

## Tesis de Posgrado

# Determinación de la composición química de una muestra de aceite de semillas de *Chorisia Insignis* ("Palo Borracho")

Uberti, Libero B.

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Uberti, Libero B.. (1946). Determinación de la composición química de una muestra de aceite de semillas de *Chorisia Insignis* ("Palo Borracho"). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0428\\_Uberti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0428_Uberti.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Uberti, Libero B.. "Determinación de la composición química de una muestra de aceite de semillas de *Chorisia Insignis* ("Palo Borracho)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0428\\_Uberti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0428_Uberti.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE  
DOCTOR EN QUIMICA

---

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA  
DE UNA MUESTRA DE ACEITE DE SEMILLAS DE  
CHORISIA INSIGNIS ("PALO BORRACHO")

---

*Folio* 428

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

---

1946

Deseo expresar mi sincero agradecimiento al Dr. Pedro Cattaneo por la valiosa dirección con que me ha honrado y por los eficaces consejos recibidos en todo momento.

Agradezco asimismo al Dr. V. Deulofeu el haberme facilitado la columna de destilación empleada en este trabajo; al Dr. Abel Sánchez Díaz por las facilidades de trabajo acordadas en los laboratorios de la Oficina Química Municipal, de la que es Director, y a la Sra. Elisa N. de Panza, del Instituto Darwin, por los útiles datos facilitados con respecto a la clasificación general de Bombacáceas.

# FOFABA.

## PROCEDENCIA DEL ACEITE ANALIZADO - RENDIMIENTO GRASO

Las semillas empleadas provienen de un solo árbol de *Chorisia Insignis* ("Palo borracho de flor blanca", "Yuchán", "Samohú") de la región de Monte Caseros (Pcia. de Corrientes).

Las mismas, molidas finamente, fueron sometidas a extracción en aparato de Soxhlet con éter de petróleo (P.E. 60°-80°C). De 1490 g. de semilla se obtuvieron 354,80 g. de aceite, lo cual representa un rendimiento de 23,8 %. Operando sobre una pequeña cantidad de semilla y por extracción prolongada con éter etílico, se logro un rendimiento del 24,4 %.

El aceite, sin refinar, se presenta como un líquido límpido de color amarillo no muy intenso y olor aromático débil.

---

FOFNA  
CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS

Las determinaciones y resultados obtenidos se detallan a continuación:

TABLA I

PESO ESPECIFICO A 20°/15°	0,9134
INDICE DE REFRACCION A 25°C.	1,4697
ACIDEZ % (EN OLEICO)	0,84
INDICE DE IODO (HANUS)	101,4
INDICE DE SAPONIFICACION (A.O.A.C.)	187,1
INDICE DE REICHERT-MEISSEL (A.O.A.C.)	0,7
INDICE DE POLENSKE (A.O.A.C.)	0,6
INDICE DE ACETILO (A.O.A.C.)	12,9
INDICE DE PEROXIDOS (RIEMENSCHNEIDER)(MILIMOLES DE -O-O- POR KG.)	4,0
INSAPONIFICABLE %	0,92
ACIDOS GRASOS TOTALES % DE ACEITE	93,32
ACIDOS GRASOS SOLIDOS % DE ACEITE (TWITCHELL)	12,12
ACIDOS GRASOS LIQUIDOS % DE ACEITE (TWITCHELL)	81,20
INDICE DE IODO DE ACIDOS TOTALES	101,8
INDICE DE IODO DE ACIDOS SOLIDOS	11,5
INDICE DE IODO DE ACIDOS LIQUIDOS	120,6
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS TOTALES	277,7
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS SOLIDOS	265,8
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS LIQUIDOS	281,9
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS TOTALES	201,6
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS SOLIDOS	210,6
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS LIQUIDOS	199,0
INDICE DE IODO DEL INSAPONIFICABLE (ROSENMUND-KUHNHENN)	84,9

REACCION DE BELLIER (ACEITE DE SEMILLAS)	debilmente positiva
REACCION DE BLAREZ (ACIDO ARAQUIDICO)	vestigios
REACCION DE KREIS (RANCIDEZ)	negativa

---

Como datos comparativos se agregan a continuación las características físicas y químicas de aceites de semillas de Bombacáceas, familia a que pertenece el *Chorisia Insignis*, registradas en la literatura química.

---

TABLA II - CONSTANTES FISICO-QUIMICAS DE ACEITES DE  
SEMILLAS DE BOMBACACEAS

Constantes	Chorisia Insignis	Chorisia Speciosa	Chorisia Speciosa	Chorisia Speciosa	Adansonia Digitata
Densidad	0,9134 (20°)	0,936 (24°)	0,9180 (15°)	0,9209 (15°)	0,915 (15°)
Indice de refracc.	1,4697 (25°)	1,4765 ( - )	----	----	----
Indice de iodo	101,4	74	106	95	76-78
Indice de sap.	187,1	173	183,8	183,8	190-192
Insap. %	0,92	----	0,47	0,55	----
Acidos sat. % de ác. totales	13,00	----	48,08	53,47	----
Acidos sat. % de aceite	12,12	----	----	----	----
Acidos no sat. % de ác. tot.	87,00	----	51,32	46,53	----
Acidos no sat. % de aceite	81,20	----	----	----	----
Autor	Aceite estudiado	(1)	(2)	(2)	(3)

TABLA II - CONSTANTES FISICO-QUIMICAS DE ACEITES DE  
SEMILLAS DE BOMBACACEAS (Continuación)

Constantes	<i>Adansonia Digitata</i>	<i>Adansonia Grandi-dieri</i>	<i>Adansonia Grandi-dieri</i>	<i>Adansonia Madagas-cariensis</i>	<i>Bombax Anguli-carpum</i>
Densidad	0,915 (15°)	0,919 (15°)	0,9190 (20°)	0,9198 (15°)	0,9185 (15°)
Indice de refracc.	----	----	1,4585 (40°)	1,4600 (40°)	1,4686 (40°)
Indice de iodo	77	57-66	34,7	67,5	76,0
Indice de sep.	191	190-193	207,6	190,5	203,0
Insép. %	----	----	----	----	----
Acidos sat. % de ác. totales	----	----	42	----	----
Acidos sat. % de aceite	----	----	----	----	----
Acidos no sat. % de ác. tot.	----	----	58	----	----
Acidos no sat. % de aceite	----	----	----	----	----
Autor	(4)	(3)	(5)	(3)	(6)



