

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Museo y Facultad de Ciencias Naturales

CONTRIBUCIÓN

AL

ESTUDIO QUÍMICO DE LA CORTEZA

DE

XYLOSMA VENOSUM N. E. BROWN

(ñuati-pyitá, ñuati-curuzú,
igua-ivoite, palo amargo, espina colorada)

TESIS

para optar al grado de Doctor en Química

por

BENITO S. ONDARRA

Profesor de Enseñanza Secundaria y Especial en Química
Farmacéutico

no 15

1090

BUENOS AIRES
ESTABLECIMIENTO GRAFICO A. T. PALERMO
BLANQUEADA 109



Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221-422-8977/79 Int. 129



Inv. 56080

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Museo y Facultad de Ciencias Naturales

CONTRIBUCIÓN

AL

ESTUDIO QUÍMICO DE LA CORTEZA

DE

XYLOSMA VENOSUM N. E. BROWN

(ñuati-pyitá, ñuati-curuzú,
igua-ivoite, palo amargo, espina colorada)

TESIS

para optar al grado de Doctor en Química.

POR

BENITO S. ONDARRA

Profesor de Enseñanza Secundaria y Especial en Química
Farmacéutico

BUENOS AIRES

ESTABLECIMIENTO GRÁFICO DE T. PALUMBO
OLAVARRÍA 600

—
1916

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Museo y Facultad de Ciencias Naturales

CONSEJO ACADÉMICO.

- Presidente:* . . . Doctor Samuel A. Lafone Quevedo, M. A. (Cantab.).
Consejero titular: . Doctor Enrique Herrero Ducloux.
» » Doctor Santiago Roth.
» » Doctor Guillermo F. Schaefer.
» » Doctor Pedro T. Vignau.
» » Doctor Luis M. Torres.
» » Doctor Miguel Fernández.
Consejero suplente: Doctor Carlos Bruch.
» » Doctor Enrique J. Poussart.
Secretario: . . . Doctor Carlos E. Heredia.

ACADÉMICOS HONORARIOS Y CORRESPONDIENTES NACIONALES.

Escuelas de Ciencias Naturales.

ACADÉMICOS HONORARIOS.

- Doctor Angel Gallardo (Buenos Aires), 1907.
Doctor Carlos Spegazzini (La Plata), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES.

- Doctor Juan B. Ambrosetti (Buenos Aires), 1907.
Doctor Francisco Latzina (Buenos Aires), 1907.
Doctor Miguel Lillo (Tucumán), 1907.
Ingeniero Francisco Seguí (Buenos Aires), 1907.

Escuela de Ciencias Químicas.

ACADÉMICO HONORARIO.

- Doctor Juan J. J. Kyle (Buenos Aires), 1907.

ACADÉMICOS HONORARIOS Y CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS.

Escuelas de Ciencias Naturales.

ACADÉMICOS HONORARIOS.

- S. A. S. Albert I de Mónaco, 1910.
Doctor Eugen Bülo Warming (Dinamarca), 1907.
Doctor Alberto Gaudry (Francia), 1907 †.

Doctor Ernest Haeckel (Alemania), 1907.
Doctor Théodore Jules Ernest Hamy (Francia), 1907 †.
Doctor Enrico Hillyer Giglioli (Italia), 1909 †.
Profesor William H. Holmes (Estados Unidos), 1907.
Doctor Otto Nordenskjöld (Suecia), 1907.
Doctor Santiago Ramón y Cajal (España), 1907.
Doctor Johannes Ranke (Alemania), 1910.
Profesor Eduard Suess (Austria-Hungría), 1907.
Profesor Frederic Ward Putnam (Estados Unidos), 1909.
Doctor William Jacob Holland (Estados Unidos), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES.

Doctor Henry Fairfield Osborn (Estados Unidos), 1907.
Doctor Hermann von Ihering (Brasil), 1907.
Doctor Joshikiyo Koganei (Japón), 1907,
Doctor Albert Auguste de Lapparent (Francia), 1907 †.
Doctor Abraham Lissauer (Alemania) 1907 †.
Doctor Richard Lydekker (Inglaterra), 1907.
Doctor Rudolf Martín (Suiza). 1910.
Doctor Stanilas Meunier (Francia), 1910.
Doctor Giuseppe Sergi (Italia), 1907.
Doctor Gustav Steinmann (Alemania), 1907.
Doctor Paul Vidal de la Blache (Francia), 1907.
Profesor J. Wardlaw Redway (Estados Unidos), 1907.
Doctor Ricardo J. Hunt (Inglaterra), 1914.

Escuela de Ciencias Químicas.

ACADÉMICO HONORARIO.

Profesor Wilhelm Ostwald (Alemania), 1907.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES.

Profesor Armand Gautier (Francia), 1907.
Profesor José Rodríguez Carracido (España), 1908.
Profesor Hawey W. Wiley (Estados Unidos), 1909.

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

PERSONAL DIRECTIVO Y CIENTÍFICO.

Director: DOCTOR SAMUEL A. LAFOSE QUEVEDO, M. A. (Cantab.).

Vicedirector: DOCTOR ENRIQUE HERRERO DUCLOUX.

Secretario, bibliotecario y director de publicaciones: DR. CARLOS E. HEREDIA.

Prosecretario: SEÑOR MAXIMINO DE BARRIO.

Escuelas de Ciencias Naturales.

Jefe de sección y profesor de Geología y Paleontología, doctor SANTIAGO ROTH.

Jefe de sección y profesor de Mineralogía, doctor GUALTERIO SCHILLER.

Jefe de sección y profesor de Botánica, señor AUGUSTO C. SCALA.

Jefe de sección y profesor de Zoología, doctor CARLOS BRUCH.

Profesor de Anatomía Comparada, doctor MIGUEL FERNÁNDEZ.

Profesor suplente de Zoología, señor HORACIO ARDITI.

Profesor de Lingüística, doctor SAMUEL A. LAFOSE QUEVEDO.

Jefe de sección y profesor de Antropología, doctor ROBERTO LEHMANN-NITSCHE.

Jefe de sección y profesor de Etnografía, doctor LUIS MARIA TORRES.

Profesor de Geografía política y económica, señor VALENTIN BERRONDO.

Profesor de Cartografía, ingeniero VICENTE AÑON SUAREZ.

Profesor adjunto de Arqueología, doctor SALVADOR DERENDETTI.

Profesor de Geografía Física, doctor PABLO MERIAN.

Jefe de sección y profesor de Geología, ingeniero MOISES KANTOR.

Profesor adjunto de Paleontología, doctor EDUARDO CARETTE.

Escuela de Ciencias Químicas.

Director y profesor de Química analítica, DR. ENRIQUE HERRERO DUCLOUX.

Profesor de Química orgánica, doctor FEDERICO LANDOLPH.

Profesor de Química general, doctor ENRIQUE J. POUSSART.

Profesor de Farmacología, señor LEOPOLDO HERRERO DUCLOUX.

Profesor de Química orgánica farmacéutica, señor EDELMIRO CALVO.

Profesor de Química analítica cualitativa general, ING. ALEJANDRO BOTTO.

Profesor de Terapéutica, doctor ALEJANDRO OYUELA.

Profesor de Higiene, doctor JUAN C. DELFINO.

Profesor suplente de Higiene, doctor MANUEL V. CARROSELL.

Profesor de Química analítica especial, doctor GUILLERMO F. SCHAEFFER.
Profesor de Análisis mineral, doctor PEDRO T. VIGNAU.
Profesor de Farmacia práctica, doctor ALEJANDRO COGLIATI.
Profesor adjunto de Medicamentos sintéticos, doctor CARLOS E. HEREDIA.
Profesor suplente de Química general, doctor P. ABEL SÁNCHEZ DÍAZ.
Profesor adjunto de Química especial, (Ingen.) doctor Atilio A. BADO.
Profesor suplente de Química orgánica, doctor SEGUNDO J. TIEGHI.
Profesor auxiliar de Farmacia práctica, señor JUAN E. MACHADO.
Profesor suplente de Complementos de Química, doctor MARTINIANO LEGUI-
ZAMÓN PONDAL.

Escuela anexa de Dibujo.

Profesor de Dibujo geométrico y de perspectiva, señor E. COÚTARET.
Profesor de Dibujo natural, señor JOSÉ FONROUGE (h.).
Profesor de Dibujo cartográfico y de relieve, señor A. BOUCHONVILLE.
Profesor de Dibujo de arte y pintura, señor ANTONIO ALICE.
Profesor de Caligrafía, señor R. BERGHMANS.
Profesor de Anatomía artística, doctor ROBERTO LEHMANN-NITSCHÉ.
Profesor auxiliar de Acuarela y Modelado, señor JUAN D. JÖRGENSEN.
Profesor auxiliar de Cartografía, señor JOSÉ M. REY.
Profesor auxiliar de Fotografía, doctor CARLOS BRUCH.
Profesor suplente de Dibujo de arte y pintura, señor ANTONIO PAGNEUX.

Materias de correlación.

