

Tesis de Posgrado

Estudio de la composición del aceite de semillas de Colliguaya Intergerrima "duraznillo"

Riganti, Aldo R.

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Riganti, Aldo R.. (1946). Estudio de la composición del aceite de semillas de Colliguaya Intergerrima "duraznillo". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0471_Riganti.pdf

Cita tipo Chicago:

Riganti, Aldo R.. "Estudio de la composición del aceite de semillas de Colliguaya Intergerrima "duraznillo"". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0471_Riganti.pdf

T E S I S

Estudio de la composición del

aceite de semillas de

COLLIGUAYA INTROGERRINA

"Duraznillo"

Tesis 471

Presentada por:

AIDO R. RIGANTI

para optar al título de Doctor en Química

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y NATURALES

1946

Quiero expresar mi profunda gratitud y reconocimiento al Doctor Pedro Cattaneo, quien me guió en la ejecución de estos trabajos; por la amplia y desinteresada colaboración que me brindó en todo momento y por los valiosos conocimientos que he adquirido durante la permanencia a su lado.

Quiero, asimismo, agradecer al Doctor Abel Sanchez Díaz, Director de la Oficina Química Municipal por haber hecho posible la realización de estos trabajos en la misma; al Doctor Venancio Doulofeu (cátedra de Química Orgánica, Ingeniería Industrial) por haberme facilitado la columna de destilación; a la Doctora Germaine Karman por su eficaz colaboración; a la Doctora Elsa M. Larnet por haberme facilitado las semillas objeto de estudio y a la Señora Elisa M. de Panama del Instituto Darwiniano por los dibujos suministrados y detalles botánicos de clasificación.

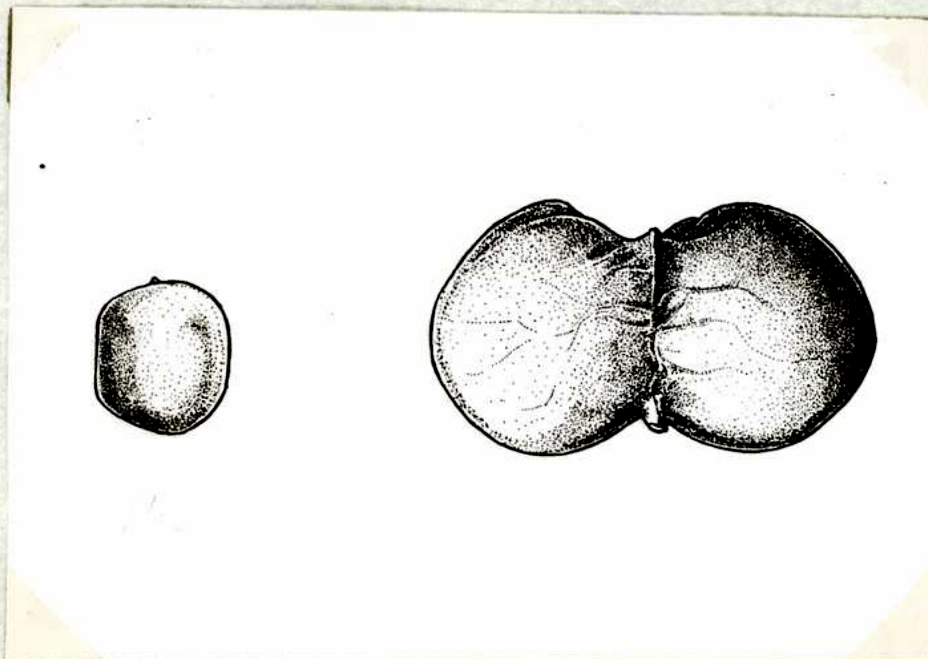
FOETIDA

El objeto de este estudio es la determinación de las características físicas y químicas y la composición en ácidos grasos del aceite de *Colliguaya Intergérrima* (duraznillo, coliguay).

Este vegetal se encuentra ampliamente difundido en el país con carácter de plaga, en las regiones de Mendoza, La Rioja, Neuquén, Río Negro, Chubut y Santa Cruz.

Las fotografías siguientes, tomadas de dibujos efectuados por la Doctora Elisa H. de Panza, del Instituto Darwiniano, proporcionan algunos detalles y características del vegetal y fruto del mismo.

Colliguaya Intergérrima (Gillies et Hooker)



Semilla (x 8)

Fruto (x 2)



Una Fructifera (tamño natural)

Las semillas, punto de partida de estos estudios, fueron conseguidas en los alrededores del lago MUYTERS, (Valle de Sar- miento) Gobernación del Chubut, habiendo sido cosechadas en es- tado de maduras.

El aceite se obtuvo por tratamiento exhaustivo de las mis- mas con éter de petróleo.

Los rendimientos observados fueron de 30,5 % de aceite en semilla entera y de 52,6 % en semilla libre de cartosa.

Sobre el mismo se han determinado las principales constan- tes físicas y químicas, cuyos resultados están expuestos en el siguiente cuadro, figurando también en el mismo, otros valores logrados a través del estudio de composición, pero que se adelan- tan como un complemento necesario de las primeras.

TABLA I

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS

PESO ESPECIFICO A 25°C	0,9188
INDICE DE REFRACCION A 20°C	1,4758
ACIDEZ % (EN OLIVICO)	0,8
INDICE DE IODO (HAWES)	141,1
INDICE DE TIOCIANOGENO	96,8
INDICE DE SAPONIFICACION (A.O.A.C)	189,9
INDICE DE REICHERT-MEISEL (A.O.A.C)	1,8
INDICE DE POLSKY (A.O.A.C)	1,8
INDICE DE AGRILO (A.O.A.C)	6,4
INDICE DE PEROXIDOS (HINNFERSCHWIDER) (MILIMOLAS DE -O-O- POR KG). (56)	8,8
INSAPONIFICABLE %	0,88
ACIDOS GRASOS TOTALES % DE AGRILO	94,08
ACIDOS GRASOS SOLIDOS % DE AGRILO (TWITCHELL)	10,72
ACIDOS GRASOS LIQUIDOS % DE AGRILO (TWITCHELL)	83,36
INDICE DE IODO DE ACIDOS TOTALES	146,7
INDICE DE IODO DE ACIDOS SOLIDOS	12,2
INDICE DE IODO DE ACIDOS LIQUIDOS	142,8
INDICE DE TIOCIANOGENO DE ACIDOS LIQUIDOS	107,0
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS TOTALES	279,6
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS SOLIDOS	266,8
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS LIQUIDOS	281,6

INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS TOTALTE	200,6
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS SOLIDOS	210,2
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS LIQUIDOS	199,2
INDICE DE IODO DEL INSAPONIFICABLE (HORNEMAN-KUMERTEN)	68,4
REACCION DE BLANZ (ACIDO ANAGILICO)	vestigios
REACCION DE HALTNER (ACIDE DE LING)	positiva
REACCION DE KREISS (MANGANES)	negativa

El valor del índice de saponificación indica desde ya una composición muy semejante a las de la mayor parte de los aceites de semillas, con exclusión de ácidos volátiles en el vapor de agua (solubles e insolubles) como lo corrobora el índice de Reichert Meissl y el número de Polenske.

El valor del índice de Iodo coloca este aceite dentro de los límites correspondientes a los aceites secantes lo cual se afirma teniendo en cuenta que la reacción de Halpen (aceite de lino) es positiva.

El índice de Peróxidos fué obtenido con el objeto de establecer, antes de comenzar el estudio de composición, si se habían producido fenómenos de oxidación durante el proceso de extracción.

El valor encontrado, 8,5 milimoles de -O-O- por kilogramo de aceite, cubre con posibilidad.

El valor del índice de acido, 6,4 , carece de significado en el sentido de que la probable existencia de hidroxídeos, pudiéndoselo atribuir a la existencia de mono y di-glicéridos y a componentes hidroxilados contenidos probablemente en el insaponificable.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS DE CONSTANTE
EVOLUCION Y CRITICA DE LOS ASPECTOS EUPHORNIACAE.

En los cuadros siguientes figuran los datos logrados en la revisión bibliográfica efectuada al respecto.-

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS DE AGENTES DE L'EMILIAS ET FUMERBIAGNAS

Constantes	<i>Aleurites Cordata</i>	<i>Aleurites Fordii</i>	<i>Aleurites Moluccana</i>	<i>Aleurites Tripernum</i>	<i>Caperonia Palustris</i>	<i>Craton Elliotianus</i>
Densidad	0,934 0,940 (15°C)	0,939 0,943 (15,5°C)	0,9235 (25°/25°)	--	--	0,927 (15°C)
Indice de refracción	1,5020 1,5098 (20°C)	1,5163 1,5218 (20°C)	1,4749 (25°C)	1,4971 (25°C)	--	--
Indice de Iodo	148-160	157-172 (Sigs)	151,7 (Hams)	187,0 (calc.)	169	147
Indice de saponific.	189-196	189-198	190,8	196,0	--	191,6
Indice de Picoindógeno	80,9	82,6-84,7	97,1	69,9	--	--
Indice de R. Maissl y Polenske	0,3-0,4	--	--	--	--	--
Indice de Acetilo	--	--	--	--	--	--
Acidos	--	--	--	--	--	--
Inasaponif. %	0,4-0,8	0,4-0,8	0,30	0,50	--	--
Acidos sat. % de Ac. Tot.	--	--	--	--	--	10
Acidos sat. % de Acite	6,18	4,4	8,39	16,8 (Bertram)	--	--
Acidos no sat. % de Ac. Totales	--	--	--	--	--	90
Acidos no sat. % de Acite	89,0	90,8	86,61	77,0	--	--
Bibliografía	(45)	(46)	(44)	(43)	(35)	(9)

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS DE AGENTES DE SEMBRAS DE TERNERIAS

Constantes	Euphorbia Helios- copia	Euphorbia Calycina	Euphorbia Erythra- cea	Euphorbia Lathyris	Euphorbia Serrulata	Euphor- bia Pla- typhyllo
Densidad	0,9346 (15°/15°)	--	--	0,9240 0,9240 (20°)	0,9346 (15°/15°)	0,9335 (15°)
Indice de Refracción	1,4847 (15°)	1,4759 (40°)	1,4735 (40°)	1,4712 1,4720 (20°)	1,4840 (20°)	1,4830 (15°)
Indice de Iodo	204,4 (Mjg)	193,2	179,2	81,67 84,95	196,3 (Mjg)	211,6 (Mjg)
Indice de Saponif.	191,1	189	190	197,2 197,5	194	191,1
Indice de Tiocianógeno	--	121,0	105,7	68,05 69,27	--	--
Indices de A. Weisel y Kolosko	--	--	--	--	--	12,3
Indice de Acetilo	5,6	--	--	2,28-3,52	10	6,2
Acidez	--	--	--	0,71-3,62	3,4	1,0
Inesaponif. %	0,78	--	--	0,45 0,58	1,55	0,72
Acidos sat. % de Totales	--	9,0	13,0	8,8	--	--
Acidos sat. % de Aceite	--	--	--	--	--	--
Acidos no sat. % de Totales	--	91,0	87,0	94,2	--	--
Acidos no sat. % de Aceite	--	--	--	--	--	--
Bibliografía	(19)	(3)	(3)	(49) (7)	(22)	(20)

TABLA II (cont.)