TABLA II - CONSTANTES FISICO-QUIMICAS DE ACEITES DE SEMILLAS DE BOMBACACEAS (Continuación)

Constantes	Bombax Angulim- carpum	Bombax Malaba- ricum	Bombax Malaba- ricum	Bombax Malaba- ricum	Bombax Globo- sum
Densidad	0,9227 (15°)	0,9208- -0,9300 (15°)	0,9095 (40°)	0,9362 (35°)	0,9215 (15°)
Indice de refracc.	1,4638	1,4610	1,4632	1,4611	----
Indice de iodo	84,0	74-78	84,89	68,11	----
Indice de sap.	195,0	193-194	198,64	196,3	193,9
Insap. %	----	1,0	1,54	1,76	----
Acidos sat. % de ác. totales	----	----	35,6	57	----
Acidos sat. % de aceite	----	----	----	----	----
Acidos no sat. % de ác. tot.	----	----	64,4	43	----
Acidos no sat. % de aceite	----	----	----	----	----
Autor	(7)	(8)	(9)	(10)	(6)

TABLA II - CONSTANTES FISICO-QUIMICAS DE ACEITES DE  
SEMILLAS DE BOMBACACEAS (Continuación)

Constantes	Bombax Aquati- cum	Bombax Aquati- cum	Bombax Aquati- cum	Erioden- dron occi- dentale	Ceiba Pentan- dra
Densidad	0,9286 (25°)	----	0,9184- -0,9218 (20°)	0,9253 (15,5°)	0,9221 ( - )
Indice de refracc.	----	47,2° (40°)	1,4653- -1,4658 (20°)	----	1,4710 (20°)
Indice de iodo	----	41,7	55,8- -58,2	85,9	94,9 (Wijs)
Indice de sap.	----	206,7	202,6	192,0	194,5
Insap. %	----	----	----	----	0,66
Acidos sat. % de ác. totales	----	----	----	----	----
Acidos sat. % de aceite	----	----	----	----	----
Acidos no sat. % de ác. tot.	----	----	----	----	----
Acidos no sat. % de aceite	----	----	----	----	----
Autor	(11)	(12)	(6)	(18)	(13)

TABLA II - CONSTANTES FISICO-QUIMICAS DE ACEITES DE SEMILLAS DE BOMBACACEAS (Continuación)

Constantes	Ceiba Pentandra	Ceiba Pentandra	Ceiba Pentandra	Ceiba Pentandra
Densidad	0,918 (15°)	0,9140- -0,9226 (15°)	0,9109 (30°)	0,9225 (25°)
Indice de refracc.	1,4710 (20°)	1,463 (40°)	1,4678 (30°)	1,4691 (25°)
Indice de iodo	94,3	89,6- -101,5 (Hübl)	95,6 (Hanus)	94,1
Indice de sap.	191,0	192,2- -194,2	192,1	191,6
Insap. %	0,8	1,2	0,78	0,94
Acidos sat. % de ác. totales	----	----	----	----
Acidos sat. % de aceite	----	----	18,64	17,15
Acidos no sat. % de ác. tot.	----	----	----	----
Acidos no sat. % de aceite	----	----	75,71	76,32
Autor	(14)	(15)	(16)	(17)

## DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

En el presente trabajo se ha seguido la técnica expuesta en "The Chemical Constitution of Natural Fats", de Hilditch (19), y que se detalla en la parte experimental. De acuerdo con ella se procedió a saponificar unos 200 g. de aceite, a separar el insaponificable y a obtener los ácidos grasos totales. A continuación se efectuó la separación de éstos en "sólidos" y "líquidos" por el macroprocedimiento de Twitchell (20) modificado por Hilditch (21) y que se basa en la utilización de alcohol de 96° como disolvente de las sales de plomo de los ácidos grasos "líquidos".

Debido que al separar el insaponificable se extraen al mismo tiempo los llamados "inhibidores naturales" de la oxidación, hecho comprobado para muchos aceites y que por tanto se hacía probable también para éste, se mantuvieron los ésteres y ácidos "sólidos" y "líquidos" en atmósfera inerte de  $N_2$ , condición que se cumplió asimismo en varias de las operaciones (extracciones, recuperaciones de disolvente, etc.).

La obtención de los respectivos ésteres metílicos a partir de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se llevó a cabo por esterificación con metanol, empleándose una pequeña cantidad de  $SO_4H_2$  como catalizador.

Los ésteres fueron posteriormente sometidos a una destilación fraccionada en el vacío (1 a 3 mm. de Hg) mediante el empleo de la columna cuyas características han descrito Longenecker (22) y Whitmore y Lux (23).

Como material de relleno se utilizaron hélices de vidrio de una vuelta y de aproximadamente 4 mm. de diámetro, que permiten, dentro de los límites fijados por los caracteres de la columna, un alto poder separador (Superior a 10 platos teóricos).

De las destilaciones efectuadas de los ésteres metílicos "sólidos"

dos" y "líquidos" provinieron series de fracciones sobre las que se determinaron los índices de saponificación, que permiten calcular los pesos moleculares medios, y los índices de iodo; estos valores, conjuntamente con el peso de cada fracción, permitieron resolver la composición de cada una de ellas. De esta manera se pudo hallar por cálculo la composición de los ésteres metílicos y ácidos "sólidos" y "líquidos" y finalmente la proporción en que cada ácido se encuentra en el aceite, para lo cual se hubieron de tener en cuenta aquellas composiciones y el contenido del aceite en ácidos "sólidos" y "líquidos".

En el cuadro siguiente se resume la composición final hallada, figurando en él la composición por ciento de ácidos totales, de ácidos sólidos, de ácidos líquidos y de aceite.

A continuación se han puesto los dos cuadros que muestran el detalle de la destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".