Profesor de Química-Física, doctor RICARDO GANS.
Profesor de Complementos de Física, ingeniero TEBALDO J. RICALDONI.
Profesor de Complementos de Matemáticas, ingeniero VIRGILIO RAFFINETTI.
Profesor de Análisis Matemático, ingeniero FÉLIX AGUILAR.
Profesor de Dibujo lineal, señor E. COUTARET.
Profesor de Microbiología, doctor FEDERICO SIVORI.
Profesor de Higiene, doctor JUAN C. DELFINO.

PLAN DE ESTUDIOS DEL DOCTORADO EN QUÍMICA

Primer año.

Complementos de Matemáticas.
Dibujo lineal y a mano alzada.
Química Inorgánica.
Complementos de Física.
Trabajos de Laboratorio (primer curso).

Segundo año.

Química Orgánica (primer curso).
Química Analítica Cualitativa.
Mineralogía y Geología.
Botánica (primer curso).
Trabajos de Laboratorio (segundo curso).

Tercer año.

Química Analítica Cuantitativa General.
Botánica (segundo curso).
Química Orgánica (segundo curso).
Física Experimental (primer curso).
Trabajos de Laboratorio (tercer curso).

Cuarto año.

Química Analítica Cuantitativa Especial.
Física Experimental (segundo curso).
Zoología.
Elementos de análisis matemático.
Trabajos de Laboratorio (cuarto curso).

Quinto año.

Química Analítica Especial (Análisis Clínicos, toxicológicos y químico legales).
Química-Física.
Microbiología.
Historia de la Química.

Prueba final.

Examen general oral.
Tesis.

AL

DR. ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

TESTIMONIO DE RECONOCIMIENTO

Y DE RESPETUOSA SIMPATÍA.

A LOS MÍOS.

A LA MEMORIA DE MI EX CONDÍPULO

ALBERTO O. SOLARI.

A MIS AMIGOS.

Señores Académicos:

Señores Profesores:

Lentamente, pero con paso firme y seguro, por haberme apoyado en una fuerte voluntad y en las ansias de triunfar, he llegado ante vosotros a este instante tan deseado de la vida universitaria, con el modesto trabajo que me marcó el cumplimiento de la primer etapa de una lucha, y el comienzo de otra que se emprende con todas las ilusiones ardorosas.

Me habéis dado doctrinas y métodos, señalado rumbos para el desenvolvimiento futuro, inculcado hábitos de trabajo, despertado ansias de saber y enseñado las normas de la vida profesional.

Observo el vasto horizonte que se abre ante mis ojos al terminar la carrera, con una neta conciencia de criterio individual, porque me habéis enseñado a emitir ideas propias y opiniones personales.

Con armas como éstas, con los ojos y el corazón radiantes de nacientes esperanzas, con el brazo dispuesto para la empresa rigurosa, creo que podré dejarme entrar al nuevo terreno de la lucha a mezclarme en lo más recio de la batalla, seguros de que sabré soportar las responsabilidades que el ejercicio profesional impone, y que de acuerdo con las tendencias especiales y el papel que me toque en suerte, seguiré la evolución inevitable que las ciencias químicas sufriran en el país y seguros también que sabré perseverar en la senda del propio perfeccionamiento y aspirar constantemente al ascenso científico con los propios merecimientos.

En vísperas de un alejamiento aparente de este cláustico hogar, mis pobres palabras no alcanzan a modular algo que es de expresión difícil y de sentir indefinible, algo que brota de una manera espontánea y en hasta vosotros, maestros, en nimbos de gratitud, de respeto y de recuerdo.

Recibid ese sentimiento tal como es: intenso y sincero.

Es para mí un especial motivo de satisfacción, el poder ofrecer con este modesto trabajo, un testimonio de reconocimiento y de respetuosos simpatías al eminente maestro Dr. Enrique Herrero Ducloux, por las atenciones y enseñanzas recibidas durante mi carrera universitaria.

Deseo, también, dirigir la expresión de mi reconocimiento al distinguido profesor Juan A. Domínguez, Director del Museo de Farmacología de la Facultad de Medicina de Buenos Aires, quien además de haber puesto en mis manos un tema de investigación tan interesante como el que tengo el honor de someter a vuestra

elevada consideración, me proporcionó las muestras de trabajo necesarias y se interesó particularmente por la bibliografía del vegetal cuya corteza estudio.

Me es grato manifestar mi agradecimiento al profesor Augusto C. Scala, por las indicaciones recibidas en la parte referente al estudio histológico y al profesor Carlos Bruch por su condescendencia al auxiliarme en la obtención de algunas fotografías que ilustran este estudio; agradecimiento que debo también hacer extensivo a los señores Dr. A. Bianchi Lischetti, M. Colaneri y «Camerón».

Por último, dejo constancia de mi especial reconocimiento al Dr. Bernardo Houssay, a cuya gentileza debo las experiencias fisiológicas sobre el principio activo que conseguí aislar y cuyos resultados transcribo en el presente trabajo.

INTRODUCCIÓN.

Cuando el profesor Juan A. Domínguez llamara mi atención sobre la corteza del *Xylosma venosum* N. E. Brown, cuya composición química era completamente desconocida hasta la fecha, nació en mí la idea de emprender esta contribución a su estudio, como tema de tesis.

Aprobada mi intención por la Dirección de esta Facultad, lo mismo que el plan de trabajo, acometí en seguida el estudio, y después de una labor ardua y paciente, creo haber arrojado alguna luz sobre la corteza de este vegetal que los exploradores han señalado en sus narraciones, en la parte N. E. de nuestro territorio.

Sería pretensión de parte mía, creer que presento un trabajo perfecto, careciendo de la experiencia que dan los años en el estudio continuado, y tratándose de una cuestión tan delicada y llena de dificultades, como lo es la práctica de un análisis inmediato, completo y minucioso de sustancias vegetales.

Han sido mi guía, las obras de Dragendorff y Schlagdenhauffen, de Allen, de Arata, de Fresenius, de Guareschi, etc., que dan marchas generales y métodos especiales. He consultado algunas contribuciones sobre análisis de vegetales, como los de Herrero Ducloux, Doering, Lavenir, Sánchez, Domínguez, Masson, algunas tesis como las de Botto, Colanera y Zelada, y he aprovechado también muchos consejos prácticos que están como perdidos en interesantes tratados de Química.

En cada determinación consignaré sintéticamente el método o métodos seguidos, y en la anotación de los resultados expresaré el obtenido en cada ensayo particular, para llegar luego al tanto por ciento.

He distribuido el presente trabajo en cuatro capítulos.

El primero, está dedicado a la descripción botánica del *Xylosma venosum* N. E. Brown;

El segundo, al estudio histológico de la corteza;

En el tercero, me ocupo de los principios constitutivos más importantes que dicha corteza encierra: de la investigación de las materias solubles en el éter, en el alcohol, en el agua, en la soda cáustica diluida, en el ácido clorhídrico diluido, en el agua de cloro e hidrato potásico; deteniéndome especialmente en el estudio de algunos de los principios aislados, como ser la materia grasa, el tanino, el principio activo, etc.;

En el último, dedicado al análisis de las cenizas de la corteza, doy a conocer la composición de éstas.

CAPÍTULO I.

Descripción botánica del *Xylosma venosum* N. E. Brown.

Nombre vulgar: ñuati-pyita, ñuati-curuzú. igua-ivoite. palo amargo. espina colorada.

FLACOURTIÁCEA.

En « Trans. and Proc. bot. Soc. Edinb », LVII, 46 (dec. 1893). = X. Balansae y X. Paraguayense Briq. en « Ann. Cons. y Jard. bot. » Genève IV, 221 y 222 (1900).

En « Plantae Hasslerianae », sea, Enumération des plantes récoltées au Paraguay par le Dr. Emile Hassler et déterminées par le Prof. Dr. R. Chodat, Genève I, 670 (1907).

En « Trans. and Proc. bot. Soc. Edinb », XX, 46 (1894).

* * *

Pertenece el *Xylosma venosum* N. E. Brown a la familia de las *Flacourtiáceas*, género *Xylosma* Forst.

Engler y Prantl⁽¹⁾, describen este género bajo la denominación de *Myroxylon* J. y G. Forst, y al ocuparse de la distribución de las especies, dicen que en la República Argentina se conocen sólo dos: *M. pubescens* (Gris) Warb y *M. Grayi* Warb (= *X. nitidum* A. Gr.). No mencionan, como se vé, la especie que nos ocupa.

De Candolle⁽²⁾, no considera, al tratar las *Flacourtiáceas* este género, pero lo menciona en el tomo último de su obra entre los géneros de dicotiledóneas, omitidos por varias causas, y también con la denominación de *Myroxylon* Forst.

(1) ENGLER-PRANTL. «*Natürliche Pflanzen Familien*». III, 6.º, 39 y 40. Leipzig (1885).

(2) DE CANDOLLE ALPHONSE. «*Prodromus, systematis naturalis regni vegetabilis*». XVII, 299 (1878).

Bentham y Hooker (1), da los caracteres botánicos del género *Xylosma* Forst, y establece en 25 el número de sus especies, las



Fig. 1

Rama de *Xylosma venosum* ().

que se encuentran distribuidas por las regiones tropicales y subtropicales.