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS Y ACETOS DE SEMILLAS DE EUPHORBIACTANT

Constantes	Euphorbia Berrucosa	Festunia elástica	Nevea Bra siliensis	Jatropha Curcas	Jatropha Stimulosa	Joannesia Keverides
Densidad	0,9306 (15°/15°C)	0,9320 (15°C)	0,924 0,930 (15°C)	0,9220 (20°/20°C)	0,9257 (15°C)	0,924 (15°/15°C)
Indice de Refracción	1,4829 (15°C)	1,4788 (15°C)	1,4665 1,4685 (40°C)	1,4665 (30°C)	1,4765 (15,6°C)	1,467 (20°C)
Indice de Iodo	200 (aij)	138	133-143	94,8 (Barras)	124,60 127,5	130
Indice de Saponific.	190,4	185	186-196	192,4	186,5	189-192
Indice de Tiosianógeno	--	--	--	--	--	--
Indices de R. Meisel y Kolensake	--	--	0,3-0,5	--	--	--
Indice de Acetilo	10,4	--	--	--	--	--
Acidos	--	--	40	--	--	0,4-2,1
Insaponif.%	1,04	--	0,5-0,8	0,45	--	0,5
Acidos sat. % de Totales	--	--	--	--	16,47	--
Acidos sat. % de Aceite	--	--	16	16,62	--	--
Acidos no sat. % de de Totales	--	--	--	--	65,67	--
Acidos no sat. % de Aceite	--	--	78,4	78,0	--	--
Bibliografía	(21)	(48)	(54) (28)	(4)	(47)	(8)

CONSTANTES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ALGUITAS DE COPIAL DE FURNISHING PAPER

Constantes	Joaquima Princeps	Manihot bichotoma	Manihot Glaziouia	Manihot riauhymia	Mercuria- lis annua	Mercuria- lis Pe- rannia
Densidad	0,9257 (15,5°C)	0,9263 (15°C)	0,9236 0,9250 (15°C)	0,9225 (15°C)	0,933 0,937 (15°C)	0,934 0,937 (15°C)
Índice de refracción	1,4750 (20°C)	1,4661 (40°C)	1,4670 1,4678 (46°C)	1,4681 (40°C)	1,4848 1,4661 (15°C)	1,4646 1,4837 (15°C)
Índice de fondo	118,7 (Hanus)	123	130-138	144,4	205,9 215,6 (Sijje)	205,6 208,8 (Sijje)
Índice de daponific.	192,0	188,0	189-193	187,7	--	--
Índice de floculación	--	--	--	--	--	--
Índice de H. Meissel y Solenske	1,2 0,35	0,0	0,4-0,7	0,42	--	--
Índice de Acetilo	0,7	--	--	--	--	--
Índice	--	1,0	0,6-0,7	1,0	--	--
Índice de daponific.,	1,2	0,82	0,5-0,9	0,75	--	--
Índice ent. de Totales	--	--	--	--	--	--
Índice ent. de Aceite	7,8	--	--	--	--	--
Índice no ent. de de Totales	--	--	--	--	--	--
Índice no ent. de de Aceite	80,45	--	--	--	--	--
Bibliografía	(14)	(15)	(31)	(15)	(30)	(30)

TABLA II (cont.)

CONSTANTES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ACTIVIDAD DE SEMILLAS DE NITROBARIACEAE

Constantes	<i>Mercurialis tormentosa</i>	<i>Omphalea Magnearpa</i>	<i>Alouatta conophora</i>	<i>Reinetta palaher- rina</i>	<i>Reineta Commis</i>	<i>Reineta sankiba- rina</i>
Densidad	0,934 0,925 (15°C)	0,922 (15,0°C)	0,923 0,929 (15,0°C)	--	0,938 0,968 (15°C)	--
Índice de Refracción	1,4640 1,4602 (15°C)	1,4648 (15°C)	1,4635 (15°C)	--	1,4790 1,4813 (15°C)	1,4782 (20°C)
Índice de peso	201,5 209,1 (Wija)	115,0	190-204 (Wija)	209,2 (Hanna)	82-90	82,4 (Wija)
Índice de saponific.	--	193,2	190-192	194	177-187	179,2
Índice de Hoeslandger	--	--	--	--	--	82
Índice de N. Weissl y Polenske	--	--	--	--	0,2-0,3	0,5
Índice de Acetilo	--	--	--	--	143-150	145
Acidez	--	0,2	--	--	--	--
Inesaponif. %	--	0,49	0,2	--	0,2-0,7	0,8
Acidos sat. % de Totales	--	--	--	--	0,3 ?	1,1
Acidos sat. % de Aceite	--	--	--	--	--	--
Acidos no sat. % de Totales	--	--	--	--	98,3	98,9
Acidos no sat. % de Aceite	--	--	--	--	--	--
Bibliografía	(17)	(6)	(33)	(36)	(37) (32)	(1)

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS DE ADITIVO DE SEMILLAS DE EUPHORBIACTATAE

Constantes	Reino dendron Africanus	Reino dendron Mauritanii	Stillingia Sebifera
Densidad	0,934 0,937 (15°C)	0,929 0,931 (15°C)	0,9390 0,9468 (15°C)
Indice de refracción	1,5004 (25°C)	1,4887 (40°C)	1,4617 (25°C)
Indice de Iodo	192 (Wijz)	189-187	169,0 (Hanus)
Indice de saponificación	198,8	191,6-190	206,2
Indice de Viscosidad	80,6	--	100,7
Indices de Reichert Meissl y Rosenke	0,4	0,8-1,2 0,4-0,6	1,64 0,97
Indice de Acetilo	--	--	--
Acidez	0,0	--	3,7
Insaponificable	0,5	0,65	0,76
Acidos satur. % Ac. Totales	--	--	--
Acidos satur. % de Aceite	9,7	--	8,67
Acidos no saturados % Ac. Totales	--	--	--
Acidos no saturados % de Aceite	82,0	--	85,70
Bibliografía	(2)	(32)	(29)

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

El método seguido para establecer la composición química de este aceite se basa en la destilación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos. La resolución de las fracciones obtenidas se logra en base a determinaciones analíticas tales como los índices de iodo, saponificación y ácidos grasos.

Este sistema, de mucha exactitud, posee en la práctica ciertas limitaciones pues dicha precisión queda supeditada a fin que la fracción se encuentre constituida por una mezcla relativamente sencilla.

Es posible colocarse dentro de las condiciones antes mencionadas siguiendo una técnica de operaciones adecuada siendo en tal sentido de positivos resultados la aconsejada por T. F. Hilditch (26), con las modificaciones que en la práctica se hagan necesarias.

De así que se procedió a la saponificación de una cantidad conveniente del aceite en estudio, (ver parte experimental), extracción del insaponificable, aislación de los ácidos grasos totales y separación de los mismos en "líquidos" y "sólidos".

Para tal separación se utilizó el procedimiento de Twitchell, (30), modificación de Hilditch (26), basada en la solubilidad en alcohol etílico de 96° de las sales de plomo de los ácidos grasos no saturados.

Obtenidos los ácidos de ambas porciones, se esterificaron

con alcohol metílico lográndose los ésteres metílicos "líquidos" y "sólidos" los cuales, previa separación de la pequeña parte no esterificada, se destilaron al vacío en forma fraccionada y a presión de 1 mm de Hg.

Las características, dimensiones y detalles del aparato de destilación están citados amplia y claramente en la obra de Kilditch (27). Las características de la columna de destilación utilizada son las indicadas por Longenecker (39) sobre un modelo de Whitmore y Inx (51). Esta columna se usa con un relleno de espirales de vidrio de una sola vuelta (single turn glass helices) de 4 mm de diámetro.

Comastri (12) utilizó esta columna en la determinación de la composición química del aceite de semilla de uva argentina, pero con relleno de anillos de Hasking, (anillos de vidrio de 5x5 mm) y determinó su eficiencia por el método de Mac Cabe y Thiele (40) (11) obteniendo como resultado que la misma era equivalente a la de una columna de 7,2 platos teóricos.

La eficiencia con el relleno actual no se conoce por no haberse aún determinado pero es muy lógico suponer que la misma debe haber aumentado ya que, según Norton (41), este tipo de material es de gran efectividad.

La existencia de ácidos no saturados de hasta tres dobles ligaduras (linolénico) hacen de este aceite un material fácilmente oxidable con la consiguiente inutilización para los fines perseguidos.

Por tal motivo es de imprescindible necesidad efectuar to-

das las operaciones anteriormente en corriente de H_2 y no permitir el contacto prolongado con el oxígeno del aire.

Se consiguió en esta forma obviar tal inconveniente logrando tener siempre el material en condiciones de trabajo.

En las fracciones obtenidas de la destilación de los ésteres metílicos de los ácidos "líquidos" y "sólidos" se llevaron a cabo las determinaciones de los índices de yodo, saponificación (con el cual se calcula el peso molecular medio de la fracción), y tiocianógeno.

