5 \pm 2,093 \cdot 1,95$

En unidades iniciales: 0,10015 \pm 0,0004

Error relativo:

El error relativo cometido sobre el valor medio es:

$$\frac{100 \times 2,093 \times 1,95}{100,15} = 0,40 \%$$

TABLA Va
Precipitado a temperatura ambiente

Acido mirístico 0,05 M ml.	Acido mirístico grs.	Cl ₂ Ba 0,05 M ml.	AEDT 0,05 M ml.	Ac. Mirístico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,5709	50	23,95	0,5948	0,0239	4,20 %
—	—	—	24	0,5936	0,0227	4,00 %
—	—	—	24,2	0,5890	0,0181	3,20 %
—	—	—	24,2	0,5890	0,0181	3,20 %
—	—	—	24,15	0,5902	0,0193	3,40 %
—	—	—	24,1	0,5914	0,0205	3,60 %
—	—	—	24,2	0,5890	0,0181	3,20 %
—	—	—	24,3	0,5868	0,0159	2,80 %
25	0,2854	25	12,3	0,2900	0,0046	1,60 %
—	—	—	12,3	0,2900	0,0046	1,60 %
—	—	—	12,5	0,2854	—	—
—	—	—	12,4	0,2876	0,0022	0,80 %
—	—	—	12,3	0,2900	0,0046	1,60 %
—	—	—	12,4	0,2876	0,0022	0,80 %
—	—	—	12,5	0,2854	—	—
—	—	—	12,3	0,2900	0,0046	1,60 %
10	0,1142	10	5,1	0,1118	-0,0024	-2,00 %
—	—	—	4,7	0,1210	0,0068	6,00 %
—	—	—	4,6	0,1278	0,0136	8,00 %
—	—	—	4,8	0,1186	0,0044	4,00 %
—	—	—	4,8	0,1186	0,0044	4,00 %
—	—	—	5	0,1145	—	—
—	—	—	5,1	0,1118	-0,0024	-2,00 %
—	—	—	4,8	0,1186	0,0044	4,00 %

ACIDO MIRISTICO 0,05 M

VARIANZA: $V = 317,69$ "EN UNIDADES INICIALES": $V = 0,0317$ DESVIACION TIPICA: $= 17,80$ "EN UNIDADES INICIALES": $= 0,0017$ DESVIACION MEDIA (o error típico): $= 4,00$

ACIDO MIRISTICO 0,05 M

 $t = 2,093$ Intervalo de confianza $= 2,881,3 \quad 17,8,2,093$ En unidades iniciales $= 0,2881 \quad 0,0037$

Todos los valores hallados entran dentro de este intervalo.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

2,881 8,37

En unidades iniciales: $0,2881 \quad 0,00083$

El % de error con respecto al valor medio es igual a 0,28 %.

TABLA Vd
Precipitando a temperatura ambiente

Acido mirístico 0,02 M ml.	Acido mirístico grs.	Cl ₂ Ba 0,02 M ml.	AEDT 0,02 M ml.	Ac. Mirístico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,2283	50	24,6	0,2320	0,0037	1,60 %
—	—	—	24,6	0,2320	0,0037	1,60 %
—	—	—	24,8	0,2300	0,0017	0,80 %
—	—	—	24,5	0,2328	0,0045	2,00 %
—	—	—	24,4	0,2338	0,0055	2,40 %
—	—	—	24,4	0,2338	0,0055	2,40 %
—	—	—	24,55	0,2324	0,0041	1,80 %
—	—	—	24,60	0,2320	0,0037	1,60 %
25	0,1141	25	12,3	0,1160	0,0019	1,60 %
—	—	—	12,4	0,1150	0,0009	0,80 %
—	—	—	12,3	0,1160	0,0019	1,60 %
—	—	—	12,4	0,1150	0,0009	0,80 %
—	—	—	12,2	0,1168	0,0027	2,40 %
—	—	—	12,2	0,1168	0,0027	2,40 %
—	—	—	12,4	0,1150	0,0009	0,80 %
—	—	—	12,35	0,1151	0,0014	1,20 %
10	0,4567	10	4,8	0,0474	0,0018	4,00 %
—	—	—	4,7	0,0482	0,0026	6,00 %
—	—	—	4,9	0,0464	0,0008	2,00 %
—	—	—	4,8	0,0474	0,0018	4,00 %
—	—	—	4,8	0,0474	0,0018	4,00 %
—	—	—	5	0,0556	—	—
—	—	—	4,8	0,0474	0,0018	4,00 %
—	—	—	4,9	0,0464	0,0008	2,00 %