El *Xylosma venosum* N. E. Brown, es una especie nueva del

(1) G. BENTHAM et J. D. HOOKER, « Genera Plantarum », vol. I, part 1, pág. 128. Londini (1862).

(2) Fotografía tomada de un ejemplar del herbario del Museo de Farmacología de la Facultad de Medicina de Buenos Aires, cuyo negativo debo a la gentileza del Dr. A. Bianchi.

género precitado; es un árbol dioico, espinoso, sus ramas espigas y hojas son glabras (fig. 1).

Las hojas son coriáceas, muy venosas, pecioladas, ovales o

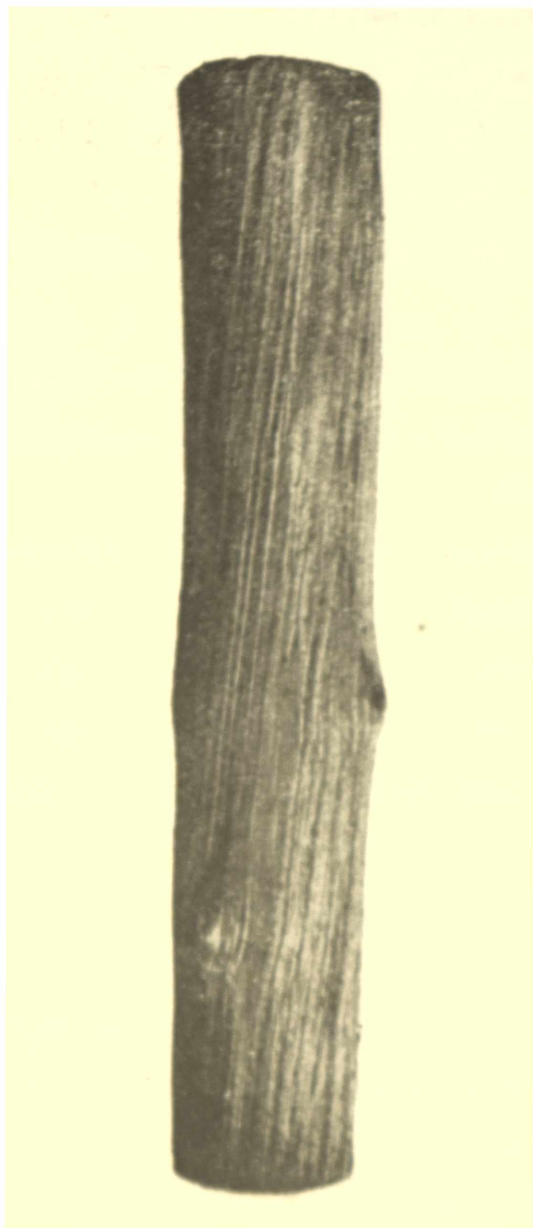


Fig. 2.

Trozo de una rama descortezada de *Xylosma venosum*.

casi romboideo-elípticas, aguzadas obtusamente, cuneado-agudas en su base, crenado dentadas; presentando dientes glandulíferos abajo del ápice.

Las flores son axilares, densamente fasciculadas y poco pedunculadas; los pedúnculos están articulados en el medio, y las brácteas son anchamente ovales o elípticas, obtusas, ciliadas, casi pubescentes exteriormente.

Sépalos, en número de 5 a 7, muy imbricados, ovoides o elíptico-obtusos, ciliados, pubescentes al interior y de disco crenado.

Estambres, en número de 20 a 30; ovario, glabro; estilos, 2 a 4.

Bayas, globosas; semillas, 3 a 4.

Las dimensiones de las espinas pueden variar de $\frac{3}{4}$ a $1\frac{1}{2}$ pulgadas de largo; las de las hojas, de $1\frac{1}{4}$ a $2\frac{1}{4}$ pulgadas de largo, y $\frac{3}{4}$ a $1\frac{3}{4}$ pulgadas de ancho.

La altura del árbol llega hasta 6 metros, y su diámetro a 25 centímetros.

Las hojas tiernas, y las espinas son rosadas.

La madera (fig. 2), es compacta, dura, pesada, bastante elástica, y se raja con facilidad.

Madera ordinaria, sirve para sillas, cabos, y tal vez torno (1).

Hacen notar Hassler y Chodat (2), que el número de flores del *Xylosma venosum* Brown, es muy variable; que los pedúnculos se alargan con el grado de madurez de los frutos; que la parte del pedúnculo situada debajo de la articulación, es siempre más o menos pubescente o vellosa, pero su desarrollo es tardío y que, en fin, el número de los estigmas puede variar sobre el mismo individuo de 2 a 4.

En ciertas muestras las hojas son bastante estrechas, muchas veces más o menos acuminadas en la extremidad superior, mientras que en otras son casi redondeadas, formas éstas, que se presentan a veces sobre las ramas de diferente desarrollo del mismo individuo.

A las muestras provistas de enormes espinas que alcanzan casi el largo de las hojas, se pueden oponer otras inermes.

Este polimorfismo tan marcado, agregan Hassler y Chodat, con la particularidad de que los diversos caracteres no son cons-

(1) C. SPEGAZZINI y C. D. GIROLA, « Catálogo descriptivo de las maderas que se exhibieron en la exposición de agricultura de 1910 », N.º 126.

(2) HASSLER y CHODAT, « *Plantae Hasslerianae* », *Bulletin de l'Herbier Boissier* (2me. Sér.), 670 (1907).

tantes, hace imposible caracterizar las variedades dentro de la especie.

Explican así las diferencias que habian hecho notar en otro tiempo entre los números 2431 y 2433 de Balansa, sobre las cuales basaban los *Xylosmas* *Balansae* y *Paraguayense*, diferencias que han eliminado completamente con los nuevos y abundantes materiales recogidos por M. Hassler.

Por otra parte, los precitados exploradores llaman la atención sobre una memoria de M. Graham Kerr, en la cual M. N. E. Brown describe diversas especies de la cuenca del Pilcomayo después de 1893, memoria que ellos no conocian al redactar las notas sobre las Flacourtiáceas.

La diagnosis del *Xylosma venosum* N. E. Brown descripta en esa memoria, se aplica exactamente al *Xylosma Paraguayense*.

El *Xylosma venosum* N. E. Brown, es, por otra parte, casi idéntico al *Xylosma Salzmanni* Clos (1).

Habita el *Xylosma venosum* en Misiones, Corrientes, Chaco, Santa Fe y Entre Rios.

Observan, Venturi y Lillo (2), que en el Chaco y Santa Fe, se desarrolla más que en Misiones.

La planta recogida en Uberaba, en las minas Geraes, por Regnell (N.º 1534), se cree que también pertenezca a esta especie, aunque las hojas son más grandes (hasta 3 pulgadas de largo por 2 de ancho), y las crenaciones más numerosas y delgadas, pero en todos sus otros caracteres, es perfectamente similar con la planta descripta.

(1) He podido observar esta identidad en un ejemplar de este último, existente en los herbarios de nuestra Facultad.

(2) SANTIAGO VENTURI y MIGUEL LILLO. «Contribución al conocimiento de los árboles de la Argentina», N.º 92, 1910.

CAPÍTULO II.

Estudio histológico.

Como debía efectuar este estudio, valiéndome de trozos de corteza seca, procedí a reblandecer éstos en agua fría durante 24 horas, y luego, con ayuda de un micrótopo de Ranvier, obtuve los cortes tan delgados como fué posible. Estos, observados al microscopio directamente sin coloración, presentan una epidermis de color marrón-rojizo y un parénquima cortical de un verde sucio uniforme, interrumpido por células esclerosas, ya aisladas ya agrupadas. En general, los detalles son confusos y no pueden notarse las formas celulares.

Todo lo contrario ocurre con la observación microscópica de los cortes una vez coloreados por el *verde iodo-carmin-bórico*: la estructura interna se muestra bien definida y con colores intensos y brillantes.

La técnica seguida fué la que indica el Prof. Augusto C. Scala en su obra ⁽¹⁾, de acuerdo con la cual fueron también preparados los colorantes y reactivos empleados, sobre cuyos pormenores no entraré aquí.

Recogidos los cortes, se pasaron al hipoclorito sódico, donde se les dejó 15 minutos, se lavaron en agua destilada, dos veces, un minuto; cada lavaje. Se pasaron al verde de iodo, dejándoles un minuto, se retiraron y lavaron en agua destilada 30 segundos; se colorearon en el carmin bórico durante 20 minutos; se lavaron rápidamente en agua, y como descaba hacer una preparación definitiva, después del carmin bórico, los preparados fueron pasados sucesivamente, por los alcoholes, a 60°, 70°, 80°, 90° y 100°; por último, por el xilol, y se montaron en bálsamo de Canadá.

(1) AUGUSTO C. SCALA. «Manual de Manipulaciones de Botánica». 83, Buenos Aires, 1912.

Así obtenidas las preparaciones, presentan al microscopio una epidermis formada por células más o menos rectangulares, aplastadas, dispuestas en hileras radiales y fuertemente cutinizadas al exterior (fig. 3).