La obtención de este valor se hace necesaria por la existencia de ácidos de diferente grado de no saturación. Por comparación de este dato con el de yodo puede saberse si en la muestra se encuentran presentes los tres o dos de ellos y, además, quien predomina.

Con los valores de estos índices y el peso de la fracción se plantean sistemas de ecuaciones, los que permiten establecer la composición en ésteres metílicos de ácidos saturados y no saturados pasando por simples cálculos a la de ácidos y ésteres metílicos "líquidos" y "sólidos".

Finalmente se calcula en la misma forma, la composición en ácidos grasos.

Los cuadros que siguen muestran el detalle y composición de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".

ANÁLISE DE ACIDOS NATURAIS E ACIDOS "LÍQUIDOS"

Sº Peso	Temperatura		Índices					P. S. M.	Est. Met. de Ac. Natur.	Acidos totales do Acidos no naturais em:				
	Base	Cabeza	Todo	Esp.	Índ. de	Índ. de	Índ. de			Índ. de	Índ. de	Índ. de	Índ. de	Índ. de
1 1.34	215-224	95-126	17.5	217.7	297.7	0.65	0.55	0.04	0.07	0.03	-	-	-	-
2 2.01	224-230	126-150	65.6	204.3	274.6	0.28	0.54	0.23	0.38	0.18	-	-	-	-
3 3.96	230-240	150-155	15.3	191.3	293.3	-	0.20	1.10	1.32	0.34	-	-	-	-
4 8.72	240-240	155-162	107.0	191.0	293.7	-	0.28	0.46	3.36	2.12	-	-	-	-
5 12.07	240-250	162-162	164.9	191.1	293.6	-	-	3.90	2.35	2.32	-	-	-	-
6 19.31	250-250	162-162	165.9	190.1	295.1	-	-	3.56	4.00	2.75	-	-	-	-
7 9.69	250-252	162-162	160.7	190.2	294.9	-	-	3.20	3.31	2.60	-	-	-	-
8 4.27	252-252	162-162	167.7	190.7	294.1	-	-	2.71	3.33	2.23	-	-	-	-
9 0.55	252-260	162-170	145.20	182.20	327.50	-	-	3.20	2.32	1.20	0.70	-	-	0.25
8 4.73	-	-	106.40	170.90	330.90	-	-	0.95	0.76	0.35	1.51	0.90	0.90	0.26
Gr. 69.65 Totales.						0.93	1.97	21.73	26.20	19.20	2.21	0.90	0.91	
Acidos 2 de bases totales "líquidos".						1.33	2.03	31.20	37.62	21.82	2.17	1.29	0.73	
Acidos 3 de Acidos "líq. líq."						1.32	2.04	31.44	37.50	21.98	2.11	1.21	-	
Acidos 4 de Acidos						1.09	2.37	26.20	21.50	13.31	2.60	1.10	-	

TAMA IV

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS

Nº Forno	Temperatura		Indices				Esteos Metilicos de Acidos Saturados en:					Tot. Est. A. no Est.
	Baño	Columna		Iodo	Sapo.	F. S. M.	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	
		Medio	Cubeta									
1 2,04	209-207	107-108	109-127	0.	200,1	260,3	0,11	1,53	-	-	-	-
2 2,00	207-210	108-109	107-120	0.	207,2	270,0	-	2,32	0,03	-	-	-
3 2,10	210-216	109-192	130-138	0.	207,2	270,0	-	2,00	0,10	-	-	-
4 2,01	216-230	108-199	130-140	0.	200,0	271,2	-	2,07	0,14	-	-	-
5 2,23	230-230	109-203	132-191	20,3	197,3	204,3	-	2,37	1,62	-	-	1,04
6 2,20	-	-	-	3,3	170,3	229,4	-	-	-	0,07	1,23	0,35
3r. 17, 70	Totales						0,11	10,29	1,94	0,02	1,33	2,09
	Esteos de Esteos Metilicos "Sólidos"						0,02	6,12	10,91	0,11	7,80	11,76
	Acidos de Acidos "Sólidos"						0,01	6,06	1,05	0,11	7,57	11,0
	Acidos de losite.						0,06	7,40	1,17	0,01	0,01	1,27

Teniendo en cuenta las composiciones halladas para los ácidos "sólidos" y "líquidos", se calculó la composición final del aceite, que figura en el siguiente cuadro, expresada en ácidos % de ácidos totales y % de aceite.

Asimismo se agrega una tabla con composiciones de aceites halladas en la literatura y en las cuales es fácil observar la amplia variación existente en las mismas.

Como caso excepcional se cita el de la cera líquida de Simmondsia californica (50) en cuya composición no entran glicéridos pero aparecen alcoholes mono saturados de alto peso molecular.

La composición dada para la misma es la siguiente:

<u>Alcoholes:</u>	Tricosanol . $C_{20}H_{39}OH$:	50	%
	Docosanol . $C_{22}H_{43}OH$:	50	%
<u>Ácidos:</u>	Saturados	:	3,5	%
	Hexadecanoico	:	0,5	%
	Oleico	:	1,4	%
	Tricosanoico	:	64,4	%
	Docosanoico	:	30,2	%

TABLA V

COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE EN ESTUDIO

ACIDOS		Calculados en			
TIPO	ACIDO	% Aceite	% Acidos Totales	% Acidos "Sólidos"	% Acidos "Líquidos"
NATURALES	Mirístico	1,15	1,22	0,61	1,32
	Palmitico	9,77	10,59	68,96	2,84
	Estéarico	1,17	1,24	10,95	--
	Arquíico	0,01	0,01	0,11	--
	Behénico	0,81	0,86	7,87	--
NO SATURADOS	Oléico	27,47	29,21	11,80	31,44
	Linoleico	31,58	33,58	--	27,90
	Linolénico	18,51	19,47	--	21,98
	Tricosáico	2,68	2,85	--	2,21
	Docosáico	1,10	1,17	--	1,51

COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES DE EUPHORBIACTACE

ACIDOS		Aleurites Cordata	Aleurites Fordii	Aleurites Moluccana	Croton Tiliac- tianus	Croton Tiglium
Mirístico	aceite	↑ 7	↑ 7			
	as. tot.				↑ 7	11,3
Palmitico	aceite			4,28	Principal	
	as. tot.	6,19	4,4			
Estéarico	aceite			3,93	10	
	as. tot.					
Arquídicico	aceite			0,08		
	as. tot.	?	?			2,1
Behénico	aceite	↓	↓		↓ 7	
	as. tot.					
Oleico	aceite	18,5	3,9	26,23		
	as. tot.				18,0	55,8
Linoleico	aceite		0,6	89,62		
	as. tot.				88,0	28,8
Linolénico	aceite			20,76		
	as. tot.					
Eicoestéarico	aceite	70,5	86,2	no cont.		
	as. tot.					
Eicosenoico	aceite					
	as. tot.					
Docosenoico	aceite					
	as. tot.					
Ricinoico	aceite					
	as. tot.					
Bihidroxi- estéarico	aceite					
	as. tot.					
Bibliografía		(45)	(46)	(44)	(9)	(37) (8)

TABLA VI (cont.)

COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES DE EUPHORBIACTEAS

ASIGNOS		Euphorbia Calayna	Euphorbia Prythraea	Euphorbia Lathyris	Nevea sp. ciliensis	Jatropha Curcas
Mirístico	% aceite					0,42
	% ac. tot.	17	17	17		
Palmitico	% aceite				7,0	11,30
	% ac. tot.					
Estéarico	% aceite			0,8	8,74	4,80
	% ac. tot.	9,0	13,0			
Araquídico	% aceite				0,26	0,26
	% ac. tot.					
Behénico	% aceite	17	17	17		
	% ac. tot.					
Oleico	% aceite				27,0	60,00
	% ac. tot.	19,0	7,0	91,9		
Linoleico	% aceite				31,0	17,90
	% ac. tot.	12,0	39,0	2,3		
Linolénico	% aceite				19,0	
	% ac. tot.	60,0	41,0			
Tricostéarico	% aceite					
	% ac. tot.					
Tetracosénico	% aceite					
	% ac. tot.					
Docosénico	% aceite					
	% ac. tot.					
Tricosenoico	% aceite					
	% ac. tot.					
Dihidroxi- estéarico	% aceite					
	% ac. tot.					
Bibliografía		(3)	(5)	(49) (7)	(34) (26)	(4)

COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES DE EUPHORBIACTATE

ACEITES		<i>Ricinus Communis</i>	<i>Ricinus Maniharinus</i>	<i>Ricinodendron Africanum</i>	<i>Stillingia sebifera</i>
Mirístico	% aceite % ac. tot.				
Palmitico	% aceite % ac. tot.				0,9
Estérico	% aceite % ac. tot.	6,3	1,1	9,7	2,6
Arquídico	% aceite % ac. tot.				0,14
Behénico	% aceite % ac. tot.				
Oleico	% aceite % ac. tot.	7,0		16,0	10,4
Linoleico	% aceite % ac. tot.	3,5	6,6	11,0	49,8
Linolénico	% aceite % ac. tot.			10,0	28,4
Eleostérico	% aceite % ac. tot.			48,0	
Tricosanoico	% aceite % ac. tot.				
Docosanoico	% aceite % ac. tot.				
Ricinoico	% aceite % ac. tot.	86,0	82,8		
Mihároxí- estérico	% aceite % ac. tot.	1,8			
Bibliografía		(30) (52)	(1)	(2)	(29)

DETALLE DEL CALCULO DE LA COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE
LA DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "LIQUIDOS"

Fracciones 5, 6, 7 y 8.

En estas fracciones cabe calcular solamente ésteres metílicos de ácidos no saturados dado que la parte existente de ésteres de ácidos saturados ha destilado completamente en las 4 fracciones anteriores.

El cálculo de estas fracciones se conduce admitiendo la misma composición en ácidos puesto que el estudio de los valores obtenidos para las constantes permite observar que varían muy poco. Así el peso molecular medio de las mismas muestra como diferencia máxima apenas un par de unidades.