---

TABLA III

Ácidos		Ácidos % de ácidos tot.	Ácidos % de ácidos sól.	Ácidos % de ácidos líq.	Ácidos % de aceite
Saturados	Mirístico (C <sub>14</sub> )	2,12	1,41	2,23	1,98
	Palmitico (C <sub>16</sub> )	17,93	73,12	9,69	16,73
	Estearico (C <sub>18</sub> )	0,78	6,05	--	0,73
	Araquídico (C <sub>20</sub> )	0,08	0,53	--	0,07
	Behénico (C <sub>22</sub> )	0,92	7,11	--	0,86
No. Saturados	Oleico (C <sub>18</sub> )	31,45	11,78	34,39	29,35
	Linoleico (C <sub>18</sub> )	42,04	--	48,31	39,23
	Eicosenoico (C <sub>20</sub> )	4,68	--	5,38	4,37

Fracción	Peso fracción	Temperatura del baño, Co	Temperatura de media columna, Co	Temperatura de cabeza de columna, Co	Índice de todo	Índice de saponific.	Peso molecu- lar medio	Esteres de ácidos saturados						Oleato de metilo
								C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>22</sub>		
1	1,54	220-222	170-172	110-128	0	209,2	268,1	0,11	1,43	---	---	---	---	---
2	2,34	222-225	172-184	128-133	0	207,6	270,2	0,01	2,33	---	---	---	---	---
3	3,29	225-230	184-189	133-133	0	207,8	269,9	0,05	3,24	---	---	---	---	---
4	4,98	230-250	189-250	133-138	0,7	207,7	270,0	0,07	4,87	---	---	---	---	0,04
5	1,84	250-260	250-255	138-148	13,7	193,5	289,8	---	0,53	1,02	---	---	---	0,29
R	2,94	---	---	---	48,4	176,0	318,7	---	---	---	0,09	1,19	1,19	1,66
Totales								0,24	12,40	1,02	0,09	1,19	1,19	1,99
Esteres % de ésteres sólidos								1,42	73,24	6,03	0,53	7,03	7,03	11,75
Ácidos % de ácidos sólidos								1,41	73,12	6,05	0,53	7,11	7,11	11,78
Ácidos % de aceite								0,17	8,86	0,73	0,07	0,86	0,86	1,42

TABLA IV - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS SOLIDOS

Fracción	Peso Fracción	Temperatura del baño, Co	Temperatura de media columna, Co	Temperatura de cabeza de columna, Co	Índice de todo	Índice de saponific.	Peso molecular medio	Esteres de ác. sat.		Esteres de ác. no sat.			Insaponificable
								C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>20</sub>	
1	2,18	210-217	170-184	97-128	18,0	214,8	261,1	0,84	1,07	0,09	0,18	---	---
2	3,34	217-223	184-193	128-131	13,6	207,5	270,3	0,20	2,83	0,10	0,21	---	---
3	3,40	223-227	193-202	131-150	109,9	196,9	284,9	0,36	0,46	0,82	1,76	---	---
4	6,01	227-232	202-204	150-153	144,8	190,1	295,1	---	---	1,91	4,10	---	---
5	6,41	232-238	204-204	153-155	144,2	190,7	294,1	---	0,21	1,68	4,52	---	---
6	11,12	238-242	204-216	155-162	142,0	191,3	293,2	---	0,72	2,48	7,92	---	---
7	8,46	242-265	216-231	162-162	137,9	190,8	294,0	---	0,35	2,67	5,44	---	---
8	5,01	265-270	231-235	162-165	120,4	191,3	293,2	---	0,41	2,20	2,40	---	---
9	7,32	270-284	235-287	165-173	96,8	186,3	301,1	---	---	4,75	1,02	1,32	0,23
R	9,62	---	---	---	107,5	185,9	301,7	---	---	4,66	2,47	2,01	0,48
62,87 Totales								1,40	6,05	21,36	30,02	3,33	0,71
Esteres % de ésteres líquidos								2,25	9,73	34,36	48,30	5,36	
Acidos % de ácidos líquidos								2,23	9,69	34,39	48,31	5,38	
Acidos % de aceite								1,81	7,87	27,92	39,23	4,37	

Los índices de saponificación y pesos moleculares medios subrayados han sido corregidos de insaponificable.

TABLA V - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS LIQUIDOS



DETALLE DEL CALCULO DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES  
DE LA DESTILACION DE ESTERES SOLIDOS

Fracciones 1, 2 y 3. Observando la tabla IV vemos que estas fracciones tienen índice de iodo cero y, en consecuencia, estarán compuestas en su totalidad por ésteres saturados.

Los pesos moleculares medios de estas fracciones son intermedios entre el PM del miristato de metilo (242,3) y el del palmitato de metilo (270,4), y la composición se expresa, por tanto, en los mismos. El cálculo se realiza resolviendo sistemas de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} x + y &= W \\ \frac{x}{270,4} + \frac{y}{242,3} &= \frac{W}{PM_w} \end{aligned}$$

siendo:

x = palmitato de metilo

y = miristato de metilo

W = peso de la fracción

que se hallan divididos, en la segunda ecuación, por sus respectivos pesos moleculares.

Los resultados obtenidos en el cálculo de estas fracciones pueden verse en la tabla IV.

Fracciones 4, 5 y residuo. En estas fracciones, que tienen índice de iodo, pero bajo, se calcula la parte no saturada como oleato de metilo por medio de la expresión siguiente:

$$85,7 \cdot x = W \cdot I_w$$

donde:

x = oleato de metilo

W = peso de la fracción

I<sub>w</sub> = índice de iodo de la fracción

85,7 = índice de iodo del oleato de metilo

Para resolver la parte saturada de las mismas se calcula primeramente el peso molecular medio de los ésteres metílicos saturados presentes en cada fracción utilizando la ecuación:

$$\frac{x}{296,2} + \frac{y}{PM_y} = \frac{W}{PM_w}$$

en la que:

x = oleato de metilo (calculado)

y = ésteres metílicos saturados (W-x)

W = peso de la fracción

296,2 = PM del oleato de metilo

PM<sub>y</sub> = peso molecular medio de los ésteres saturados  
(valor buscado)

PM<sub>w</sub> = peso molecular medio de la fracción

En el siguiente cuadro se indican los valores hallados de PM<sub>y</sub> para estas fracciones:

TABLA VI

Fracción Nº	Oleato de metilo g.	Esteres sat. g.	PM <sub>y</sub>
4	0,04	4,94	269,9
5	0,29	1,55	288,2
Residuo	1,66	1,28	352,4

Los valores así calculados de PM<sub>y</sub> se encuentran:

- en la fracción 4, entre el PM del miristato de metilo (242,3) y el del palmitato de metilo (270,4);
- en la fracción 5, entre el PM del palmitato de metilo y el del estearato de metilo (298,4);
- en el residuo, entre el PM del araquidato de metilo (326,5) y

el del behenato de metilo (354,5).