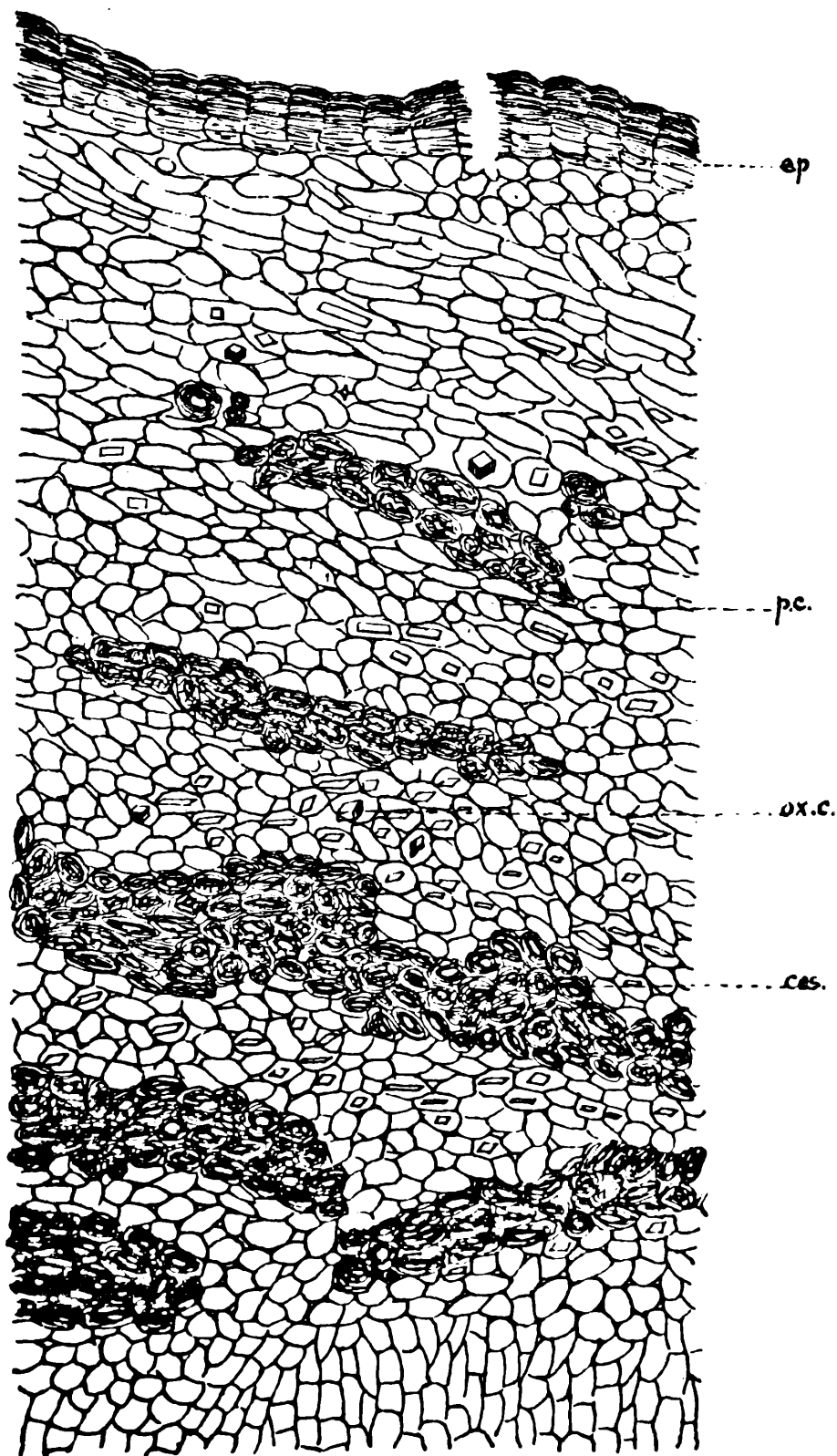


Fig. 3.

Corte transversal de la corteza de *Xylosma venosum*: ep., epidermis suberificada; pc., parénquima cortical; ox. c., oxalato cálcico; c.e.s., células esclerosas. — (Diám. 60)

El parénquima cortical que se observa inmediatamente después de la epidermis, está formado por células generalmente ovoideas, coloreadas en rojo-carmin, que dejan entre si pequeños espa-

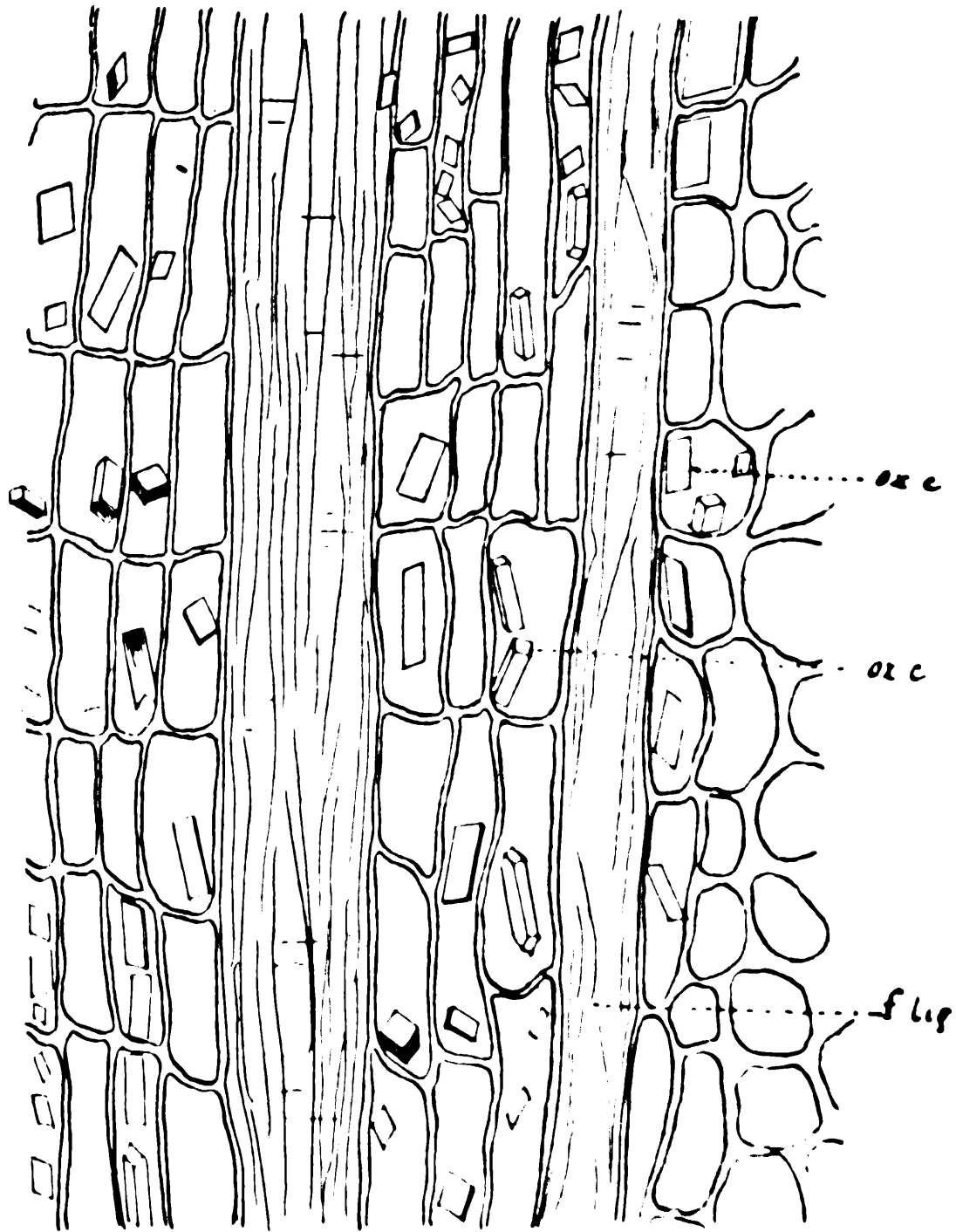


Fig. 1.

Corte radial de la corteza de *Xylosma venosum*: ox. c., cristales de oxalato cálcico; f. lig., fibras lignificadas. (Diám. 140).

cios intercelulares (meatos). Ellos contienen grandes islotes de células esclerosas y algunas fibras de la misma naturaleza, intensamente coloreadas en verde-azul.

Llama la atención en este parénquima la gran cantidad de oxalato cálcico, que se presentan bajo la forma de octaedros, muy aplastados algunos, de prismas ortorrómbicos o clinorrómbicos.

La fig. 4, que representa una sección radial de la corteza, dará una idea más clara de la disposición y forma de estos cristales.

En la investigación microscópica de otros contenidos celulares (resina, tanino, alcaloide, etc.), que después me fueron revelados por el análisis químico, he obtenido resultados que no son del todo concluyentes, a pesar de haber procedido con todo cuidado y seguido las indicaciones de Greenish (1) y Scala (2). Atribuyo esos resultados a lo difícil que resulta la identificación de los mencionados contenidos, en cortes de material seco, que, además de poseer gran cantidad de materias colorantes, los encierran en cantidades infinitamente pequeñas.