Considerando la fracción 5 puede observarse que el valor de su peso molecular medio, 293,6 , y de su índice de Iodo, 164,9 señalan la existencia de ácidos de más de una doble ligadura e indican como componente al ácido linoléico puesto que el valor de 293,6 es inferior al de los pesos moleculares del oleato y linoleato de metilo.

Los valores de los índices de iodo y tiosianógeno debieran ser superiores a los encontrados, 164,9 y 104,4 , de no existir oleico y linoleico por lo que cabe considerar la mezcla de los tres como componentes de esta fracción.

Los valores de los índices de iodo y tiosianógeno, que

crecen muy lentamente, indican un ligero aumento de los índices de mayor insaturación, lo cual se verrobera por la disminución del peso molecular medio de las fracciones.

Conociéndose los índices que concurren en la constitución de estas mezclas es posible confeccionar sistemas de ecuaciones de tres incógnitas solubles fácilmente por método de los determinantes.

Considerando los tres ésteres ya mencionados, tenemos que, llamando a:

- OLEATO DE METILO : X
- LIBOLATO DE METILO : Y
- HEXOLEATO DE METILO : Z
- PESO DE LA FRACCION : W

y a sus índices, respectivamente:

$$\text{Índices de Iodo} : I_x + I_y + I_z + I_w$$

$$\text{Índices de Tiocianógeno} : T_x + T_y + T_z + T_w$$

podemos formar el siguiente sistema de ecuaciones:

$$X + Y + Z = W$$

$$X \cdot I_x + Y \cdot I_y + Z \cdot I_z = W \cdot I_w$$

$$X \cdot T_x + Y \cdot T_y + Z \cdot T_z = W \cdot T_w$$

El determinante denominador se forma con los valores de

los índices del primer miembro los cuales son conocidos.

Así resulta el siguiente:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ I_x & I_y & I_z \\ T_x & T_y & T_z \end{vmatrix}$$

Los numeradores, para cada incógnita, se forman sustituyendo en el determinante denominador la columna correspondiente por los valores hallados para el término independiente.

Resultaría para \underline{x} un determinante del siguiente tipo:

$$\begin{vmatrix} W & 1 & 1 \\ W \cdot I_x & I_y & I_z \\ W \cdot T_x & T_y & T_z \end{vmatrix}$$

El cociente de ambos nos da el valor buscado. La sustitución de los mismos en las ecuaciones primitivas deben satisfacer las mismas cosas que así sucede.

---0---

Fracción N° 9.

Para la resolución de esta fracción se hizo necesario la corrección de los valores encontrados para sus índices por des-cuento del insignificante existente en la misma.

Los valores sometidos a corrección son los de los índices de Iodo, Saponificación y peso molecular medio. Para el de Tie-

cianógeno no se pudo llevar a cabo por no haberse podido determinar el valor de este índice en el insaponificable por ser el mismo insoluble en el ácido acético concentrado.

Los nuevos datos figuran, junto con los obtenidos directamente, en la planilla de destilación de los ácidos metílicos "líquidos", con el subíndice g (Tabla III).

En esta fracción se observa un marcado descenso de todos los índices y aumento del peso molecular medio.

El índice de tiosianógeno se mantiene aún por encima del correspondiente a los no saturados mono y di-etilénicos por lo que cabe suponer buena proporción de linolénico.

El aumento del peso molecular medio, que llega a 295,4 (corregido) y el descenso de los índices de iodo y tiosianógeno concuerdan en indicar la presencia de ácidos no saturados, mono-etilénicos, de mayor peso molecular que el último mencionado.

Por tal motivo se calcula también aproximadamente como aproximadamente de metilo formando los sistemas con cuatro incógnitas utilizando, como en el caso anterior, los índices de iodo y tiosianógeno y a más el de saponificación.

La resolución de los mismos se efectúa en igual forma que para los anteriores.

—o—

Fracción N° 10.

La complejidad de esta fracción hace imposible su resolu-

ción por los métodos usados si no se efectúan algunas suposiciones.

El estudio de los valores de reconstrucción muestra que han existido probables polimerizaciones durante el proceso de saponificación del aceite, debidas, muy seguramente, a la presencia del ácido linolénico.

Tales sustancias, junto con el resto del insaponificable y productos originados durante la destilación, acompañan a los ésteres metílicos remanentes. Resulta claro que es difícilísimo si no imposible, determinar la cantidad de las mismas, excepto del insaponificable, en estas condiciones, y por tanto necesitamos hacer la primer omisión al considerar como inexistentes las mismas con respecto de los cálculos.

El error que se comete por tal motivo es muy pequeño dado que, si consideramos que en el peso del llamado residuo intervienen unos 2 gramos de ésteres contenidos en la columna y el insaponificable y que en el balón aún existen ésteres sin destilar queda reducido el peso de estos productos a un valor, seguramente, inferior al 1 % del total destilado.

La observación de los valores obtenidos para los índices de esta fracción, corregidos por descuento del insaponificable contenido en la misma, permite observar un marcado descenso de los mismos y un aumento apreciable en el peso molecular medio.

El índice de ticiandégeno se mantiene por encima de los

valores correspondientes a los de los mono y di-etilénicos lo cual unido a un índice de iodo aún alto asegura la existencia de linoléico.

Por otra parte el alto peso molecular encontrado permite afirmar la existencia de otro ácido, únicamente monoetilénico, de peso molecular correspondiente a C_{22} . Se incluye así al ácido docosénico cuyo éster metílico posee un peso molecular de 352,5.

Es así que, descontado el insaponificable, se resuelve el resto considerando la existencia de oleato, linoleato, linolenato, cicosenato y docosenato de metilo, haciendo caso omiso de la pequeña parte de productos polimerizados y otras sustancias formadas durante la destilación.

Para facilitar la resolución, de otra manera engorrosa, sin sumar un error apreciable, se supone:

Que el oleato, linoleato y linolenato de metilo, juntamente con una parte del cicosenato de metilo existente, están en la misma proporción que en la fracción anterior.

Que el resto está constituido únicamente por cicosenato y docosenato de metilo.

Se forman así un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas en la siguiente forma:

$$\begin{array}{lcl} \text{Mezcla de los 4 ésteres} & : & \underline{X} \\ \text{Cicosenato de metilo} & : & \underline{Y} \\ \text{Docosenato de metilo} & : & \underline{Z} \end{array}$$

Resuelto el sistema de determinantes formados con los índices de iodo y de saponificación, se obtienen los valores correspondientes faltando solamente repartir la cantidad hallada para \underline{I} entre los 4 ácidos en la proporción que éstos se encontraban en la fracción anterior.

Fracción N° 4

En esta fracción puede observarse que los valores correspondientes a los índices de iodo y de tiosulfato son inferiores a la N° 5 en 2,1 y 2,9 unidades respectivamente, mientras que el de saponificación sólo difiere en 0,1.

Tales datos permiten conocer que los ácidos no saturados existentes tienen que ser los ya considerados aunque estando la proporción de oleico y linoleico incrementada respecto de la de la fracción siguiente.

En tal situación el índice de saponificación debería mostrar un valor inferior al que realmente posee, 191,0 ; dado que los del oleato y linoleato de metilo son superiores a éste.

Tal hecho, unido a la diferencia de los índices de iodo y tiosulfato ya considerados, permite afirmar la presencia de un ácido saturado de peso molecular inferior al del oleato.

Por tanto, conjuntamente con oleato, linoleato y linoleato de metilo, entra en el cálculo el palmitato de metilo.

Con los valores de los índices de iodo, tiosulfato y

saponificación de los ésteres mencionados y llamando:

- Palmitato de metilo : X
- Oleato de metilo : Y
- Linoleato de metilo : Z
- Linolenato de metilo : W
- Peso de la fracción : W

y a los respectivos índices:

- Índice de Iodo : $I_X + I_Y + I_Z + I_W$
- Índice de tiosulfuro : $T_X + T_Y + T_Z + T_W$
- Índice de saponificación : $S_X + S_Y + S_Z + S_W$

se forma el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 1 \cdot P + 1 \cdot X + 1 \cdot Y + 1 \cdot Z &= W \\
 S_P \cdot P + S_X \cdot X + S_Y \cdot Y + S_Z \cdot Z &= S_W \cdot W \\
 I_P \cdot P + I_X \cdot X + I_Y \cdot Y + I_Z \cdot Z &= I_W \cdot W \\
 T_P \cdot P + T_X \cdot X + T_Y \cdot Y + T_Z \cdot Z &= T_W \cdot W
 \end{aligned}$$

El determinante denominador se forma, como siempre, con los valores de los coeficientes de los términos del primer miembro y se obtienen los datos buscados sustituyendo en el mismo, la columna correspondiente por los valores de los términos independientes y efectuando el cociente de los números encontrados. .

Fracción N° 5.

El estudio de los índices de esta fracción muestra, por análogo razonamiento, que su composición deberá hallarse considerando la existencia de los mismos ácidos que en la fracción anterior (N° 4).

Los valores de los índices de iodo y yodohidrógeno son inferiores a los de la misma, lo que indica un mayor porcentaje de oleico y linoleico.

Sin embargo, así no varían el índice de saponificación y el peso molecular medio, los cuales deberían ser menor y mayor respectivamente que los obtenidos por lo que se confirma la existencia de mayor cantidad de palmitato de metilo.

La resolución de esta fracción se efectúa exactamente igual que para la N° 4.

Fracción N° 2.

Para el cálculo de esta fracción ya se hace necesario nuevamente efectuar suposiciones aunque tal manera de proceder no significa sino cometer errores muy pequeños.

La determinación del índice de yodohidrógeno no fué posible por carecer de material suficiente por lo que se hace necesario calcularlo suponiendo que, en la parte de ésteres no saturados, se encuentra el oleato, linoleato y linolenato de metilo, guardando la misma relación que en la fracción N° 5.

Tal cosa no es estrictamente cierta, pero, como ya se ha dicho, el error que se comete es ínfimo.