En todos los casos se calculan los ésteres saturados repartiéndose y de la expresión anterior entre los ésteres metílicos de los ácidos saturados z y u consecutivos entre cuyos pesos moleculares  $PM_z$  y  $PM_u$  resulte comprendido  $PM_y$ , resolviendo sistemas del tipo:

$$\begin{aligned} z + u &= y \\ \frac{z}{PM_z} + \frac{u}{PM_u} &= \frac{y}{PM_y} \end{aligned}$$

Los valores hallados se encuentran en la tabla IV.

---

DETALLE DEL CALCULO DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES  
DE LA DESTILACION DE ESTERES LIQUIDOS

Fracciones 1, 2 y 3. Para calcular la composición de estas fracciones se admite que la parte no saturada esté formada por oleato y linoleato de metilo que han destilado en ellas en la misma relación que en la fracción inmediata siguiente, es decir, la 4, y que es de 68,22 % de linoleato y 31,78 % de oleato. A la mezcla oleato-linoleato en tal proporción corresponde un índice de iodo de 145,0 y un peso molecular medio de 295,1 (Índice de saponificación 190,1), pudiéndose calcular la cantidad de mezcla oleato-linoleato que ha destilado en cada fracción por medio de la ecuación:

$$145,0.x = W.Iw$$

siendo:

x = peso de la mezcla oleato-linoleato

W = peso de la fracción

Iw = índice de iodo de la fracción

El peso de la mezcla hallado para cada fracción permite calcular la cantidad de oleato y de linoleato presentes en cada una por medio de la resolución de sistemas como el siguiente:

$$z + u = x$$

$$85,7.z + 172,5.u = x.145,0$$

donde:

x = peso de la mezcla oleato-linoleato

z = oleato de metilo

u = linoleato de metilo

que están multiplicados, en la segunda ecuación, por sus respectivos índices de iodo.

Por diferencia entre el peso total de la fracción (W) y el de la mezcla oleato-linoleato (x) se obtiene la cantidad (y) de mezcla

de ésteres saturados presentes, cuyo peso molecular medio puede calcularse de acuerdo a la expresión:

$$\frac{W}{PMw} = \frac{y}{PM_y} + \frac{x}{295,1}$$

en la cual:

PMw = peso molecular medio de la fracción.

295,1 = peso molecular medio de la mezcla oleato-linoleato

En el cuadro siguiente figuran los valores así hallados para estas fracciones:

TABLA VII

Fracción Nº	Oleato-li- noleato g.	Esteres saturados g.	P.M.M. de los ésteres saturados	Indice de sap. de los ést. sat.
1	0,27	1,91	257,0	218,3
2	0,31	3,03	268,0	209,3
3	2,58	0,82	257,1	218,8

Obsérvese que el peso molecular medio de los ésteres de ácidos saturados en la fracción 3 es inferior al encontrado en la 2.

Esta anomalía representa un factor de error en el cálculo, dado que resulta imposible un comportamiento tal. El error proviene de haber admitido que en todas estas fracciones la parte no saturada está formada por oleato y linoleato de metilo en la misma relación que en la fracción 4. Sin embargo no queda otra alternativa de solución, ya que la pequeña cantidad de material disponible en estas fracciones hizo imposible su exacta resolución, lo que habría implicado el aislamiento de los ésteres saturados por destrucción oxidativa de los no saturados con permanganato de potasio en acetona.

El cálculo se termina repartiendo el peso de los ésteres saturados (y) entre los ésteres metílicos de los ácidos saturados entre cuyos pesos moleculares se halle comprendido el peso molecular medio de los ésteres saturados hallado. En este caso las tres fracciones lo tienen entre los PM del miristato y del palmitato de metilo, por lo que se calculan los respectivos pesos resolviendo sistemas de esta forma:

$$\begin{aligned} z + u &= y \\ \frac{z}{270,4} + \frac{u}{242,3} &= \frac{y}{PM_y} \end{aligned}$$

siendo:

z = palmitato de metilo

u = miristato de metilo

y = peso de los ésteres saturados

que se hallan divididos en la segunda ecuación por sus respectivos pesos moleculares.

Fracción 4. Esta fracción tiene índice de iodo y peso molecular medio comprendidos entre el oleato y linoleato de metilo, por lo que se reparte su peso entre esos dos ésteres resolviendo el sistema:

$$\begin{aligned} x + y &= 6,01 \\ 85,7 \cdot x + 172,5 \cdot y &= 6,01 \cdot 144,8 \end{aligned}$$

donde:

x = oleato de metilo

y = linoleato de metilo

6,01 = peso de la fracción

que se multiplican en la segunda ecuación por sus respectivos índices de iodo.

Fracciones 5, 6, 7 y 8. Dado que estas fracciones presentan un peso molecular medio inferior, aunque ligeramente, al de los és-

terres metálicos de los ácidos oleico y linoleico, cuya presencia comprueba el índice de iodo, debe admitirse que se hallan presentes ésteres saturados con menos de 18 átomos de carbono y, más precisamente, palmitato de metilo.

La composición de estas fracciones debe calcularse entonces con sistemas del siguiente tipo:

$$\begin{aligned}x + y + z &= W \\ \frac{x}{PM_x} + \frac{y}{PM_y} + \frac{z}{PM_z} &= \frac{W}{PM_w} \\ I_x \cdot x + I_y \cdot y + I_z \cdot z &= W \cdot I_w\end{aligned}$$

en los que:

x = palmitato de metilo

y = oleato de metilo

z = linoleato de metilo

W = peso de la fracción

que se hallan divididos en la segunda ecuación por sus respectivos pesos moleculares y multiplicados en la tercera por sus índices de iodo.

Fracción 9 y residuo. En ambos se aisló insaponificable (0,23 g. para la fracción 9 y 0,48 g. para el residuo) por lo que se efectuó la necesaria corrección del peso molecular medio que, de 315,7 para la fracción 9 y 317,8 para el residuo, pasaron a 301,1 y 301,7 respectivamente.