ACIDO MIRISTICO 0,02 M

VARIANZA: $V = 57,92$

"EN UNIDADES INICIALES": $V = 0,0057$

DESVIACION TIPICA: $= 7,61$

"EN UNIDADES INICIALES": $= 0,0007$

DESVIACION MEDIA (o error tipico): $= 1,48$

ACIDO MIRISTICO 0,02 M

$t = 2,093$

Intervalo de confianza $= 1.157,1 \quad 15,92$

En unidades iniciales $= 0,1157 \quad 0,00159$

Todos los valores hallados entran dentro de este intervalo.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

1.157 \quad 3,0

En unidades iniciales: $0,1157 \quad 0,0003$

El % de error con respecto al valor medio es igual a 0,26 %.

TABLA VIa
Precipitando a temperatura ambiente

Acido palmítico 0,05 M ml.	Acido palmítico grs.	Cl ₂ Ba 0,05 M ml.	AEDT 0,05 M ml.	Ac. Palmítico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,6410	50	24,4	0,6563	0,0153	2,40 %
—	—	—	24,5	0,6538	0,0128	2,00 %
—	—	—	24,1	0,6640	0,0230	3,60 %
—	—	—	24,2	0,6615	0,0205	3,20 %
—	—	—	24,1	0,6640	0,0230	3,60 %
—	—	—	24	0,6666	0,0256	4,00 %
—	—	—	24	0,6666	0,0256	4,00 %
—	—	—	24,5	0,6538	0,0128	2,00 %
25	0,3205	25	12,2	0,3282	0,0077	2,40 %
—	—	—	12	0,3333	0,0128	4,00 %
—	—	—	12,2	0,3282	0,0077	2,40 %
—	—	—	12,15	0,3294	0,0089	2,88 %
—	—	—	12,15	0,3294	0,0089	2,88 %
—	—	—	12,25	0,3269	0,0064	2,00 %
—	—	—	12,1	0,3307	0,0102	3,20 %
—	—	—	12,2	0,3282	0,0077	2,40 %
10	0,1282	10	4,8	0,1333	0,0051	4,00 %
—	—	—	4,75	0,1346	0,0064	5,00 %
—	—	—	4,65	0,1371	0,0089	7,00 %
—	—	—	4,8	0,1332	0,0051	4,00 %
—	—	—	4,8	0,1332	0,0051	4,00 %
—	—	—	4,7	0,1358	0,0075	6,00 %
—	—	—	4,65	0,1371	0,0089	7,00 %
—	—	—	4,8	0,1332	0,0051	4,00 %

ACIDO PALMITICO 0,05 M

VARIANZA: $V = 391,06$

"EN UNIDADES INICIALES": $V = 0,0291$

DESVIACION TIPICA: $= 19,70$

"EN UNIDADES INICIALES": $= 0,0019$

DESVIACION MEDIA (o error típico): $= 4,43$

ACIDO PALMITICO 0,05 M

$t = 2,093$

Intervalo de confianza $= 3.291,3 \quad 41,2$

En unidades iniciales $= 0,3291 \quad 0,00412$

Todos los valores hallados entran dentro de este intervalo.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

3.291 9,2

En unidades iniciales: $0,3291 \quad 0,00092$

El % de error con respecto al valor medio es igual a 0,28 %.