Se procede en la siguiente forma:

1°) Se calcula el porcentaje de oleato, linoleato y linolenato de metilo en la parte no saturada de la fracción N° 3.

Sobre el valor hallado se suman los pesos de los tres ésteres se efectúa dicho cálculo encontrando los valores siguientes:

Oleato de metilo	:	29,20	%
Linoleato de metilo	:	48,58	%
Linolenato de metilo	:	22,26	%

Para estos cálculos se consideran los porcentajes determinados y los respectivos índices de los ésteres, hallando, por un simple planteo, el valor de las incógnitas buscadas.

Así, para determinar el índice de iodo se procede en la forma siguiente:

$$\frac{29,20 \times 85,6}{100} + \frac{48,58 \times 172,4}{100} + \frac{22,26 \times 260,4}{100} = 166,62$$

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Índice de iodo	:	166,62
Índice de tiocianógeno	:	105,47
Índice de saponificación	:	190,59
Peso molecular medio	:	294,65

2°) Se calcula la cantidad de no saturados existentes y el índice de yodación que le corresponde.

Considerando los índices de iodo respectivos se plantea el cálculo, en la siguiente forma:

$$166,22 \times I = 65,5 \times 2,01$$

$$\underline{I = 0,791 \text{ grs.}}$$

El índice de yodación se halla en la misma forma:

$$2,01 \times I = 0,791 \times 106,47$$

$$\underline{I = 41,5}$$

3°) Se calcula el peso de la parte de ésteres saturados y el índice de saponificación y peso molecular medio de los mismos.

Restando la diferencia entre los valores del peso de la fracción y el hallado para los ésteres no saturados, se obtiene como dato el de 1,219 gramos.

El índice de saponificación y el peso molecular medio se calculan por el mismo procedimiento usado para el cálculo de valores análogos, obteniéndose los siguientes resultados:

Índice de saponificación : 213,5

Peso molecular medio : 262,7

La consideración de dichos valores indica sin lugar a dudas que sólo cabe considerar como componentes al miristato y

palmitato de metilo, dado que los respectivos índices de éstos ésteres concurren satisfactoriamente para formar, en la adecuada proporción, una mezcla de esas características.

Resolución en ésteres.

Ésteres no saturados.

Conociendo la proporción en que se encuentran en la N° 3 se reparte el peso encontrado en dicha relación.

Ésteres saturados.

Utilizando como datos el peso de los mismos y sus índices de saponificación, se confecciona un sistema de ecuaciones fácilmente soluble por los métodos ya enunciados.

---o---

Fracción N° 1.

El estudio de los índices de esta fracción muestra que la parte de no saturados es muy pequeña y que la porción restante se encuentra constituida por miristato y palmitato de metilo.

La resolución de la misma no ofrece dificultades operando en la forma ya utilizada para resolver la fracción 2. También en ésta se calcula el índice de triacilógeno por las mismas razones ya enunciadas, en base a la suposición de que la proporción de los tres no saturados es la misma que en la fracción anterior.

El error cometido es mucho menor dado que también es mucho menor la parte no saturada.

DETALLE DEL CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN DE LAS FRACCIONES DE

LA DESTILACIÓN DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS"

Fracción N° 1.

Los valores del índice de saponificación y peso molecular medio observados en esta fracción y el valor de \bar{Q} obtenido en la determinación del índice de iodo nos permiten calcular esta muestra como constituida solamente por miristato y palmitato de n-tilo.

Los índices de Reichert-Meisal y Polenske determinados para el aceite alcanzan valores de apenas 1,8 y 1,3 respectivamente, indicativo de que la cantidad de ácidos volátiles solubles e insolubles es prácticamente despreciable.

Tampoco se muestra la existencia de estearato de n-tilo puesto que su peso molecular, 298,5, habría elevado el peso molecular medio de la fracción a un valor muy superior al determinado.

Para la resolución se confecciona un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas utilizando para ello el peso molecular medio determinado, el peso de la fracción y los respectivos pesos moleculares de los ésteres constituyentes.

La solución se encuentra fácilmente eliminando una de las incógnitas por igualación de valores y resta de las ecuaciones resultantes.

Así, llamando a:

Miristato de metilo : \underline{Y}

Palmitato de metilo : \underline{X}

Peso de la fracción : \underline{W}

Peso molecular del miristato de metilo: \underline{P}_y

Peso molecular del palmitato de metilo: \underline{P}_x

Peso molecular medio de la fracción : \underline{P}_w

podemos formar el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} \underline{X} + \underline{Y} &= \underline{W} \\ \frac{\underline{X}}{\underline{P}_x} + \frac{\underline{Y}}{\underline{P}_y} &= \frac{\underline{W}}{\underline{P}_w} \end{aligned}$$

soluble en la forma antedicha.

Fracciones N° 2 y 3.

Los pesos moleculares medios obtenidos para estas fracciones son iguales y su valor muy poco ligeramente superior al del palmitato de metilo puro.

Por lo tanto cabe suponer la existencia de una muy pequeña cantidad de estearato de metilo resolviendo la fracción como mezcla de los dos en la forma indicada.

Fracción N° 4.

En esta fracción aún se observa la carencia de valor para el índice de iodo. Este hecho abona la presunción efectuada respecto de la eficiencia de la columna en lo que respecta a su poder separador puesto que, a pesar de haber destilado en este punto ya el 55,8 % del total sometido a esta operación, no es posible notar la presencia de la más mínima cantidad de oleato de metilo.

El peso molecular medio obtenido es también peso superior al del palmitato de metilo por lo que la revaluación se efectúa considerando la presencia de estearato.

---@---

Fracción N° 5.

Aparece recién en esta fracción el oleato de metilo por lo cual el cálculo varía ligeramente.

Primero es necesario calcular la cantidad presente del mismo en base al índice de iodo hallado.

Obtenido por diferencia el peso de los saturados, se calcula el índice de saponificación y peso molecular medio de los mismos en base a los obtenidos para la fracción y los del oleato de metilo.

Los valores logrados son los siguientes:

Índice de saponificación	:	199,81
Peso molecular medio	:	280,7

Tales valores corresponden a una mezcla de palmitato y estearato de metilo la cual se resuelve en la misma forma que para la fracción anterior.

---0---

Residuo.

Determinada la cantidad remanente de oleato de metilo en el residuo siguiendo el mismo procedimiento que para la fracción anterior, se calcula la cantidad de saturados existentes.

Se determinan los índices de éstos encontrando los siguientes valores:

Índice de saponificación	:	108,4
Peso molecular medio	:	354,1

Estos valores son ligeramente inferiores a los correspondientes al behenato de metilo, atribuyendo la diferencia a que existe también un poco de argemidato de metilo.

Por lo tanto, se resuelve como mezcla de ambos.

---0---

A continuación se dan los valores de las constantes que se consideran de utilidad en los planteos y cálculos efectuados para la resolución de las fracciones destiladas.

TABELA VII

A C I D O S		Índices					Índices					F. S.	Fator de Conversão a Acido.
Tipo	Acido	Co.	Íodo	floc.	Saps.	P. S.	Íodo	floc.	Saps.	P. S.			
ATQ RÁPIDO	tartrato	014	--	--	245,7	228,4	--	--	271,4	242,4	0,94214		
	malato	016	--	--	213,8	256,4	--	--	207,4	270,45	0,94315		
	succinato	010	--	--	197,2	234,4	--	--	147,9	293,5	0,95302		
	oxalato	020	--	--	175,5	212,5	--	--	171,3	326,5	0,95709		
	benzoato	022	--	--	164,7	340,6	--	--	153,2	334,6	0,9624		
ao ATA RÁPIDO	oxalato	018	9,9	89,9	190,6	222,5	35,6	15,6	189,2	296,5	0,95272		
	malato	010	181,0	90,5	20,0	230,4	172,4	60,2	190,5	294,5	0,95216		
	malato	010	27,5	122,3	201,0	278,4	260,4	175,6	191,6	292,45	0,95195		
	succinato	014	61,9	61,5	100,9	310,4	70,2	70,2	172,0	324,5	0,95063		
	succinato	022	74,5	74,2	165,7	330,5	70,0	182,4	189,1	320,5	0,96022		

VALORES DE RECONSTRUCCION

Uno de los sistemas que más se presta para poder discriminar respecto de la exactitud de las determinaciones efectuadas en este tipo de análisis se basa en la reconstrucción de los índices.

Así se determinan los índices de iodo, tiocianógeno y saponificación de los ácidos y ésteres metílicos "líquidos" e igualmente, para omitiendo el de tiocianógeno, se lleva a cabo con los ácidos y ésteres metílicos "sólidos".

Inmediato de la destilación es posible calcular esos mismos valores en base a la composición encontrada para cada caso. Si se ha operado correctamente, existirá una marcada similitud entre los valores determinados antes y después.

Esta operación se ha realizado y los resultados obtenidos indicados en el cuadro adjunto.

El mismo permite observar que los valores de reconstrucción para los índices de iodo, tiocianógeno y saponificación correspondientes a los ácidos y ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" son correctos, no así los índices de iodo y tiocianógeno del aceite.

Si se tiene en cuenta que el índice de saponificación del aceite, obtenido por cálculo, es prácticamente igual al determinado, los valores bajos del índice de iodo y tiocianógeno

obtenidos, también por cálculo, se explicarían como una consecuencia de que durante el proceso de saponificación del aceite han ocurrido transformaciones sobre el ácido linoléico.

Con respecto a esto la literatura señala algunos antecedentes (15), (39), (42). Las mismas anomalías fueron notadas por Guitarte (16) en un estudio de aceite de germen de trigo y en el que, como en el caso presente, existían también ácido linoléico.

---0---

TABLA VIIIVALORES DE SAPONIFICACION

Fracción Analizada	I N D I C E S					
	Saponificación		Íodo		Floculígeno	
	Calc.	Aster.	Calc.	Aster.	Calc.	Aster.
Acidos Sólidos	21.1	21.3	10.6	12.2	--	--
Acidos Líquidos	20.7	199.2	150.1	162.8	106.3	107.0
Esteres Sólidos	199.6	199.7	10.1	10.7	--	--
Esteres Líquidos	188.7	189.9	152.0	163.0	101.4	101.0
Aceite	189.2	189.9	130.6	141.1	89.7	90.9

INDICE DE IODO DEL INSAPONIFICABLE

Es sabido que los índices de iodo de los insaponificables de grasas naturales son función del grado de extracción de los mismos.