(1) HENRY GEORGE GREENISH, «The microscopical examination of foods and drugs». Second edition, 376, London, 1910.

(2) AUGUSTO C. SCALA, obra ya citada, pág. 110 y siguientes.

CAPÍTULO III.

Estudio químico.

DATOS FÍSICOS.

La corteza seca es quebradiza, delgada, finamente arrugada, de un color ceniciento-rojizo al exterior y verdoso-oscuro al interior (fig. 5). Muy liviana, de un olor especial poco perceptible y de



Fig. 5.

Corteza de *Xylosma venosum*. a, cara exterior; b, cara interior; c, cortada transversalmente.

un sabor amargo intenso que se aprecia sobre todo después de masticar un trozo de ella.

DETERMINACIÓN DEL AGUA.

Esta determinación, así como todas las que siguen, se ha efectuado sobre la corteza reducida a polvo fino en un molino y tamizada después.

He efectuado dos ensayos sobre muestras de cinco gramos cada una, en pequeños vasos tapados al esmeril, los que me dieron como pérdida, después de secados a la estufa de 100 a 105°, hasta peso constante:

1.º, 0 gr. 5062.

2.º, 0 » 4991.

Sea una media de:

$$\frac{0.5062 \times 0.4991}{2} = 0 \text{ gr. } 5026.$$

Sea %, $0.5026 \times 20 = 10 \text{ gr. } 052.$

DETERMINACIÓN DE LAS CENIZAS.

Como acontece generalmente, en este caso particular no se puede obtener de esta materia vegetal cenizas exentas de carbón, por calcinación suficientemente moderada, para evitar pérdidas de sales volátiles. Dos causas de error se presentan: la presencia de carbón en las cenizas y la volatilización de algunos compuestos minerales contenidos en ellas.

Tratando de evitar ambos errores, procedí del siguiente modo:

Una de las muestras que sirvió para determinar el agua, se incineró en un crisol de platino abierto, en una mufla calentada al rojo-sombra. Obtúvose así un residuo de cenizas impurificadas por el carbón. Se trató por agua hirviendo varias veces y se filtró; la solución separada evaporada a sequedad hasta constancia de peso deja un residuo de 0.1062 gramos de *cenizas solubles*.

Sea, per ciento $\frac{0.1062 \times 100}{5} = 2 \text{ gr. } 124.$

El residuo insoluble, calcinado al rojo vivo y pesado dió las cenizas insolubles: 0 gr. 4992.

Sea % $\frac{0.4992 \times 100}{5} = 9 \text{ gr. } 984.$

Adicionando la porción soluble e insoluble, tendremos la cantidad de cenizas reales o totales (1).

Esta, es, luego, de 12 gr. 108.

En una segunda determinación, operando sobre la otra muestra que sirvió para el dosage de la humedad, he obtenido un porcentaje de cenizas sensiblemente igual.

EMPLEO SUCESIVO DE LOS DISOLVENTES.

50 gramos de materia secada al aire, fué tratada sucesivamente por el éter, alcohol absoluto, agua destilada, lejía de soda diluída, ácido clorhídrico diluido y agua de cloro, en la forma que indico a continuación.

A. — Tratamiento por el éter.

Los 50 gramos de materia se echaron en un balón de $\frac{1}{2}$ litro y se pusieron en contacto con una cantidad suficiente de éter de 0.720 de densidad, de manera que éste la cubriera y sobrepasase. Se dejó el todo en maceración durante una semana, removiendo la masa frecuentemente, y al cabo de ella se calentó en baño-maria a 36°. Después del enfriamiento se echó el contenido del balón sobre un filtro (2), se lavó con éter hasta que unas gotas de éste evaporado en un vidrio de reloj, no dejó ningún residuo.

(1) Véase más adelante el análisis cuantitativo de las cenizas.

(2) Para todas estas filtraciones, he empleado con muy buenos resultados, un doble filtro, consistente en un tejido fino de hilo que reposaba sobre un filtro de papel.

El líquido etéreo presentaba un color verdoso con reflejos rojizos; poseía una reacción neutra y un sabor algo amargo.

Lo sometí a la destilación en una retorta para recuperar el exceso de éter empleado; prolongando ésta hasta que pasaron las $\frac{7}{8}$ partes del líquido; en un pequeño vaso de vidrio tarado, se terminó la completa evaporación del éter y se pesó el residuo, obteniendo: 0 gr. 7200.

Sea %, $0.7200 \times 2 = 1$ gr. 440.

Este residuo se disolvió de nuevo en un poco de éter; se agregó 10 gr. de agua destilada y se eliminó por evaporación todo olor etéreo.

Por enfriamiento del líquido acuoso se formaron dos capas: una inferior líquida (*a*) y otra superior semi-sólida (*b*); esta última intensamente coloreada en verde por la clorófila de la corteza.

EXAMEN DE LA CAPA SUPERIOR (*b*).

Se separó esta capa por medio de una espátula y se volvió a fundir en presencia de agua destilada, removiéndola cuidadosamente; al cabo de media hora se dejó enfriar.

El líquido de lavado se reunió con el líquido (*a*) y se repitieron los lavados con agua destilada para privar a la materia de todo posible principio soluble.

La substancia así separada tenía un aspecto grasoso, una intensa coloración verde; se fundía rápidamente a temperaturas relativamente bajas y se adhería con suma facilidad a los objetos.

Se puso en digestión con tres veces su peso de alcohol a 70° para separar algún principio resinoso que podría contener.

La materia grasa insoluble, separada de la solución alcohólica, se secó y se pesó.

Obtúvose 0 gr. 4420.

Sea %, $0.4420 \times 2 = 0$ gr. 8840.

De esta materia grasa se estudiaron sus propiedades más importantes y se determinaron algunas constantes (1).

El líquido alcohólico filtrado, bastante coloreado, se puso en digestión con carbón animal, vuelto a filtrar y evaporado a sequedad, deja un residuo de resina que se llevó a peso constante sobre un baño-maria bien hirviendo. Su peso era de 0.1499 gr.

Sea %, $0.1499 \times 2 = 0.2998$ gr.

Entre los caracteres generales de esta resina anoto los siguientes: es soluble en alcohol absoluto, poco soluble en cloroformo, insoluble en éter de petróleo, insoluble en bencina y sulfuro de carbono, y soluble en el ácido sulfúrico.

Es muy friable; por el calor, se ablanda y se hincha.

La acción del ácido sulfúrico diluido (1:10) no produce ningún cuerpo de los caracteres generales de los glucósidos.

Su punto de fusión empieza a los 114°.

EXAMEN DE LA CAPA INFERIOR ACUOSA (a).

El líquido acuoso de que hemos hablado y al que se han agregado las aguas de lavado de la materia grasa (b), se concentró convenientemente y se filtró.

La solución presentaba una coloración rojo anaranjada, una débil reacción ácida y un sabor algo amargo.

Con el objeto de obtener datos acerca de la naturaleza de las substancias que en ellas se hallaban disueltas, efectué algunos ensayos:

Una pequeña porción del líquido se abandonó a la evaporación espontánea en un vidrio de reloj, obteniendo al cabo de algunos días un pequeño residuo amorfo, que disuelto en un poco de agua destilada y acidulada con ácido clorhídrico, daba positivas algunas reacciones de los alcaloides.

El líquido primitivo se sometió a la acción sucesiva de los siguientes reactivos, empleando unas gotas para cada ensayo:

(1) Véase pág. 32.

Amoníaco. — La coloración del líquido se hace más intensa a la vez que más transparente.

Hidrato sódico. — Coloración y precipitado marrón-oscuro.

Cloruro férrico. — Produce una coloración verde-oscuro.

Tartrato cúprico potásico. — No produce cambio apreciable.

Hidrato de bario. — Forma un precipitado amarillento gelatinoso.

Gelatina. — Precipitado blanquecino.

Acetato de plomo. — Produce en el líquido un precipitado amarillento grumoso.

Reactivo de Mayer. — Débil precipitado blanco-amorfo.

Reactivo de Bouchardat. — Débil precipitado rojo-ladrillo.

Otros reactivos de los alcaloides, como el cloruro de oro, el tanino, el ácido picrico, no dan reacciones positivas.

Estos datos revelan en el líquido examinado la existencia en pequeñas cantidades, de un tanino y de una substancia alcaloídica.

Siguiendo las indicaciones de Dragendorff-Schlagdenhauffen ⁽¹⁾, dejé el estudio de estas substancias que son accidentales en esta extracción etérea, para más adelante, al referirme al tratamiento por el alcohol. Substancias que, como se verá, determino en muestras especiales y me ocupó de sus propiedades con cierta detención ⁽²⁾.

MATERIA GRASA.

Anoto aquí las propiedades y constantes a que hice referencia al ocuparme del examen de la capa superior o grasa (*b*).

Esta materia grasa se presenta en una masa amorfa, intensamente coloreada en verde. Es soluble en cloroformo, en alcohol absoluto, éter y sulfuro de carbono; muy soluble en bencina y poco soluble en éter de petróleo.