Los índices de iodo señalan la presencia de oleato y linoleato de metilo, pero los pesos moleculares medios, superiores al PM del oleato de metilo, indican que también se hallan presentes ácidos con más de 18 átomos de carbono, que, dada la dificultad de establecer de que ácidos se trata, se calculan como eicosenoato de metilo (monoetilénico). De acuerdo con estas consideraciones el peso de estas fracciones se reparte entre oleato, linolea-

to y eicosenoato de metilo resolviendo sistemas del mismo tipo que los utilizados para las fracciones 5, 6, 7 y 8. Los valores obtenidos figuran en la tabla V.





VALORES DE RECONSTRUCCION

Para juzgar acerca de la corrección con que se han efectuado las determinaciones propias de un análisis de esta clase, el procedimiento mas práctico consiste en reconstruir los índices de iodo y de saponificación de los ésteres y ácidos "sólidos" y "líquidos" y del aceite en base a la composición de las fracciones y residuos obtenidos por destilación y comparar luego esos valores calculados con los obtenidos por determinación directa. Si las operaciones han sido bien conducidas ambas clases de valores deben, aproximadamente, coincidir.

El siguiente cuadro presenta los índices de iodo y de saponificación de los ésteres, los ácidos y del aceite:

TABLA VIII

	Indice de iodo		Indice de saponificación	
	Determinado	Calculado	Determinado	Calculado
Esteres sólidos	10,3	10,1	199,0	200,7
Esteres líquidos	115,2	116,8	192,7	191,7
Acidos sólidos	11,5	10,6	210,6	211,7
Acidos líquidos	120,6	122,9	199,0	201,6
Aceite	101,4	101,9	187,1	189,4

Los errores observados son despreciables pues están dentro de los límites experimentales de este tipo de trabajo, que requiere gran número de operaciones, pudiéndose, por tanto, considerar aceptables los valores obtenidos.

SOBRE INDICE DE IODO DE INSAPONIFICABLE

Siguiendo la técnica de Rosovsky (24) se estudió la variación del índice de iodo del insaponificable en función del grado de extracción. Los datos que figuran en el siguiente cuadro dan cuenta del comportamiento observado:

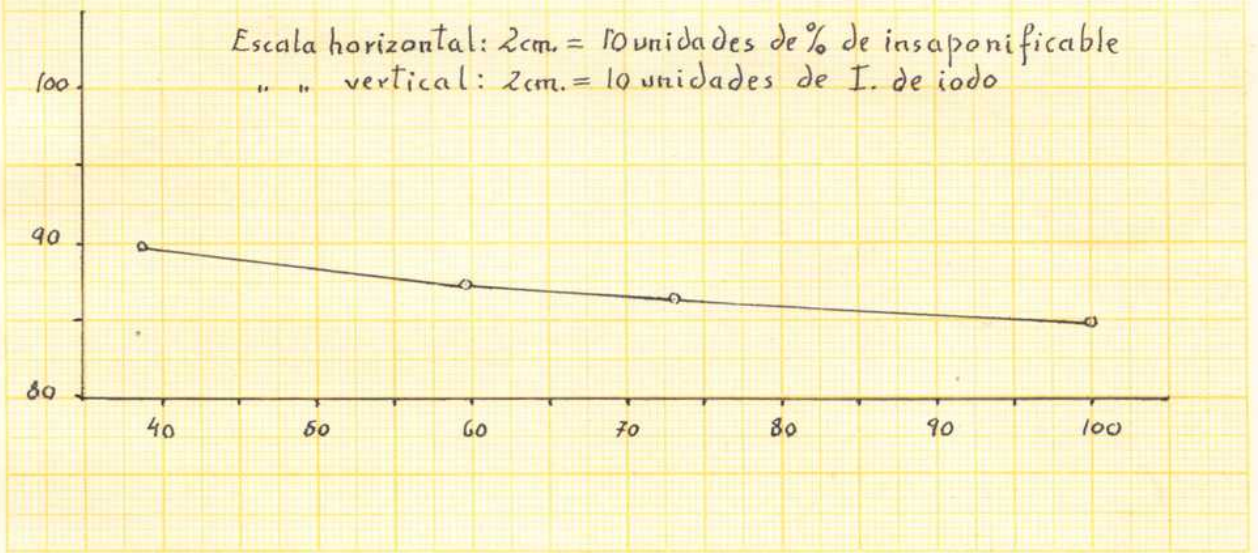
TABLA IX

Extracción Nº	Insaponifi- cable extra- ído en g.	Insap. extr. hasta cada extracción % de aceite	I. de iodo del insap. de cada ex- tracción	Insap. hasta cada extracc. en % de in- sap. total	I. de iodo del total hasta cada extracción
1	0,0838	0,32	89,9	38,7	89,9
2	0,0453	0,50	82,8	59,7	87,4
3	0,0295	0,62	81,7	73,3	86,3
4-8	0,0576	0,85	80,9	100,0	84,9

El gráfico de la página siguiente corresponde a los valores consignados en las dos últimas columnas y muestra con claridad que el índice de iodo del insaponificable de este aceite decrece con el grado de extracción en forma muy poco pronunciada.

---

Escala horizontal: 2cm. = 10 unidades de % de insaponificable  
" " vertical: 2cm. = 10 unidades de I. de iodo



-25-

**COMPARACION CON LAS COMPOSICIONES DE ACEITES DE SEMILLAS DE OTRAS BOMBACACEAS**

Figuran a continuación, como datos comparativos, las composiciones de aceites de semillas de Bombacáceas halladas en la literatura:

TABLA X

Ácidos		Adansonia Grandidieri	Bombax Malabaricum	Bombax Malabaricum	Ceiba Pentandra	Ceiba Pentandra	Chorisia Insignis
Mirístico	% ác. tot.	7,6	---	---	---	---	2,12
	% aceite	---	---	1,2	0,5	---	1,98
Palmítico	% ác. tot.	32,5	28,3	---	---	---	17,93
	% aceite	---	---	23,6	15,9	---	16,73
Esteárico	% ác. tot.	---	7,3	---	---	---	0,78
	% aceite	---	---	---	2,3	---	0,73
Araquídico	% ác. tot.	---	---	---	---	---	0,08
	% aceite	---	---	---	0,8	---	0,07
Behénico	% ác. tot.	---	---	---	---	---	0,92
	% aceite	---	---	---	---	---	0,86
Oleico	% ác. tot.	36,5	49,9	---	---	---	31,45
	% aceite	---	---	64,9	49,8	49,6	29,35
Linoleico	% ác. tot.	8,7	14,5	---	---	---	42,04
	% aceite	---	---	7,5	29,3	26,7	39,23
Eicosenoico (C <sub>20</sub> )	% ác. tot.	---	---	---	---	---	4,68
	% aceite	---	---	---	---	---	4,37
No determinado	% ác. tot.	14,7	---	---	---	?	---
	% aceite	---	---	---	---	?	---
Autor		(5)	(9)	(10)	(16)	(17)	Aceite estudiado

## PARTE EXPERIMENTAL

1°. Determinación de constantes. En la tabla I figuran los valores obtenidos utilizando los métodos oficiales de A.O.A.C.

2°. Saponificación. Se usaron para esta operación 201,05 g. de aceite que se saponificaron siguiendo la técnica de Hilditch (25) con 120 g. de KOH disueltos en 1 litro de alcohol etílico de 96° e hirviendo a reflujo 6 horas..

3°. Separación de insaponificable. De la solución alcohólica de jabones, obtenida en la forma indicada, se extrajo el insaponificable haciendo uso del aparato descrito por Hilditch (26), que permite realizar la extracción en forma continua.

La solución se puso en el frasco de extracción y se agregaron 1 litro de alcohol etílico, 1,5 litros de agua y éter de petróleo en cantidad suficiente como para llenar el espacio restante del mismo frasco. Además se colocaron en el balón de producción de vapor de éter de petróleo 200 ml. del mismo, que se hervían a baño maría. Los vapores desprendidos, condensados en el refrigerante, se dirigen conducidos por un tubo a la parte inferior del frasco extractor. Regulando la agitación adecuadamente se forma en la parte inferior del frasco una emulsión que facilita la extracción, mientras que en la parte superior queda una capa de éter sin emulsionar que, por presión hidrostática, va pasando a través de un sifón al balón productor de vapores en el cual queda el insaponificable separado.

Esta operación se continuó durante 30 horas al cabo de las cuales la solución etérea del insaponificable se llevó a una ampolla de decantación donde se lavó con solución de KOH al 12 ‰. La capa acuosa se reextractó con éter, uniéndose esta capa etérea con la primitiva, mientras que el agua de lavado se conservó para unir a los jabones. La solución etérea del insaponificable se lavó

luego repetidas veces con agua hasta reacción neutra a la fenoltaleína, se secó con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro, filtró y recuperó el éter por destilación, eliminándose los últimos restos del mismo en estufa de vacío a  $100^\circ \text{C}$ . hasta constancia de peso.

La cantidad de insaponificable obtenido resultó ser de 1,85 g. correspondiente al 0,92 % de aceite. Otra parte, mas reducida, del insaponificable, retenida por los jabones, aparece en la última fracción y el residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos".

4°. Obtención de los ácidos totales. La solución de jabones de potasio remanente de la operación anterior se concentró sobre tela, en atmósfera de  $\text{N}_2$ , hasta reducir su volumen a la mitad.

Se le añadieron luego 80 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1:1 agitando enérgicamente. Los ácidos grasos liberados se extrajeron con éter de petróleo en 3 extracciones sucesivas con 150 ml. de éter etílico por vez en ampollas de decantación. Se reunieron los extractos y se lavaron con agua hasta reacción neutra a la fenoltaleína.

El líquido de lavado del insaponificable se trató en la misma forma con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1:1, extracción con éter etílico y lavado con agua hasta reacción neutra, agregando el extracto etéreo a lo obtenido anteriormente. La solución etérea de los ácidos totales se secó luego con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro, filtró y recuperó el éter por destilación a baño maría, con posterior eliminación de los restos del mismo en estufa de vacío hasta constancia de peso.

Se obtuvieron 186,42 g. que corresponden al 92,7 % de aceite.

Una nueva determinación en pequeño permitió corregir este dato a 93,32 %.

Se determinaron las siguientes constantes:

Indice de iodo:	101,8
Peso molecular medio:	277,7
Indice de saponificación:	201,6

5°. Separación de los ácidos "sólidos" y "líquidos". De los ácidos totales se disolvieron 150,82 g. en 725 ml. de alcohol etílico de 96° y se mezcló a ebullición con otra solución constituida por 105 g. de acetato de plomo disueltos en 750 ml. de alcohol y 30 ml. de ácido acético glacial. Se agitó y dejó reposar 24 horas a temperatura ambiente con lo que precipitaron las sales insolubles de plomo de los ácidos "sólidos". Se filtró por Buchner, lavando 3 veces con alcohol que se añadió a las aguas madres, y se recrystalizaron las sales insolubles disolviéndolas en caliente en 1,5 litros de alcohol, dejando enfriar y reposar 24 horas.

El precipitado, constituido por las sales de plomo de los ácidos grasos "sólidos", se trasladó en forma cuantitativa a un vaso de precipitados de un litro con ayuda de agua caliente y HCl 1:1 para descomponer los jabones. Se calentó a baño maría agitando hasta separación neta de una capa límpida de ácidos grasos fundidos, mientras que contemporáneamente se producía la precipitación de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ .

La capa de ácidos grasos, solidificada por enfriamiento, se disolvió en 200 ml. de éter etílico en un segundo vaso de donde se transvasó en forma cuantitativa a una ampolla de decantación de 2 litros, extrayéndose 4 veces con 300 ml. de éter etílico por vez, utilizado primeramente para lavar el recipiente de cristalización, vasos, precipitado de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  y varillas.

Los extractos etéreos reunidos se lavaron con agua hasta desaparición de reacción ácida al papel de tornasol. Las aguas de lavado fueron a su vez reextractadas con éter y estos extractos, reunidos y lavados con agua hasta desaparición de reacción ácida, se agregaron a los primeros. Todos los extractos etéreos conteniendo ácidos "sólidos", reunidos, se secaron en ampolla de decantación con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , se filtraron, se recuperó el éter por destilación, eliminándose los restos del mismo en estufa de vacío.