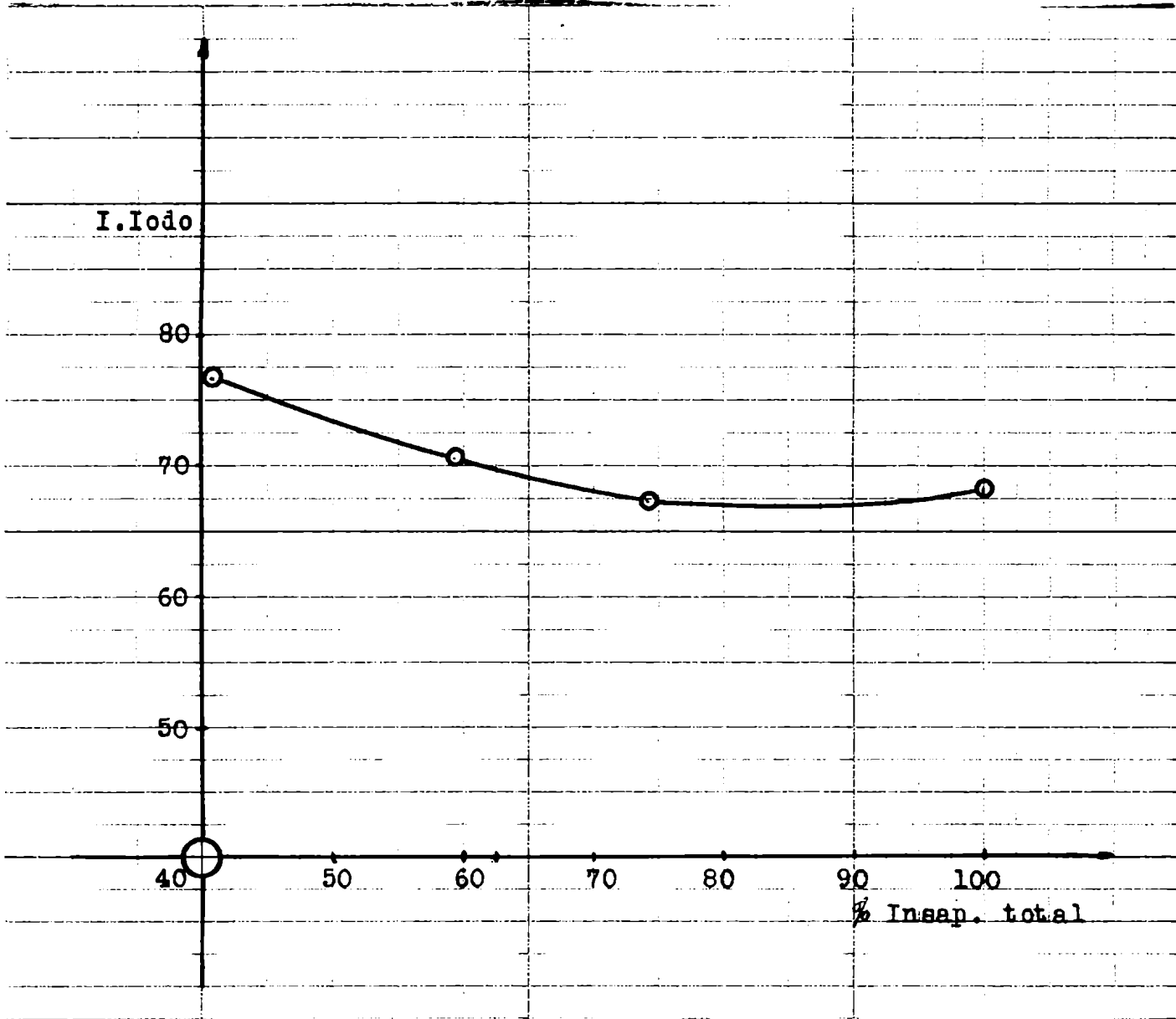
Cattaneo, Karzan y Rosovsky (10) han determinado estas variaciones en diferentes aceites vegetales y grasas animales. Aplicando en la misma técnica hemos comprobado que en este aceite el índice de iodo es muy bajo para el insaponificable total y que, además, prácticamente es independiente del grado de extracción.

En el cuadro adjunto se transcriben los valores obtenidos del índice de iodo del insaponificable operando sobre el producto de la saponificación de 25,5550 gramos de aceite en las condiciones descritas por Rosovsky(10).

Se han representado gráficamente los valores de las distintas columnas lo que permite observar la dependencia, prácticamente nula, entre el índice de iodo y el % de insaponificable total.

TABLA II

Extracción No	Insaponi- fiable hasta ca- da extrac- ción de aceite	Insaponi- fiable extraído (grs.)	Índice de Iodo del Insaponi- fiable de cada extracción	Insaponi- fiable hasta ca- da extrac- ción en % de insapo- nificable total	Índice de Iodo del total has- ta cada extracción
1	0,31	0,0792	76,9	59,83	76,9
2	0,45	0,0560	57,5	59,33	70,9
3	0,56	0,0292	25,8	74,43	67,4
4-7	0,70	0,0496	71,8	100	68,4



PARTI EXPERIMENTAL

Estando en posesión de alrededor de 7 kilos de semilla se hizo necesario efectuar la extracción del aceite para lo cual se recurrió a la extracción por solvente en la forma que se detalla:

1) Extracción.

Se partió de 5,46 kilos de semilla entera la cual, previa molienda, se extrajo en aparatos Soxhlet con éter de petróleo (50° - 90°C) hasta agotamiento total.

Al producto resultante se le elimina, destilando; la mayor parte del solvente y se lo trata con sulfato de sodio anhidro para secarlo.

La solución etérea seca se filtra a la trompa eliminando el resto del solvente por calentamiento, en corriente de N_2 , a una temperatura de 150° a 160°C.

Logrado esto casi totalmente se deja enfriar, siempre en corriente de gas inerte, envasando en frasco de color obscuro y removiendo el aire con el mismo gas.

El total obtenido fué de unos 1800 ml correspondiendo a un rendimiento de un 32 % aunque este dato está afectado por el solvente remanente en el aceite, el cual es difícil de eliminar.

Con objeto de determinar el rendimiento en forma cuantitativa, se operó aparte sobre 50 gramos de semilla entera las que peladas a mano dieron 29 gramos de pepitas y 21 de cáscara.

La extracción de las pepitas ~~preparadas~~ produjo un extracto, secado al vacío a 100°C , de 15.2000 gramos.

Este peso corresponde al 52,6 % de la pepita y a un 50,5 % respecto de la semilla entera.

El aceite obtenido de la operación efectuada sobre los 5,46 kilos de semilla aún contiene solvente.

Debe que prolongar el calentamiento resulta peligroso, aún trabajando en corriente de gas inerte, dado el elevado porcentaje de ácidos no saturados (índice de iodo de 141,1), se trata de eliminar el mismo por arrastre con vapor de agua.

Para esto se colocan alrededor de 400 ml de aceite en un erlenmeyer de 2 litros de capacidad y se agita con vapor de agua durante 20 minutos, tiempo al cabo del cual no se observan gotas oleosas en el destilado.

La emulsión resultante se pasa a un embudo separador esférico de 1 litro tratando de no perder material durante esta operación y se agrega un poco de agua y suficiente éter etílico, recientemente destilado, hasta que la emulsión se rompa.

Esto último se consigue con alguna dificultad.

La capa inferior, acuosa, se separa y transvasa a otro embudo de decantación donde se extrae con éter etílico reuniendo

CONCLUSIÓN

el mismo con la solución etérea de aceite. Se seca con sulfato de sodio anhídrido y filtra, y recupera el éter por destilación en corriente de H_2 .

El producto obtenido no está aún completamente libre de impurezas volátiles. Se determina la pérdida por calentamiento de 5 gramos en estufa al vacío y a $100^\circ C$ resultando el valor de de la misma de 2.6 g.

En tales condiciones se somete el total del aceite al mismo tratamiento hasta lograr constancia de peso.

Todas estas operaciones, como ya se dijo, se efectúan tratando de exponer el aceite lo menos posible al contacto del aire y en particular cuando se halla sometido a temperaturas superiores a la ambiente. En la misma forma se procede durante todo el análisis.

2) Saponificación.

Se efectuó la saponificación de 246.7 gramos del aceite purificado con solución alcohólica de hidróxido de potasio (147 gramos de KOH y 1200 ml de alcohol de 96°) por calentamiento, a reflujo, durante 4 horas.

3) Separación del Insaponificable.

Para esta operación se utilizó un aparato, de funcionamiento automático, descrito por Kildicht (26), el cual permite que este trabajo se efectúe en forma segura y precisa.

NOTA

Según su autor se logra extraer el 95 % del insaponificable con 24 horas de extracción.

El producto de la saponificación se pasa al frasco extractor donde se añade 1 litro de alcohol, 1½ litros de agua, completando el volumen total con éter de petróleo.

Arundo el aparato se pone en funcionamiento, manteniéndolo el mismo durante 24 horas. El insaponificable se va acumulando en el balón de destilación y las porciones no extraídas alcanzan, según su autor, a menos de un 5 %.

La solución etérea del insaponificable se lava varias veces con agua hasta lograr la eliminación de los jabones arrastrados por la corriente de éter de petróleo. La solución acuosa se guarda para unirla con el resto que fué extraído.

El éter de petróleo remanente en el frasco de extracción se transvasa a una ampolla de decantación de tamaño conveniente y se lava 2 veces con agua la que se une a la solución de jabones.

Se continúan los lavados pero descartando los líquidos obtenidos pues sólo contienen pequerísima porción de jabones, hasta reacción neutra a la fenolftaleína.