TABLA VI
Precipitando a temperatura ambiente

Acido palmitico 0,02 M ml.	Acido palmitico grs.	Cl ₂ Ba 0,02 M ml.	AEDT 0,02 M ml.	Ac. Palmitico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,2564	50	24,2	0,2642	0,0078	3,20 %
—	—	—	24,4	0,2620	0,0056	2,40 %
—	—	—	24,5	0,2610	0,0046	2,00 %
—	—	—	24,35	0,2626	0,0062	2,60 %
—	—	—	24,15	0,2646	0,0082	3,40 %
—	—	—	24,35	0,2626	0,0062	2,60 %
—	—	—	24,4	0,2620	0,0056	2,40 %
—	—	—	24,2	0,2642	0,0078	3,20 %
25	0,1282	25	12,2	0,1312	0,0030	2,40 %
—	—	—	12,15	0,1316	0,0034	2,88 %
—	—	—	12,25	0,1306	0,0024	2,00 %
—	—	—	12,3	0,1302	0,0020	1,60 %
—	—	—	12,2	0,1312	0,0030	2,40 %
—	—	—	12,3	0,1302	0,0020	1,50 %
—	—	—	12,2	0,1312	0,0030	2,40 %
—	—	—	12,15	0,1316	0,0034	2,88 %
10	0,0512	10	4,8	0,0532	0,0020	4,00 %
—	—	—	4,85	0,0528	0,0016	3,00 %
—	—	—	4,60	0,0552	0,0040	8,00 %
—	—	—	4,75	0,0538	0,0026	5,00 %
—	—	—	4,85	0,0528	0,0016	3,00 %
—	—	—	4,85	0,0528	0,0016	3,00 %
—	—	—	4,60	0,0552	0,0040	8,00 %
—	—	—	4,70	0,0542	0,0030	6,00 %

ACIDO PALMITICO 0,02 M

VARIANZA: $V = 27,17$

"EN UNIDADES INICIALES": $V = 0,0027$

DESVIACION TIPICA: $= 5,21$

"EN UNIDADES INICIALES": $= 0,0005$

DESVIACION MEDIA (o error típico): $= 1,15$

ACIDO PALMITICO 0,02 M

$t = 2,093$

Intervalo de confianza = 1.309,4 10,70

En unidades inicial: 0,1309 0,00107

Todos los valores hallados entran dentro de este intervalo.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

1.309 2,4

En unidades iniciales: 0,1309 0,00024

El % de error con respecto al valor medio es igual a 0,18 %.

TABLA VIIa
Precipitando a temperatura ambiente

Acido esteárico 0,05 M ml.	Acido esteárico grs.	Cl ₂ Ba 0,05 M ml.	AEDT 0,05 M ml.	Ac. Esteárico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,7111	50	23,5	0,7518	0,0407	6,00 %
—	—	—	23,6	0,7510	0,0399	5,60 %
—	—	—	23,6	0,7510	0,0399	5,60 %
—	—	—	23,6	0,7510	0,0399	5,60 %
—	—	—	23,45	0,7552	0,0441	6,20 %
—	—	—	23,5	0,7518	0,0407	6,00 %
—	—	—	23,5	0,7518	0,0407	6,00 %
—	—	—	23,65	0,7494	0,0383	5,40 %
25	0,3555	25	11,7	0,3784	0,0229	6,40 %
—	—	—	11,8	0,3754	0,0199	5,60 %
—	—	—	11,75	0,3768	0,0213	6,00 %
—	—	—	11,6	0,3804	0,0249	7,20 %
—	—	—	11,85	0,3740	0,0185	5,20 %
—	—	—	11,7	0,3784	0,0229	6,40 %
—	—	—	11,8	0,3754	0,0199	5,60 %
—	—	—	11,9	0,3726	0,0171	4,80 %
10	0,1422	10	4,9	0,1450	0,0028	2,00 %
—	—	—	4,7	0,1506	0,0084	6,00 %
—	—	—	4,8	0,1478	0,0056	4,00 %
—	—	—	4,65	0,1520	0,0108	7,00 %
—	—	—	4,75	0,1492	0,0070	5,00 %
—	—	—	4,8	0,1478	0,0056	4,00 %
—	—	—	4,65	0,1520	0,0108	7,00 %
—	—	—	4,6	0,1536	0,0114	8,00 %