⁽¹⁾ DRAGENDORFF-SCHLAGDENHAUFFEN. (*Anal. Chim. des végétaux*), 17 y 26. Paris, 1885.

⁽²⁾ Véase págs. 36, 44 y siguientes.

Punto de fusión. — Seguí uno de los procedimientos que indica Sigalas (1) cuando no se dispone más que de una pequeña cantidad de substancias: se colocó el cuerpo graso sobre la superficie de un baño de mercurio, cuya temperatura se elevó progresivamente, un termómetro se sumergió en la masa del baño, y se protegió la materia contra el enfriamiento, con la ayuda de un pequeño embudo de vidrio invertido; se anotó la temperatura al momento en que empezó a producirse el cambio de estado y cuando éste terminó.

Los resultados fueron:

Punto de fusión inicial. . . 38.8°
» » » completa 41.2°

Densidad. — Fué determinada por el picnómetro, resultando ser igual a 0.8512.

Índice de iodo. — Se estableció con el método de Hübl: 0 gr. 1868 de materia grasa; se disolvieron en 10 c.c. de cloroformo; se agregó 25 c.c. de una solución alcohólica de iodo (soluc. alcohólica de iodo y de bicloruro de mercurio) (2).

En un frasco análogo se introdujeron las mismas cantidades de disolvente y de reactivos, sin grasa.

Después de un contacto de 6 horas, se tituló el iodo en uno y otro frasco por medio de una solución N/10 de hiposulfito sódico, habiendo tenido cuidado de agregar antes 15 c.c. de una solución de ioduro de potasio al 10 %, para impedir la precipitación de iodo, 300 c.c. de agua, y agitar.

La diferencia entre los dos resultados, que representa el iodo absorbido, correspondió a 11.3 c.c., de hiposulfito N 10, sea en iodo:
 $0.0127 \times 11.3 = 0.14351.$

$$\text{Sea } \% \frac{0.14351 \times 100}{0.1868} = 76.82.$$

(1) C. SIGALAS, *Précis de Physique*, 179. Paris. 1905.

(2) Para preparar los reactivos he seguido la «Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires», par le Dr. LEWKOWITSCHE. Traduction Bontoux. I, 1906.

Debo agregar que la colocación verde-obscura que posee esta materia grasa, desaparece en cierto grado por fusión, en presencia del negro animal y que el agua oxigenada a 10 volúmenes saturada por el amoniaco y a una temperatura de 50°, deja al producto, después de algunos días, con una coloración pálida amarillenta.

B. — Tratamiento por el alcohol absoluto.

La materia que se ha agotado ya por el éter y que se dejó secar a la temperatura ambiente, se trató en el mismo balón que nos sirvió para el tratamiento anterior, por un exceso de alcohol absoluto (10 c.c. por un gramo de materia). Se dejó macerar durante una semana, calentando de vez en cuando a una temperatura suave que no pasó de 70° y removiendo continuamente la materia.

Se recogió el residuo insoluble sobre el mismo filtro que sirvió para la operación precedente, lavando el residuo con alcohol caliente.

Se determinó la porción soluble, evaporando 10 c.c. del líquido alcohólico llevado a volumen, en cápsula de platino, desecando el residuo a 110° hasta peso constante.

Obtúvose 0 gr. 0964.

Sea, para el volumen de 115 c.c., $\frac{0.0964 \times 115}{10} = 1.109$.

Y para 100 gr. de substancia analizada: $1.109 \text{ gr.} \times 2 = 2 \text{ gr.} 218$.

La tintura alcohólica se concentró en cápsula de vidrio sobre un baño-maria, acabando su desecación sobre ácido sulfúrico a la temperatura ordinaria.

Extracto acuoso. — Con el objeto de determinar la porción de las substancias solubles a la vez en el agua y en el alcohol, se evaporó un volumen determinado de extracto acuoso (obtenido tratando por un volumen conocido de agua, el residuo de la tintura alcohólica). Después de desecado a 110° hasta peso constante, se pesó.

Este extracto, referido a la cantidad de materia analizada, fué igual a 0 gr. 193.

Sea $\frac{1}{10}$, 0 gr. 386.

El extracto acuoso presentaba una reacción ligeramente ácida, un color verdoso amarillento y un sabor algo amargo.

Siguiendo las indicaciones de Dragendorff y Schlagdenhaufen (1), el resto del extracto acuoso se reservó para la investigación de tanino y glucosa soluble en alcohol.

Flobafenes. — La parte no disuelta por el agua se trató por el agua amoniacal (1:50) varias veces. El extracto amoniacal ligeramente acidulado por el ácido acético, se evaporó a seco. El residuo, que era bastante considerable, tomado con un poco de agua, se llevó sobre un filtro tarado, luego se lavó, secó y pesó. Obtúvose 0 gr. 6176, como peso correspondiente a la cantidad de materia analizada; es decir, por ciento: 1 gr. 235.

Resina. — La parte insoluble en el agua amoniacal se desecó sobre el ácido sulfúrico, y como suponía la existencia de un principio alcalóidico, tomé este residuo por el agua acidulada por el ácido sulfúrico, filtré, y después de secado, se pesó el residuo como resina. El resultado calculado para la cantidad de materia analizada fué igual a 0. gr. 0650.

Sea $\frac{1}{10}$, 0 gr. 130.

En el agua acidulada separada de la resina, pude comprobar la existencia de un principio alcalóidico, ya descubierto, por otra parte, entre los componentes del extracto etéreo, como hemos visto anteriormente (2). Más adelante me ocuparé de la evaluación del principio activo así como del estudio de sus propiedades (3).

Una porción del extracto acuoso que habíamos reservado para la investigación de tanino y glucosa, fué tratada con cloruro férrico, produciéndose una coloración verde-obscura y otra con una solución de gelatina da un precipitado blanco; indicios éstos

(1) DRAGENDORFF ET SCHLAGDENHAUFFEN. Obra citada. pág. 31.

(2) Véase pág. 32.

(3) Véase pág. 33.

de la presencia de un tanino, que procedimos a determinar en muestra especial.

Para la investigación de glucosa, se tomó el resto del extracto acuoso; se privó de todas las substancias precipitables por el acetato de plomo básico, (tanino, etc.),— cuya presencia ocasionaría errores si se tratara directamente por el reactivo de Fehling, — y se trató por el licor cupro-potásico, el cual no fué reducido ni en frío ni en caliente, debiendo, por lo tanto, concluir la ausencia de glucosa en las materias extraídas por el alcohol.

PRINCIPIO ACTIVO.

La constatación en los extractos etéreo y alcohólico de la presencia de una substancia que, arrastrada por soluciones ácidas muy diluidas, daba en estas soluciones las reacciones generales características de los cuerpos alcalóidicos, me indujo a operar sobre nueva cantidad de muestra, con el objeto de aplicar métodos especiales de extracción y de llegar a una determinación más exacta de su porcentaje.

Es interesante, por otra parte, establecer el cuadro de sus propiedades y decir algo sobre sus efectos fisiológicos.

Con el objeto de poder establecer cuál de los procedimientos generales conocidos para la obtención de los alcaloides, es el que mejor resultado da para este caso especial, he ensayado muchos de ellos con el resultado que brevemente expondré a continuación.

Método de Pelletier y Caventou. — Decocción del polvo de la corteza con agua acidulada con ácido sulfúrico, filtración, precipitación con lechada de cal y agotamiento por el alcohol; de este precipitado, no dió resultado. La lechada de cal precipitó sólo una débil porción de la substancia alcalóidica, quedando la mayor parte de ésta en solución.

Método de Uslar y Erdmann. — Haciendo actuar el alcohol amílico en caliente sobre el polvo del vegetal, se consigue extraer casi todo el alcaloide, gracias a la gran solubilidad de este prin-

cipio en el alcohol amílico, hecho que, por otra parte, es general en los alcaloides vegetales. El principio así obtenido está lleno de impurezas y el uso del alcohol amílico presenta el inconveniente de la dificultad con la cual se evapora espontáneamente.

Método con el amoníaco (1). — Puesta la substancia vegetal en polvo en un aparato de desalojo se agotó con una solución amoniacal y cuando ésta pasó incolora, se repitió la operación con agua acidulada con ácido sulfúrico. Este procedimiento permite extraer la totalidad del principio activo, pero en un estado muy impuro; la materia colorante roja que la corteza contiene, colorea intensamente el líquido y el residuo de la evaporación.

Método con cloroformo o de Chastaing. — Este método que consiste en tratar el polvo de la planta con agua hirviendo y acidulada, añadiendo al líquido después de enfriamiento, cloroformo y un exceso de potasa, para separar por decantación el cloroformo que contiene el alcaloide, dió buenos resultados.

Método de Arata (2). — Tratando de encontrar un procedimiento que me proporcionara el principio activo en un estado de regular pureza, ensayé el que el Dr. Arata ha usado con tan buenos resultados en su práctica de laboratorio.

Debido sin duda a la naturaleza del principio por aislar (3), no es aplicable en este caso dicho procedimiento, pues no he obtenido resultado en la extracción.