El peso de los ácidos "sólidos" obtenidos fué de 19,49 g. que representan el 12,12 % del aceite.

Del filtrado, que contenía las sales de Pb de ácidos "líquidos", se separó primeramente el alcohol por destilación en atmósfera de  $N_2$  y luego se trató con 150 ml. de HCl 1:3 en caliente y se llevó a una ampolla de 2 litros, lavando el recipiente anterior con porciones de agua que se agregaron al contenido de la ampolla, dejando luego enfriar. Se extrajo con éter y se siguió la misma técnica que para ácidos "sólidos".

Se obtuvieron 130,55 g. correspondientes al 81,20 % del aceite. Los resultados, resumidos, son los siguientes:

TABLA XI

Ácidos	por 100 g. de aceite	por 100 g. de ác. tot.	Índice de iodo	PM medio	Índice de sap.
Sólidos	12,12	13,00	11,5	265,8	210,6
líquidos	81,20	87,00	120,6	281,9	199,0

6°. Esterificación con alcohol metílico. Se efectuó por separado la esterificación de ácidos "sólidos" y "líquidos". Se agregaron a los ácidos 4 veces su peso de alcohol metílico y 0,5 %, con respecto al alcohol, de  $SO_4H_2$  concentrado y se calentó a reflujo 6 horas. Luego se eliminó el alcohol en exceso por destilación, se disolvieron los ésteres en alcohol etílico y se trasladaron cuantitativamente a una ampolla de decantación. Se lavó con agua hasta eliminación de acidez y luego con  $CO_3K_2$  en solución al 0,5 % para transformar en jabones los ácidos no esterificados; se lavó nuevamente con agua, se secó con  $SO_4Na_2$  anhidro, se filtró, recuperó el éter por destilación y eliminaron los residuos de éste en estufa de vacío hasta constancia de peso.



Los rendimientos y constantes determinados son los siguientes:

TABLA XII

Esteres	Acidos esterificados g.	Esteres obtenidos g.	Rendimiento %	Indice de iodo	PM medio	Indice de sapon.
Sólidos	17,70	18,43	98,9	10,27	281,9	199,0
Líquidos	81,58	84,62	98,8	115,2	294,7	190,0

7°. Destilación. Se empleó la columna de Longenecker (22) y Whitmore y Lux (23), habiéndose usado un relleno constituido por helicoides cilíndricos de una sola vuelta. En los trabajos mencionados se hallan especificados las características y manejo de la columna. En las destilaciones realizadas se mantuvo el vacío entre 1 y 3 mm. de mercurio.

Los resultados obtenidos en la destilación de ésteres "sólidos" y "líquidos" se hallan en las tablas IV y V.

8°. Determinación de pesos moleculares medios. Estas determinaciones se llevaron a cabo según la técnica oficial del A.O.A.C., utilizando fracciones de 1,5 - 2 g., exceptuados los casos de fracciones poco abundantes en que la cantidad se redujo a 1 g. aproximadamente. La saponificación se efectuó en Erlenmeyer de 250 ml., de boca esmerilada, al que se adaptaba un refrigerante de aire de 1 m. de longitud provisto en su extremo de un tubo con cal sodada. Se agregaban 25 ml. de solución de KOH (40 g. por litro) en alcohol etílico de 96° libre de aldehidos, se calentaba a baño maría y se mantenía hirviendo a reflujo 1 hora. Se retiraba luego el Erlenmeyer del baño maría, se enjuagaba el refrigerante por su parte interna con alcohol etílico y se destapaba y enjuagaba el tapón esmerilado. La solución alcohólica obte-

nida se titulaba por retorno con solución 0,5 N. de HCl, utilizando fenolftaleína como indicador. Además de las determinaciones sobre fracciones se practicaron 2 en blanco para cada caso.

9°. Indice de iodo. Estas determinaciones se efectuaron según el método de Hanus, uno de los métodos oficiales del A.O.A.C., sobre fracciones de peso comprendido entre 0,2 y 0,3 g.

10°. Indice de iodo del insaponificable. Se determinó sobre el mismo siguiendo la técnica dada por Rosovsky (24) y de acuerdo al método de Rosenmund-Kuhnhenm (27). Los resultados, que muestran la variación del índice de iodo en función del grado de extracción, pueden verse en la tabla X.

11°. Insaponificable en la fracción 9 y residuo de la destilación de los ésteres metílicos líquidos. Se determinó sobre los líquidos resultantes de las determinaciones de índice de saponificación de los mismos, correspondientes a 2,3431 y 2,2411 g. respectivamente. Esos líquidos se pasaron independientemente a dos ampollas de decantación, en forma cuantitativa, y alcalinizaron con solución concentrada de KOH en agua, añadiéndose a cada una 85 ml. de agua. Posteriormente se hicieron 4 extracciones con 50 ml. de éter etílico por vez y los extractos reunidos fueron lavados con solución de KOH al 12‰ y finalmente con agua.

Se secó con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , destiló el éter a baño maría y secó en estufa de vacío a 100° C. hasta constancia de peso.

Se obtuvieron 0,1116 g. de insaponificable para el residuo y 0,0735 para la fracción 9, que representan 0,48 y 0,23 g. respectivamente para los totales de fracción obtenidos en la destilación de los ésteres metílicos "líquidos". (Ver tabla V)

12°. Indice de peróxidos. Fué determinado sobre el aceite siguiendo la semimicrotécnica de Riemenschneider, Turer y Speck.(28) Se

pesa exactamente alrededor de 0,2 g. de muestra, se disuelve en 20 ml. de mezcla de ácido acético glacial y cloroformo (3:2 en volumen) y se añade 1 ml. de solución saturada de IK. La mezcla se agita con movimiento circular del frasco, todo lo cual debe ser hecho en ambiente oscuro. Exactamente 1 minuto después de la adición de IK se añaden 100 ml. de agua recientemente destilada y el iodo liberado se titula con solución 0,002 N. de  $S_2O_3Na_2$  en presencia de 2 ml. de solución de almidón al 1%. Si los reactivos empleados son de buena calidad el ensayo en blanco debe dar cero.

Los resultados se expresan en milimoles de agrupación peróxido ( -0-0- ) por Kg. de aceite.