ACIDO ESTEARICO 0,05 M

VARIANZA: $V = 602,47$

"EN UNIDADES INICIALES": $V = 0,0602$

DESVIACION TIPICA: $= 24,54$

"EN UNIDADES INICIALES": $= 0,0024$

DESVIACION MEDIA (o error típico): $= 5,52$

ACIDO ESTEARICO 0,05 M

$t = 2,093$

Intervalo de confianza = 3.764,5 51,3

En unidades iniciales = 0,3764 0,00513

Todos los valores hallados entran dentro de este intervalo.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

3.764 1,0

En unidades iniciales: 0,03764 0,0011

El % de error con respecto al valor medio es igual a 0,29 %.

TABLA VIId
Precipitando a temperatura ambiente

Acido esteárico 0,02 M ml.	Acido esteárico grs.	Cl ₂ Ba 0,02 M ml.	AEDT 0,02 M ml.	Ac. Esteárico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,2844	50	23,6	0,3004	0,0160	5,60 %
—	—	—	23,5	0,3015	0,0171	6,00 %
—	—	—	23,45	0,3021	0,0177	6,20 %
—	—	—	23,4	0,3026	0,0182	6,40 %
—	—	—	23,6	0,3004	0,0160	5,60 %
—	—	—	23,5	0,3015	0,0171	6,00 %
—	—	—	23,45	0,3021	0,0177	6,20 %
—	—	—	23,65	0,2999	0,0155	5,40 %
25	0,1422	25	11,75	0,1507	0,0085	6,00 %
—	—	—	11,65	0,1519	0,0097	6,08 %
—	—	—	11,45	0,1542	0,0120	8,40 %
—	—	—	11,55	0,1530	0,0108	7,60 %
—	—	—	11,6	0,1525	0,0103	7,20 %
—	—	—	11,6	0,1525	0,0103	7,20 %
—	—	—	11,5	0,1536	0,0114	8,00 %
—	—	—	11,65	0,1519	0,0097	6,08 %
10	0,0568	10	4,5	0,0626	0,0062	10,00 %
—	—	—	4,8	0,0591	0,0021	4,00 %
—	—	—	4,7	0,0603	0,0035	6,00 %
—	—	—	4,5	0,0626	0,0062	10,00 %
—	—	—	5	—	—	—
—	—	—	4,85	0,0586	0,0018	3,00 %
—	—	—	4,9	0,0580	0,0012	2,00 %
—	—	—	4,75	0,0598	0,0030	5,00 %

ACIDO ESTEARICO 0,02 M

VARIANZA: $V = 125,43$

"EN UNIDADES INICIALES": $V = 0,0125$

DESVIACION TIPICA: $\sigma = 11,19$

"EN UNIDADES INICIALES": $\sigma = 0,0011$

DESVIACION MEDIA (o error típico): $\sigma_m = 2,52$

ACIDO ESTEARICO 0,02 M

$t = 2,093$

Intervalo de confianza = $1,525,8 \mp 24,9$

En unidades iniciales = $0,1528 \mp 0,00249$

Todos los valores hallados entran dentro de este intervalo.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

$1,525 \mp 5,2$

En unidades iniciales: $0,15258 \mp 0,000527$

El % de error con respecto al valor medio es igual a 0,34 %.