Método con la cal. — Con este método se pone primero en libertad el alcaloide con la cal, y luego se extrae con un disolvente.

El polvo de la corteza se mezcló con hidrato de cal y un poco de agua, de manera de hacer una papilla, que luego se secó sobre baño-maría.

Reducida a polvo, la mezcla se agotó con alcohol hirviente:

(1) ICILIO GUARESCHI, *Introduzione allo studio degli alcaloidi*, 346. Torino, 1902.

(2) *Química orgánica* del Dr. PEDRO N. ARATA. I. L.ª parte 2.ª, pág. 35. Buenos Aires, 1901.

(3) ENRIQUE HERRERO DUCLOUX, *Contrib. al estudio de la Micromeria Eupenoioides*, 42. Buenos Aires, 1911.

filtrado el alcohol, se destiló el exceso, y en el residuo quedó el alcaloide mezclado con materias resinosas y grasas. Se trató por un ácido diluido, se filtró, se puso en libertad el alcaloide agregando un débil exceso de soda y se agotó con cloroformo; éste, por evaporación espontánea, abandonó el principio activo.

Siguiendo este procedimiento se obtiene el alcaloide desprovisto de materias colorantes, y el método es el que me parece más recomendable, por el estado de pureza en que queda el principio, una vez separado de las materias resinosas y grasas.

Tanto en este método, como en el de Pelletier y Caventou, lo mismo que en el de Uslar y Erdmann, en la observación microscópica de los residuos alcalóidicos impuros, he notado algunas formas cristalinas, como ser: cuadrados con caras o lados curvos y ovoides sumamente alargados, algunos de ellos con una extremidad redondeada y la otra aguzada, formas éstas que no creo sean peculiares del alcaloide, porque no las he visto en el producto purificado.

Caracteres y propiedades del principio activo. — Se presenta éste después de purificado por los métodos ordinarios, observado con un aumento de 405 diámetros, en forma de pequeños corpúsculos redondeados, de un débil color rosado y muy refringentes.

La evaporación de soluciones concentradas, deja un residuo amorfo de aspecto resinoso de un color amarillento, muy brillante y muy adherente a las paredes del vaso que lo contienen y que exhala un olor viroso.

Es insoluble en el agua, muy poco soluble en caliente, poco soluble en el éter, soluble en el tetracloruro de carbono, soluble en el éter de petróleo, bastante soluble en el cloroformo, muy soluble en alcohol absoluto, y sobre todo en el amílico.

El agua acidulada lo disuelve rápidamente, quedando la solución teñida en rojo-claro o anaranjado, según la cantidad de principio disuelto.

Su reacción es intensamente alcalina y su sabor fuertemente amargo.

La luz polarizada produce hermosos efectos por sus cambios de coloración celestes, amarillentos y rosados.

Reacciones del principio activo. — Las reacciones que paso a mencionar, fueron efectuadas sobre el principio alcalóidico separado por los medios apuntados y purificado, recuperando éste, de una de sus sales obtenidas por evaporación a baja temperatura.

Se operó sobre la solución débilmente ácida o sobre el producto de la evaporación de las soluciones.

Los reactivos, así como también el líquido a examinar, se usaron por gotas; ambas se colocaban con la parte gruesa de una varilla, sobre un vidrio de reloj, y con la parte afilada se obligaban a formar contacto. La observación se hacía como de costumbre, sobre fondo blanco o negro.

Ioduro de potasio iodado o reactivo de Bouchardat. — Precipitado abundante, amorfo, color rojo ladrillo, aún en soluciones muy diluidas.

Ioduro doble de mercurio y de potasio o reactivo de Mayer. — Precipitado blanco amorfo, aún en soluciones muy diluidas (1).

Tanino (en solución acuosa al 1 %). — Precipitado amarillento amorfo.

Ioduro doble de bismuto y potasio o reactivo de Dragendorff. — Precipitado blanco-amarillento, amorfo y escaso.

Ioduro doble de cadmio y de potasio o reactivo de Marmé. — Precipitado blanco caseoso.

Acido picrico o reactivo de Hayer (en solución concentrada). — Precipitado abundante, amarillo y amorfo.

Acido fosfomolibdico o reactivo de Sonnenschein o de De Vrij. — Precipitado amarillo-claro que se vuelve azulado.

Cloruro platínico (en solución neutra al 1 por 20). — Precipitado blanco en solución muy concentrada únicamente.

(1) Considero el reactivo de Mayer y el de Bouchardat como los más sensibles, para revelar la presencia del cuerpo que nos ocupa, aún encontrándose en cantidades mínimas.

Bicloruro de mercurio (en solución acuosa al 1 por 20). — Precipitado blanco amorfo ⁽¹⁾.

Acido metatúngstico o reactivo de Scheibler. — Precipitado blanco y amorfo espeso, aún en soluciones muy diluidas.

Acido fosfo-antimónico o reactivo de Schulze. — Precipitado blanquecino y amorfo.

Bicromato de potasio (en solución concentrada). — Precipitado amorfo rojo-sangre.

Percloruro de hierro. — Débil enturbiamiento marrón-claro en solución neutra.

Cloruro de oro. — Precipitado amarillo que pasa al rojo-ladrillo; y se forma en el borde de la gota un anillo negruzco.

Reactivo de Alessandri ⁽²⁾. — Este reactivo, es sensibilísimo.

Produce una intensa coloración amarillo-canario, procediendo como lo indica su autor.

Agua de bromo. — Precipitado amorfo abundante, amarillo-oscuro que se vuelve rosado.

Bromuro de potasio bromurado. — Abundante precipitado de color amarillo-azufre, que después de cierto tiempo se vuelve rosado. Es amorfo.

Cianuro de potasio. — Débil enturbiamiento blanquecino.

Hidrato sódico (sobre el principio seco). — No produce cambio alguno, pero si se agrega ácido nítrico, se observa una coloración marrón-amarillenta que se torna en marrón-parduzca a las dos horas.

El amoniaco, el cianuro doble de plata y de potasio, el cianuro doble de cobre y de potasio, el sulfocianuro de amoniaco y el nitroprusiato sódico, no producen efecto apreciable.

⁽¹⁾ Tanto el bicloruro de mercurio como el cloruro platinico, producen precipitado únicamente en soluciones de principio activo muy concentradas (1 : 50 próximamente).

⁽²⁾ P. E. ALESSANDRI, « *Analisi Chimica Qualitativa* », 294. Milano. 1901.

REACTIVOS ESPECIALES.

Acido sulfúrico (puro y concentrado). — Depositando una gota sobre el principio seco, produce una coloración marrón-claro y una efervescencia. Dicha coloración desaparece a las dos horas.

Acido nítrico (d. 1,40). — Igualmente sobre el producto seco, produce una coloración verde-oliva intensa, sobre todo en los bordes. A las dos horas dicha coloración se atenúa un poco.

Reactivo de Vitali. — Coloración amarilla que se intensifica poco a poco hasta llegar al amarillo-canario.

Cloruro férrico y ferrocianuro de potasio. — Precipitado y coloración verde muy intensa.

Reactivo de Rolein. — Coloración verde-rojiza bastante intensa.

Reactivo de Erdmann. — Coloración violeta que pasa al marrón y luego al amarillo.

Reactivo de Froehde. — No produce modificación apreciable.

Reactivo de Mandelin. — Precipitado rojizo y una hermosa coloración rosada, notable sobre todo en los bordes.

Reactivo de Buckingham. — Enturbiamiento blanquecino soluble y reflejos violáceos.

Con las reacciones que anteceden creo poder afirmar la existencia, en la corteza de *Xylosma venosum*, de un principio activo de carácter básico que no ha sido señalado hasta aquí en las Flacourtiáceas.

Evaluación del principio activo. — Se tomaron 50 gramos de corteza considerada seca; pulverizada y tamizada.

De otra parte, se apagaron 17 gramos de óxido de calcio, y el polvo obtenido se mezcló con la corteza agregando 87 gramos de agua. Se evaporó a baño-maría en una cápsula de porcelana, removiendo con una varilla de vidrio hasta desecación completa.