Los extractos etéreos obtenidos, previa su reunión, se desecan con sulfato de sodio anhidro, filtran cuidadosamente, lavando el filtro con éter de petróleo destilado y se recupera por destilación la mayor parte del mismo.

Una vez concentrado suficientemente se transvasa cuantitativamente a un erlenmeyer previamente lavado, de 100 ml, se evapora el resto del solvente, seca a estufa a 100° y vacío, y pesa.

4) Separación de los ácidos totales.

La solución de jabones, prácticamente sin insaponificable, se transfiere por partes, a un balón de 5 litros de capacidad.

Se dispone lo necesario para el pasaje de N_2 y en esas condiciones se conecta, por calentamiento directo, hasta un volumen final de aproximadamente 2 litros.

En esta forma se consigue eliminar el alcohol y éter de petróleo y parte del agua.

El desdoblamiento de los jabones en ácidos grasos se efectúa por el ácido sulfúrico diluido. El ácido nítrico, usado por algunos autores, no se cree conveniente utilizar por el peligro de oxidaciones.

La solución de jabones se descompone con 200 ml de sulfúrico (1 : 1), y se extrae 3 veces con 200 ml de éter etílico recientemente destilado, por cada vez.

Los extractos etéreos reunidos, se lavan con agua destilada hasta la eliminación total de la acidez sulfúrica.

Se seca con sulfato de sodio anhidro, filtra y concentra a baño maría y en corriente de nitrógeno.

Se concluye la eliminación de solvente en estufa de vacío a 100° de temperatura, cuidando de rellenar la misma con nitrógeno al retirar el recipiente con los ácidos para evitar, como ya se ha dicho, que puedan alterarse por oxidación.

Se obtuvieron 231,08 gramos de ácidos grasos lo que corresponde a 94,05 % de aceites.

Sobre éstos se determinaron las principales constantes que figuran en el cuadro correspondiente.

8) Separación de ácidos "sólidos" y "líquidos".

Se pesaron 199,17 gramos de los ácidos obtenidos, previa homogeneización por calentamiento suave hasta fusión de los cristales formados, los que se disolvieron en un litro de alcohol de 96°.

Aparte se pesan 140 gramos de acetato de plomo los que se ponen en solución, calentando a reflujo, en 1 litro de alcohol de 96° al que se le adicionan 36 ml de ácido acético glacial para la mejor separación del oleico.

Ambas soluciones se calientan a la ebullición y se mezclan en un matras de 2,5 litros de capacidad.

Se dejan en reposo durante toda la noche con lo cual, por enfriamiento, se logra la cristalización.

Después de 48 horas se filtra a la trompa y se lavan los pequeños cristales con una pequeña cantidad de alcohol frío.

Procediendo en la misma forma se recrystalizan los jabo-

nes de plomo de 1500 ml de alcohol conteniendo 10 ml de ácido acético glacial.

Después de 24 horas de reposo se filtra y lava el precipitado con alcohol frío. Los líquidos alcohólicos se unen a los anteriores y se concentran a baño maría y corriente de nitrógeno hasta un volumen de 1 litro aproximadamente.

Se ha logrado así separar los ácidos saturados de los no saturados, aprovechando la insolubilidad de las sales de plomo de los últimos en el alcohol de 96°. Esta separación no es perfecta porque una pequeña parte del ácido queda impurificando a la porción de saturados. Asimismo, la parte de los líquidos retiene pequeñas cantidades de mirístico y palmítico.

Los jabones de plomo de los ácidos "ácidos" se pasan lo más posible y cuidando no perder nada, a un vaso de 500 ml y se descomponen con 200 ml de clorhídrico (1 : 1) calentando a baño maría. Durante esta operación se hace necesario agitar suave y cuidadosamente tratando de romper todo grumo que se note para evitar que quede algo sin descomponer.

Mientras transcurre esta operación, se prepara más clorhídrico (1 : 1) con el cual, caliente, se lava el embudo utilizado y el recipiente en donde se re cristalizaron los jabones. El líquido obtenido se extrae tres veces con éter etílico con 200 ml por vez.

Ahora se lava este material con éter etílico y los ex-

tractos se unen a los anteriores.

Lograda la descomposición de las sales, se deja enfriar con lo que se consigue la separación fácil de los ácidos en una capa sólida la que se pasa a un vaso y se disuelve en éter. La solución etérea se transvasa a una ampolla de decantación donde se le unen los extractos anteriores.

La capa acuosa se separa del albur de plomo decantando y se pasa a una ampolla de decantación donde se la extrae con el éter usado para lavar la sal de plomo.

El total de los extractos etéreos se lavan con agua destilada hasta eliminar la acidez, secan con sulfato de sodio y filtran, lavando cuidadosamente el contenido del cubeto y la ampolla con sucesivas porciones de éter.

Se concentra en corriente de N_2 secando finalmente, al vacío.

Se obtuvieron 22.59 grams de ácidos "sólidos".

Los líquidos alcohólicos conteniendo los ácidos "líquidos" una vez concentrados hasta el volumen de aproximadamente 1 litro, se le añade suficiente éter y se lavan con agua hasta que los líquidos de lavado no muestren reacción de sales de plomo usando como reactivo el ácido clorhídrico.

Después ahora se agregan 300 ml de ácido clorhídrico diluido (1 : 1 en volumen) para descomponer posibles jabones. Puede notarse que los mismos habían desaparecido por completo por

lo que se continuó lavando hasta reacción neutra al tornasol.

La capa etérea que contiene los ácidos no saturados y pequeñas cantidades de saturados, se seca cuidadosamente con sulfato de sodio anhidro y se filtra lavando perfectamente el embudo y papel de filtro con sucesivas porciones de éter etílico.

Con la misma técnica usada para operaciones análogas, se concentra el extracto obtenido concluyendo el secado en un erlenmeyer de volumen conveniente previamente tarado en la estufa de vacío y a temperatura de 100°.

Durante las manipulaciones anteriores se tuvo especial cuidado de no exponer los ácidos "líquidos" a contactos prolongados con el aire, extremando estas precauciones durante la concentración y secado de los mismos.

En la solución alcohólica, los ácidos no saturados se encuentran libres puesto que el ácido acético presente descompone los jabones de plomo. El acetato de plomo formado es muy soluble en agua por lo que su eliminación no ofrece dificultades.

Si se añadiese el ácido acético antes de extraer con éter, la enorme cantidad de plomo existente, al precipitar como cloruro de plomo, produciría enormes trastornos para su separación. Esa es la razón por la cual se tratan con ácido los extractos etéreos y no el total.

La cantidad obtenida es de 198,16 gramos lo que unido al peso de "sólidos" de 22,59 gramos hacen un total de 198,16 gramos.

Es muy difícil, sino imposible, trabajar con tal cantidad sin que las pérdidas sean superiores al 0,01 gramos acusados en este caso, por lo que es muy seguro se hayan pesado una cantidad de sulfato de sodio que ha pasado por no encontrarse perfectamente seca la solución etérea. Con todo ésta debe ser muy pequeña puesto que los ácidos se encuentran completamente límpidos y sin mostrar ninguna turbidez.

Las cantidades obtenidas y los valores de los índices de las mismas se resumen en el siguiente cuadro:

TABLA X

	% de Aceite	% de Ácidos Totales	Índices			P.M.M.
			Iodo	Lap.	Floc.	
Ácidos totales	94,05	--	146,7	207,6	--	279,6
Ácidos "Sólidos"	10,72	11,40	12,2	210,8	--	266,8
Ácidos "Líquidos"	83,33	86,60	162,8	199,2	107,0	281,6

6) Esterificación con alcohol metílico.

La esterificación de los ácidos obtenidos se efectúa por

ebullición de los mismos con 4 veces su peso de metanol purísimo y usando como catalizador el 1 % de ácido sulfúrico concentrado calculado sobre el peso del metanol usado.

Ácidos "sólidos".

Se partió de 20,155 gramos los que se disolvieron en 100 ml (80 gramos) de metanol adicionales de 0,5 ml de ácido sulfúrico.

La mezcla resultante se hirvió a reflujó durante 4 horas, calentando a baño maría.

Finalizado este período se destiló la mayor parte del metanol, pasando el resto a una ampolla donde se le añade agua y deja enfriar completamente.

La extracción de los ésteres formados se efectúa con éter etílico luego de lo cual se lavan los extractos etéreos reunidos unas tres veces con agua para eliminar la acidez sulfúrica.

El rendimiento de la esterificación no es de cien por ciento por lo que se encuentra libre una pequeña porción de ácidos sin esterificar. Con todo el valor que alcanza la parte esterificada es suficientemente grande para que pueda rechazarse esa mínima cantidad.

Para extraerla se efectúan lavados con solución al 0,5 % de carbonato de sodio procediendo con gran cautela por el peligro existente de la formación de emulsiones que luego resultan difíciles de separar y producen, inevitablemente, pérdidas más

o menos importantes de material.

Lograda la eliminación de los ácidos no esterificados, se lava 2 veces más con agua para eliminar la alcalinidad, se seca con sulfato de sodio anhidro y concentra a baño maría concentrando en recipiente tambo en la estufa de vacío y a 100°.

Se obtuvieron 20,613 gramos de ésteres metílicos lo que corresponde a un rendimiento de esterificación de 97,3 %.

Ácidos "Líquidos".

Se partió de 101,80 gramos de ácidos los que se esterificaron hirviendo 5 horas a refluje con 500 ml (400 gramos) de alcohol metílico y 2,1 ml de ácido sulfúrico (1,84).

Destilada la mayor parte del alcohol en corriente de nitrógeno se transvasó el producto remanente a una ampolla de decantación en la cual se la trató en igual forma que en la fracción anterior.

Pesados los ésteres obtenidos se encuentra un valor de 105,82 gramos lo que corresponde a un rendimiento de esterificación del 99,1 %.

Sobre los ésteres obtenidos de ambas esterificaciones se determinaron las constantes usuales cuyos valores se detallan en el cuadro adjunto.

TABLA XI

Esteres estélicos	Índices			P.M.M.
	Índice	Sap.	Tics.	
"Sólidos"	10,7	199,7	--	280,8
"Líquidos"	185,0	189,9	100,0	298,8

7) Destilación.