TABLEA VIIIa
Precipitando a temperatura ambiente

Acido oléico 0,05 M ml.	Acido oléico grs.	Cl ₂ Ba 0,05 M ml.	AEDT 0,05 M ml.	Ac. Oléico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,7061	50	24,7	0,7144	0,0083	1,20 %
—		—	24,6	0,7174	0,0113	1,60 %
—		—	24,45	0,7216	0,0155	2,20 %
—		—	24,6	0,7174	0,0113	1,60 %
—		—	24,6	0,7174	0,0113	1,60 %
—		—	24,65	0,7160	0,0099	1,40 %
—		—	24,5	0,7202	0,0141	2,00 %
—		—	24,6	0,7174	0,0113	1,60 %
25	0,3530	25	12,6	0,3502	-0,0028	-0,80 %
—		—	12,5	0,3530	—	—
—		—	12,45	0,3540	0,0010	0,20 %
—		—	12,55	0,3516	-0,0014	-0,20 %
—		—	12,6	0,3502	-0,0028	-0,80 %
—		—	12,5	0,3530	—	—
—		—	12,45	0,3540	0,0010	0,20 %
—		—	12,5	0,3530	—	—
10	0,1412	10	5	0,1412	—	—
—		—	5	0,1412	—	—
—		—	5,1	0,1384	-0,0028	-2,00 %
—		—	5,1	0,1384	-0,0028	-2,00 %
—		—	5,05	0,1398	-0,0014	-1,00 %
—		—	5,15	0,1368	-0,0044	-3,00 %
—		—	5	0,1412	—	—
—		—	5,1	0,1384	-0,0028	-2,00 %

ACIDO OLEICO 0,05 M

VARIANZA: $V = 217,72$ "EN UNIDADES INICIALES" $V = 0,0217$ DESVIACION TIPICA: $= 0,0014$ DESVIACION MEDIA (o error típico) $= 3,32$

ACIDO OLEICO 0,05 M

 $t = 2,093$ Intervalo de confianza $= 3,523,4 \quad 30,87$ En unidades iniciales $= 0,3523 \quad 0,0030$

Todos los valores hallados entran dentro de este intervalo.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

3,523 6,94

En nidades iniciales: 0,3523 0,00069

El % de error con respecto al valor medio e igual a 0,19 %.

TABLA VIII d
Precipitando a temperatura ambiente

Acido oléico 0,02 M ml.	Acido oléico grs.	Cl ₂ Ba 0,02 M ml.	AEDT 0,02 M ml.	Ac. Oléico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,2824	50	24,4	0,2890	0,0066	2,40 %
—	—	—	24,45	0,2887	0,0063	2,20 %
—	—	—	24,35	0,2898	0,0074	2,60 %
—	—	—	24,50	0,2881	0,0057	2,00 %
—	—	—	24,4	0,2890	0,0066	2,40 %
—	—	—	24,4	0,2890	0,0066	2,40 %
—	—	—	24,45	0,2887	0,0063	2,20 %
—	—	—	24,25	0,2909	0,0085	3,00 %
25	0,1412	25	12,5	0,1412	—	—
—	—	—	12,5	0,1412	—	—
—	—	—	12,5	0,1412	—	—
—	—	—	12,55	0,1406	-0,0006	-0,20 %
—	—	—	12,55	0,1406	-0,0006	-0,20 %
—	—	—	12,45	0,1418	0,0006	0,20 %
—	—	—	12,5	0,1412	—	—
—	—	—	12,5	0,1412	—	—
10	0,0564	10	5	0,0564	—	—
—	—	—	5	0,0564	—	—
—	—	—	4,95	0,0570	0,0006	1,00 %
—	—	—	5,1	0,0553	-0,0011	-2,00 %
—	—	—	5,05	0,0559	-0,0005	-1,00 %
—	—	—	5	0,0564	—	—
—	—	—	5	0,0564	—	—
—	—	—	4,95	0,0570	0,0006	1,00 %

ACIDO OLEICO 0,02 M

VARIANZA: $V = 14,76$

"EN UNIDADES INICIALES": $V = 0,0014$

DESVIACION TIPICA: $= 3,84$

"EN UNIDADES INICIALES": $= 0,0003$

DESVIACION MEDIA (o error típico): $= 0,86$

ACIDO OLEICO 0,02 M

$t = 2,093$

Intervalo de confianza: 1,411 8,0

En unidades iniciales = 0,1411 0,0008

Todos los valores hallados entran dentro de este intervalo.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

1,411 1,8

En unidades iniciales: 0,1411 0,00018

El % de error con respecto al valor medio es igual a 0,12 %.