---

RECONOCIMIENTO DE ACIDOS NO SATURADOS

Aproximadamente 3 g. de ácidos "líquidos" se disolvieron en 10 ml. de éter anhidro, se enfrió a 0° C. en hielo y añadió Br<sub>2</sub> en exceso hasta color rojo persistente. Se filtró en frío un ligero precipitado blanco, del cual, previo secado en desecador de vacío, se determinó el punto de fusión, que resultó ser de 110°-113° C., indicando ésto que solo se trata de una pequeña cantidad de ácido 9-10 12-13 tetrabromo-esteárico.

Por consiguiente no se ha comprobado la presencia de ácido lino-lénico.

El filtrado anterior se trató con solución acuosa de SO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> hasta eliminación del exceso de Br<sub>2</sub>; la capa etérea se lavó con agua, secó con SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro, filtró y eliminó el éter a baño maría.

El residuo pastoso se tomó por éter de petróleo y enfrió en hielo, obteniéndose un abundante producto cristalino blanco que fundía, sin recrystalizar, entre 111° y 114° C. Por recrystalización en éter etílico-éter de petróleo se halló un PF de 114°-115° C., temperatura ésta que corresponde a la de fusión del ácido 9-10 12-13 tetrabromo-esteárico.

Estos hechos comprueban la total ausencia de los componentes típicos de los aceites fácilmente secantes y en consecuencia, dado el índice de iodo del aceite, 101,4, puede considerarse a éste como no secante.

---

## CONCLUSIONES

1°. Se ha hecho una revisión bibliográfica hasta el día en lo que se refiere a la composición y características físico-químicas de aceites de semillas de Bombacáceas.

2°. Dentro de esta familia y en nuestro país, en las provincias de Santa Fe, Salta, Jujuy, Tucumán, Catamarca, Santiago del Estero y Corrientes y gobernaciones del Chaco y Formosa, se encuentran ampliamente difundidos el *Chorisia Insignis* y el *Chorisia Speciosa*.

Disponiendo de semillas del primero se obtuvo de ellas, por extracción con éter de petróleo y en la proporción aproximada del 24 %, un aceite no secante cuyas principales constantes de carácter físico-químico fueron determinadas.

3°. Por destilación de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" del mismo se determinó su composición química que, expresada en ácidos por ciento de ácidos totales, es la siguiente:

Mirístico	2,12
Palmítico	17,93
Esteárico	0,78
Araquídico	0,08
Behénico	0,92
Oleico	31,45
Linoleico	42,04
Eicosenoico	4,68

Por lo tanto corresponde considerar como "componentes ácidos mayores" a los ácidos palmítico, oleico y linoleico.

4°. Entre los ácidos que figuran en la composición determinada se

halla el eicosenoico ( $C_{20}$  monoetilénico) que ha sido calculado como componente de la última fracción y residuo de la destilación de ésteres "líquidos". Su presencia no fué caracterizada y por lo tanto debe entenderse que los ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono han sido expresados en ácido eicosenoico.

5°. Entre los componentes no saturados ha sido demostrada la ausencia de ácidos trietilénicos (linolénico) ya que no se obtuvieron, por bromuración, derivados insolubles en éter etílico.

El ácido linoleico fué caracterizado por su transformación en derivado tetrabromo-esteárico de temperatura de fusión característica.

6°. Se ha observado en este aceite que la variación del índice de iodo del insaponificable en función del grado de extracción del mismo es prácticamente nula.

---

*L. Albertis*

FOFNA  
BIBLIOGRAFIA

- (1) H. L. Lacombe - Tribuna farm. (Brasil), 7, 23 (1939)
- (2) F. Sorgés - Lavori ist. botan. Palermo, 5, Apéndice, 37 (1934)
- (3) Jamieson - "Vegetable Fats and Oils". N. York. 1932. Pág. 36
- (4) R. G. Pelly - J. Soc. Chem. Ind., 32, 778 (1912)
- (5) V. Thomas - F. Boiry - Bull. soc. chim., 13, 827-32
- (6) Pieraerts - Mat. grass., 20, 8335 (1926)
- (7) de Mello Geraldés - Rev. botan. appl. et agric. colon., 6,  
54 (1926)
- (8) Anónimo - Imp. Inst. Bull., 18, 335 (1920)
- (9) Kinzo Kafuku - Chuta Hata - J. Chem. Soc. Japan, 54, 174  
(1933)
- (10) C. Venkata Rao - M. Narasinga Rao - Venkateswarlu - J. Chem.  
Indian Soc., 20, 403 (1943)
- (11) Th. Peckolt - Ber. D. Pharm. Gesellsch., 10, 168 (1900)
- (12) Bolton - "Oils, Fats and Fatty Foods". 1928. Pág. 252
- (13) W. H. Dickhart - H. P. Trevithick - Am. J. Pharm., 94, 34  
(1922)
- (14) C. D. V. Georgi - Malayan Agr. J., 10, 284 (1922)
- (15) Anónimo - Bull. Imp. Inst., 24, 18 (1926)
- (16) A. O. Cruz - A. P. West - Philippine J. Sci., 46, 131 (1931)
- (17) E. P. Griffing - C. L. Alsberg - Ind. Eng. Chem., 23, 908  
(1931)
- (18) S. Lomanitz - J. Ind. Eng. Chem., 4, 625 (1912)
- (19) Hilditch - "The Chemical Constitution of Natural Fats".  
London. 1941.
- (20) Twitchell - J. Ind. Eng. Chem., 13, 806 (1921)
- (21) Hilditch - Obra citada - Pág. 371
- (22) Longenecker - J. Soc. Chem. Ind., 56, 199 (1937)
- (23) Whitmore - Lux - J. Amer. Chem. Soc., 54, 3453 (1932)

# FOENBA

- (24) Rosovsky - Tesis - Fac. C. E. F. y N. Buenos Aires. 1944.
  - (25) Hilditch - Obra citada - Pág. 367
  - (26) Hilditch - Obra citada - Pág. 369
  - (27) Rosenmund - Kuhnenn - Z. Nahr. u. Genussm., 46, 154 (1923)
  - (28) R. W. Riemenschneider - J. Turez - R. M. Speck - Oil & Soap,  
20, 169 (1943)
-