Se empleó una columna H.E.T.P. cuyas características han sido dadas ya. También han sido dados en los cuadros respectivos los detalles de ambas destilaciones.

8) Determinación del insaponificable en el residuo de los ésteres estélicos "líquidos" y algunas fracciones líquidas.

La solución resultante de la determinación del índice de saponificación se transfirió en forma cuantitativa a un embudo de decantación de 500 ml lavando con 40 ml de etanol. Se diluyó con 70 ml de agua y se añadieron 5 ml de NaOH al 50 % en solución acuosa. Se hicieron 4 extracciones con 80 ml de éter etílico, por vez.

Las soluciones etéreas se reunieron, se lavaron con agua,

se filtraron, eliminó el éter y se secó a 100°C en estufa de vacío.

Los valores encontrados figuran en la tabla de destilación de ésteres acetilicos "líquidos".

En la fracción N° 9 se obtuvieron 0,0620 g de insaponificable en 2,1035 g de la misma; y 0,0965 g en 1,7155 g de residuo. Estos valores, como ya ha sido señalado, se utilizaron en la corrección de los índices de saponificación y peso molecular medio de ambas fracciones, los que figuran, con subíndice g, en la tabla respectiva (Tabla III).

9) Identificación de los ácidos linoléico y linoleico.

Se parte de 4 gramos de material de la fracción 5, los cuales se saponifican con solución alcohólica de hidróxido de potasio y, previa acidificación con ácido sulfúrico diluido, se extraen los ácidos con éter etílico.

Se evapora el éter de la solución bien seca y se toman 3 gramos de los ácidos obtenidos que se disuelven en 25 ml de éter sulfúrico anhidro.

Se enfría bien la solución y se le añade bromo gota a gota y agitando hasta ligero exceso.

Se filtra el precipitado y lava por decantación con éter anhidro frío por tres veces. El precipitado seco se reprecipita de ácido acético anhidro.

El punto de fusión encontrado es de 180°-181°C el cual

concuerda con el punto de fusión del ácido 9-10, 12-13, 15-16
hexabromo estereoisómeros.

El filtrado etéreo se evapora hasta eliminación total del éter, luego de lo cual se toma el residuo pastoso con éter de petróleo en el cual es insoluble el tetrabromo estereoisómero.

El producto obtenido funde a 105°-108°C.

En la seguridad de que está impuro con hexa-bromo-estereoisómero, se toma con éter etílico quedando un residuo de hexabromo-estereoisómero impuro como lo demuestra el punto de fusión determinado de 175°C.

El precipitado de tetrabromo-estereoisómero se filtra, lava y seca y toma el punto de fusión que es ahora de 107°-109°C.

Con el objeto de lograr una mejor purificación se toma el precipitado con tetracloruro de carbono, se lleva a seco (origina ahora en placas), se toma con éter de petróleo, filtra y determina el punto de fusión que es ahora de 110°-112°C.

El punto de fusión del 9-10, 12-13 tetrabromo-estereoisómero es de 113-114°C.

CONCLUSIONES

Se proporciona una nueva contribución al estudio de composición de aceites de semillas de "Euphorbiaceae".

1). Las semillas procedentes de frutos maduros de "Obliviana Intergeriana", Gillies et Hooker, cosechadas en los alrededores del lago MUYUMB (Valle Sarniento, gobernación del Chabot), contienen alrededor de 30,5 % de aceite sobre semilla entera y 82,6 % calculado sobre semilla libre de corteza, valores éstos encontrados por extracción exhaustiva con éter de petróleo.

2). Han sido determinadas las principales constantes físicas y químicas del producto así obtenido, constatándose que se trata de un aceite secante (índice de iod. 141,1).

3). Por destilación al vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se determinó su composición química en ácidos grasos, que es la siguiente, expresada en ácidos por ciento de ácidos totales.

Mirístico	:	1,28
Palmitico	:	10,39
Estearico	:	1,24
Araquídico	:	0,01
Behénico	:	0,86

Oleico	:	29,21
Linoleico	:	23,58
Linoléico	:	19,47
Tricosáico	:	2,88
Docosáico	:	1,17

Corresponde considerar como "componentes mayores" a los ácidos palmítico, oleico, linoleico y linoléico.

4). De los "componentes ácidos mayores" fueron caracterizados el linoléico como hexabromo esteárico y el linoléico como tetrabromo esteárico, reconocidos por sus temperaturas de fusión.

5). Ha sido demostrada la existencia de ácidos saturados con más de 18 átomos de carbono, calculados, principalmente, como ácido behénico (C_{22}). La caracterización de estos componentes no ha sido posible.

6). Se ha probado, la existencia de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono, que fueron calculados como eicosenoico (C_{20} , monometilénico) y docosenoico (C_{22} , monometilénico). Estos componentes no pudieron ser caracterizados por falta de material.

7). El aceite estudiado posee insaponificable de muy bajo índice de iodo (68,4), siendo, además, el valor de este índice prácticamente independiente del grado de extracción del insaponificable.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. STOKER, J. VAN LOON and C. SMELT. N. J. Soc. Chem. Ind., 55, 41, T (1934).
- (2) A. STOKER and J. VAN LOON. Res. Trav. Chim. 54, 933, (1935).
- (3) A. J. HENRY and D. H. CHIMBLEY. J. Soc. Chem. Ind. 63, 188-190, (1944).
- (4) A. O. CHUZ and A. P. WEST. Phil. J. Sci., 51, 457 (1936).
Chem. Abs. 51, 4518, (1937).
- (5) A. FLASCHENWÄSSER and R. VON WOLFFENBÖRFF. Helv. Chim. Acta. 17, 1444, (1939).
- (6) BOLTON and HYNER. Analyst, 42, 38, (1917).
- (7) B. YIUTIUSHNIKOV, A. SOBOLE and V. YRECHOVA, Maslob. Shir. Delo 11, 132, (1935).
- (8) Bull. Imp. Inst., 24, 417, (1928).
- (9) Bull. Imp. Inst., 13, (1915).
- (10) CATTARZO, KARMAN Y ROSONIKY, An. Asoc. Quim. Arg., 22, 86, (1945).
- (11) C. O. WARE. Technical paper 600 U. S. Dept. of the Interior. Washington, 1939. Review on the literature on the construction, testing and operation of laboratory fractionating columns.
- (12) COMASTRI. Composición química del aceite de semilla de uva argentina. Rev. F.C.T.F.H. (1942).
- (13) THEISENY, J. H. MORTON, R. A., and LOVINS, J. A., Biochem. J., 24, 266, (1930).

FOUR

- (14) WIZEL and KING. J. Am. Chem. Soc., 42, 1369, (1920).
- (15) GRIMM. Chem. Zeit., 43, 305, (1919).
- (16) GUITANT. Thesis, F.C.V.F.N., (1925).
- (17) GUILLOT. Bull. Nat. Grasses Inst. Colonial Marseille, N° 2,
59-68, (1927)
- (18) " Mat. Grasses. 12, 7971, (1927).
- (19) " " " , 13, 7503, (1928).
- (20) " " " , 20, 8110, (1928).
- (21) " " " , 20, 8166, (1928). Chem. Abs. 23, 2676,
(1928).
- (22) " " " , 20, 8307, (1928). Chem. Abs. 23, 478,
(1929).
- (23) " " " , 21, 8591, (1929).
- (24) " Bull. Sci. Pharmacol, 42, 449, (1933).
- (25) H. OKADA. Apoth. Zeit., 25, 1014, (1910).
- (26) HILDITCH. The Chemical Constitution of natural fats.
John Wiley Sons. London (1941) Pág. 367 y siguientes.
- (27) HILDITCH. Obra citada. Pág. 371.
- (28) JAMIESON and BAUGHNS. Oil and Fat. Ind., 419, (1930).
- (29) JAMIESON and MC KIBBY. Oil and Soap. 15, 295, (1930).
- (30) JAMIESON. Vegetable Fats and Oils. Pág. 49.
- (31) " " " " " Pág. 280-281.
- (32) " " " " " Pág. 283-284.
- (33) " " " " " Pág. 284-285.
- (34) " " " " " Pág. 295.

FOENBA

- (35) JAMIESON. Vegetable Fats and Oils. Pág. 469.
- (36) " " " " " Pág. 470.
- (37) " " " " " Pág. 234.
- (38) KASS, J. P., and NYER, G. O., J. Amer. Chem. Soc., 81,
5292 (1959).
- (39) LONCHUCKER. J. Soc. Chem. Ind., 84, 199 T. (1957).
- (40) MAC GARY y THIRLE. Ind. Eng. Chem., 17, 608, (1925).
- (41) HORTON. Laboratory technique in organic chemistry. International chemical series (1938), Pág. 80-81.
- (42) MOORE, T., Biochem. J., 81, 188.
- (43) MC KINNEY and G. S. JAMIESON. Oil and Soap, 12, 146, (1935).
- (44) " " " " " Oil and Soap, 14, 205, (1937).
- (45) " " " " " Oil and Soap, 14, 2, (1937).
- (46) " " " " " Oil and Soap, 14, 30, (1938).
- (47) B. WHEATL. J. Agric. Research, 84, 259, (1932).
- (48) RIDIAL and AGLAND. Analyst, 88, 250, (1915).
- (49) S. V. BUTKOUSKIÝ and N. F. LUBLIANSKAYA. J. Applied Chem.
(U.S.S.R.) 12, 1490-5
(in French 1494) (1939).
- (50) TWITCHELL. J. Ind. Eng. Chem., 12, 806, (1921).
- (51) WHITHORN y DEL. J. Amer. Chem Soc., 54, 3455, (1932).
- (52) POBJUTIN and RAPOPORT. Chem. Uruchaw. 57, 150, (1930).
- (53) ROZOVSKY. Thesis. F.C.T.F.E. (1944).

(54) J. TURN and A. M. SPYCK. Oil and Soap., 20, 169, (1943).

(55) W. E. MC Kinney and G. L. JENNISON. Oil and Soap. 13, 289
(1936).

W. E. Kinney