TABLA IXa
Precipitando a temperatura ambiente

Acido linoléico 0,05 M ml.	Acido linoléico grs.	Cl ₂ Ba 0,05 M ml.	AEDT 0,05 M ml.	Ac. Linoléico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,7010	50	24,65	0,7109	0,0099	1,40 %
—	—	—	24,60	0,7123	0,0113	1,60 %
—	—	—	24,60	0,7123	0,0113	1,60 %
—	—	—	24,60	0,7123	0,0113	1,60 %
—	—	—	24,55	0,7137	0,0127	1,80 %
—	—	—	24,60	0,7123	0,0113	1,60 %
—	—	—	24,65	0,7109	0,0099	1,40 %
—	—	—	24,60	0,7123	0,0113	1,60 %
25	0,3505	25	12,35	0,3547	0,0042	1,20 %
—	—	—	12,50	0,3505	—	—
—	—	—	12,45	0,3519	0,0014	0,20 %
—	—	—	12,40	0,3533	0,0028	0,80 %
—	—	—	12,55	0,3491	-0,0014	-0,20 %
—	—	—	12,50	0,3505	—	—
—	—	—	12,55	0,3491	-0,0014	-0,20 %
—	—	—	12,50	0,3505	—	—
10	0,1402	10	5	0,1402	—	—
—	—	—	5,05	0,1388	-0,0014	-1,00 %
—	—	—	4,90	0,1430	0,0028	2,00 %
—	—	—	4,85	0,1444	0,0042	3,00 %
—	—	—	5	0,1402	—	—
—	—	—	5	0,1402	—	—
—	—	—	5,05	0,1388	-0,0014	-1,00 %
—	—	—	4,95	0,1416	0,0014	1,00 %

ACIDO LINOLEICO 0,05 M

VARIANZA: $V = 381,16$

“EN UNIDADES INICIALES”: $V = 0,0381$

DESVIACION TIPICA: $\sigma = 19,52$

“EN UNIDADES INICIALES”: $\sigma = 0,0019$

DESVIACION MEDIA (o error típico): $\sigma_m = 4,39$

ACIDO LINOLEICO 0,05 M

$t = 2,093$

Intervalo de confianza = $3.512,7 \mp 40,85$

En unidades iniciales = $0,3512 \quad 0,004$

Todos los valores hallados entran dentro de este intervalo.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

$3.512 \mp 9,1$

En unidades iniciales: $0,3512 \mp 0,00091$

El % de error con respecto al valor medio es igual a 0,28 %.

TABLA IXc
Precipitando a temperatura ambiente

Acido linoléico 0,02 M ml.	Acido linoléico grs.	Cl ₂ Ba 0,02 M ml.	AEDT 0,02 M ml.	Ac. Linoléico encontrado grs.	Dif. grs.	Error %
50	0,2804	50	24,5	0,2860	0,0056	2,00 %
—	—	—	24,45	0,2865	0,0061	2,20 %
—	—	—	24,35	0,2877	0,0073	2,60 %
—	—	—	24,5	0,2860	0,0056	2,00 %
—	—	—	24,40	0,2871	0,0067	2,40 %
—	—	—	24,5	0,2860	0,0056	2,00 %
—	—	—	24,40	0,2871	0,0067	2,40 %
—	—	—	24,45	0,2865	0,0061	2,20 %
25	0,1402	25	12,6	0,1390	-0,0012	-0,80 %
—	—	—	12,6	0,1390	-0,0012	-0,80 %
—	—	—	12,55	0,1396	-0,0006	-0,20 %
—	—	—	12,60	0,1390	-0,0012	-0,80 %
—	—	—	12,55	0,1396	-0,0006	-0,20 %
—	—	—	12,55	0,1396	-0,0006	-0,20 %
—	—	—	12,60	0,1390	-0,0012	-0,80 %
—	—	—	12,60	0,1390	-0,0012	-0,80 %
10	0,0560	10	5,4	0,0515	-0,0045	-8,00 %
—	—	—	5,3	0,0527	-0,0033	-6,00 %
—	—	—	5,3	0,0527	-0,0033	-6,00 %
—	—	—	5,35	0,0521	-0,0039	-7,00 %
—	—	—	5,3	0,0527	-0,0033	-6,00 %
—	—	—	5,25	0,0532	-0,0028	-5,00 %
—	—	—	5,3	0,0527	-0,0033	-6,00 %
—	—	—	5,3	0,0527	-0,0033	-6,00 %

ACIDO LINOLEICO 0,02 M

VARIANZA: $V = 8,62$ "EN UNIDADES INICIALES": $V = 0,0008$ DESVIACION TIPICA: $\sigma = 2,91$ "EN UNIDADES INICIALES": $\sigma = 0,0002$ DESVIACION MEDIA (o error típico): $\sigma_m = 0,65$

ACIDO LINOLEICO 0,02 M

 $t = 2,093$

Intervalo de confianza = 1.392,1 6,1

En unidades iniciales = 0,1392 0,0006

Todos los valores hallados entran dentro de este intervalo.

El valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse entre los límites:

1.392,1 1,3

En unidades iniciales: 0,1392 0,00013

El % de error con respecto al valor medio es igual a 0,09 %.

CONCLUSIONES

- 1.^a—El ácido láurico, operando a temperatura ambiente puede valorarse a concentraciones 0,05 y 0,02 M.
- 2.^a—El ácido mirístico puede ser determinado a concentraciones idénticas al anterior, a las que se observa el valor mínimo de error.
- 3.^a—Los errores de valoración del ácido palmítico aumentan ligeramente con relación a los anteriores. Pese a ello a las concentraciones 0,05 y 0,02 M y con 25 ml. se obtienen valores con un error poco elevado.
- 4.^a—El ácido esteárico, como consecuencia de su mayor peso molecular y menor solubilidad, ocasiona un error mayor de valoración. A temperatura ambiente y empleando volúmenes de 50, 25 y 10 ml. y a concentraciones 0,05 y 0,02 M, se puede realizar la determinación con relativa exactitud.
- 5.^a—Los ácidos araquídico y behénico, a consecuencia de la escasa solubilidad de sus respectivas sales potásicas, no encuentran una valoración aceptable por el método propuesto.
- 6.^a—A causa del doble enlace, la solubilidad de las sales del ácido oléico viene incrementada ligeramente con respecto a la de los ácidos saturados de peso molecular semejante. Los errores obtenidos son casi nulos para 25 ml. de disolución a concentraciones 0,05 y 0,02 M. Debido al efecto de compensación de los errores por defecto (mayor solubilidad) y por exceso (adsorción, oclusión, etc.).
- 7.^a—El ácido linoléico sigue una línea paralela con el anterior haciendo posible la determinación del mismo con errores de igual orden que los citados para el oléico.

RESUMEN

Se propone un nuevo método de determinación de los principales ácidos que constituyen las grasas, previa neutralización de los mismos con disolución de KOH, precipitación con un exceso de disolución titulada de Cl_2Ba y titulación del exceso de Ba(II) en el filtrado con AEDT de igual molaridad, empleando púrpura de ftaleína como indicador.

Los errores encontrados son pequeños para los ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico y linoléico tanto en concentraciones 0,05 M y 0,02 M.

SUMMARY

A new method is proposed for the determination of the main fatty acids that compose fats, after their neutralization with KOH solution, precipitating with excess of standard solution of Cl_2Ba and titration of the excess of Ba(II) in the filtrate with AEDT solution of identical molarity, using o-cresolphthalein complexone as indicator.

The errors found are small for lauric, myristic, palmitic, stearic, oleic and linoleic acids for concentration of 0.05 M and 0.02 M.