Puesto así en libertad el alcaloide, se pulverizó la masa y se introdujo en un digestor que se diferencia poco del de Payen (fig. 6) cuya alargadera se cerró con un tapón de algodón y se

trató luego por alcohol. El líquido llevado a la ebullición en el balón, con ayuda de un potente baño-maría, conduce sus vapores por el tubo lateral al balón superior donde se condensan. El líquido alcohólico así condensado cae sobre la materia, la agota

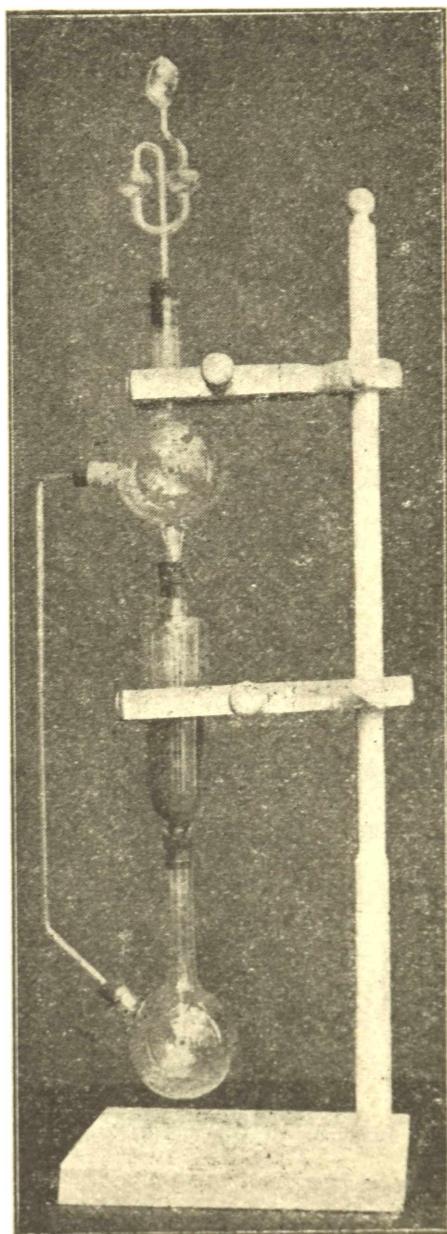


Fig. 6.

y pasa de nuevo al balón inferior para volatilizarse luego y recorrer el mismo camino. Fué necesario mantener esta circulación continua del disolvente, durante 4 horas, para que unas gotas del líquido extractor evaporadas no dejaran residuo que, disuelto en agua acidulada, diera las reacciones de los alcaloides.

Al alcohol destilado a baño-maría, suministra un residuo constituido por el alcaloide, materia grasa y resinosa.

Este residuo se trató con agua acidulada con ácido clorhídrico al 2 % y se calentó a baño-maria. Filtrado el líquido ácido sobre un pequeño filtro, se recogió en una cápsula pequeña de porcelana, y el residuo se calentó nuevamente con agua acidulada y se filtró de nuevo sobre el mismo filtro; repitióse esta operación tres veces más. Reunidos los líquidos, se evaporaron a baño-maria hasta pequeño volumen, se alcalinizó con hidrato sódico para libertar el alcaloide y se separó éste con cloroformo. Evaporado el cloroformo, se pesó el residuo de alcaloide, obteniendo 0 gr. 2070.

Sea % 0 gr. 414.

En un segundo ensayo, operando sobre 80 gramos de polvo de corteza con un procedimiento diferente, he obtenido un resultado sensiblemente semejante.

Se agotó la corteza con agua acidulada con ácido clorhídrico a una temperatura de 50°. Se evaporó el exceso de líquido, que se presentaba intensamente coloreado en rojo, se alcalinizó con soda y se llevó a sequedad.

Se trató varias veces con alcohol amílico, separándolo por decantación. Se evaporó todo el alcohol amílico; se salificó el residuo alcalóidico; se recuperó el alcaloide, y se separó por decantación y agitación con cloroformo.

Este, sometido a la evaporación espontánea, dejó un residuo de 0 gr. 2940.

$$\text{Sea \%} = \frac{0.2940 \times 100}{80} = 0.367.$$

$$\text{Y tomando el promedio: } \frac{0.414 + 0.367}{2} = 0.390.$$

Acción fisiológica (1). — Como lo he manifestado en la introducción, debo a la gentileza de doctor Bernardo Houssay la experimentación fisiológica del principio alcalóidico aislado. Uni-

(1) Me es grato recordar aquí el gentil ofrecimiento del Dr. C. A. Sagastume, de prestarme su inteligente colaboración en la experimentación fisiológica del principio alcalóidico.

camente agregaré que las ampollas fueron preparadas con el clorhidrato del alcaloide perfectamente neutro, obtenido, partiendo del producto extraído y purificado por los medios anotados al ocuparme de evaluación del mismo.

He aquí la información suministrada por el Dr. Houssay, por intermedio del Prof. Dominguez:

« 1.º A un cobayo de 375 grs. se le inyectó subcutáneamente el contenido de una ampolla con 0,05 grs. de alcaloide, según el rótulo, no observándose ningún sintoma ulterior inmediato o tardío, abandonándose la observación en tres días.

« 2.º A un conejo de 2200 grs. se le inscribió la presión arterial y el neumograma, inyectándosele por la vena yugular el contenido de una ampolla, 0.02 grs., según el rótulo; hubo agitación, y desde ese momento dispnea intensa (que no traduce bien el neumograma torácico) con respiraciones rápidas y profundas; la presión bajó un poco pero subió 2 ½ cm., manteniéndose elevada; los latidos cardiacos eran más frecuentes; la pupila, en miosis moderada desde el principio; desde los dos minutos comenzó a defecar, y lo hizo abundantemente; desde los 5 minutos se notó fuerte lagrimeo; a los 8 ½ minutos había exoftalmia; tuvo movimientos convulsivos, que se repitieron con intervalos de 20-30 segundos durante 5 minutos, y que duraban poco tiempo.

« Luego, la respiración fué normalizándose, amplia, y también los latidos cardiacos, aunque la presión descendió debajo de la normal. El animal sobrevivió tres días. *Poca acción fisiológica.*»

TANINO.

Revelada en los extractos etéreos y alcohólicos (1) la presencia de una substancia que respondía a las propiedades de los taninos, procedí a la determinación de su porcentaje en muestra especial y a estudiar sus propiedades con cierto detenimiento.

(1) Véanse págs. 32 y 36.

Para la determinación cuantitativa de un tanino en las materias vegetales, puede recurrirse a numerosos procedimientos, pero la operación en sí, está acompañada de grandes dificultades desde el punto de vista científico; en efecto, es muy sabido que reina aún mucha ignorancia sobre la composición química de estos compuestos, que constituyen frecuentemente mezclas complejas de sustancias tanantes de composición variable, con productos de transformación y con acompañantes diversos.

A causa de la variedad de estos compuestos, los métodos analíticos resultan deficientes. Los basados sobre la cantidad de oxidante necesario para su oxidación, no pueden conducir a una determinación ponderal exacta de la cantidad de tanino, sino sólo servir para la comparación cuantitativa de materias tanantes de la misma naturaleza.

Los basados sobre la cantidad de sustancia fijada por la piel animal, sin tener en cuenta la composición química de la sustancia así fijada, tienen también que ser forzosamente convencionales.

Está fuera de mi objeto el entrar a considerar aquí los diferentes métodos de evaluación de las materias tanantes, conocidos hasta hoy; por mi parte he elegido dos de ellos: un gravimétrico, el aconsejado por la Asociación Internacional de Químicos de la industria de cueros y un volumétrico, el indicado por Ferdinand Jean. Esta preferencia ha sido con el objeto de tomar un promedio entre los datos del primero que son considerados como un poco elevados, y los del segundo, de resultados más bajos.

Extracción de la materia tanante. — La he efectuado con el aparato de Kock, siguiendo las indicaciones que da Philip en el capítulo «Cuir et matières tanantes», de la obra de Post y Neumann (1).

Un frasco de boca ancha, de 300 c.c. de capacidad, provisto

(1) J. Post et B. Neumanns, «Traité complet d'analyse chimique», III, 205, Paris, 1912.

de un tapón de caucho con dos agujeros, dando paso a dos tubos de vidrio. Uno de estos tubos, que sirve para alimentar el aparato, pasa sólo 1 c.c. abajo del tapón; el otro tubo que llega casi hasta el fondo del frasco, termina en forma embudada y está cerrado con una gasa de seda.

Antes de cargar el aparato coloqué en el fondo del frasco extractor una capa de 1 centímetro de arena lavada al HCl, con el objeto de facilitar el agotamiento de la materia. Se unió el tubo corto con un tubo de goma provisto de una pinza, a un recipiente de agua situado a 1 m. 50 arriba del frasco que se colocó en baño-maria; al tubo más largo se le adoptó otro tubo sifón doblado en ángulo recto, cuyo escurrimiento podía ser regulado por medio de una pinza.

25 gramos de corteza pulverizada y tamizada se colocaron en el frasco extractor, el cual una vez cerrado y lleno de agua se calentó en baño-maria a 50° C.; se dejaron escurrir 500 c.c., y llevando el baño a la ebullición, se continuó la extracción hasta completar 1 litro.

Cada extracción duró aproximadamente 2h 30m.

El liquido tanante que se presentaba algo turbio fué filtrado, y luego se procedió como indico a continuación, a la determinación cuantitativa del tanino.

Por el procedimiento de la piel en polvo. — Sin entrar a describir aquí el método oficial de análisis de las materias tanantes adoptado por la Asociación Internacional de Químicos de la industria del cuero, indicaré brevemente el manual operatorio seguido con las bases que da el método indicado (1).

Se pusieron a digerir en un matraz, 200 c.c. del producto de la extracción, con 6 gr. 5 de polvo de piel, después de 24 horas de maceración; se filtró y determinó el peso del extracto seco de

(1) He consultado la traducción textual del francés, que hace nuestro compañero Fidel Zelada, en su contribución al estudio de la *Piptadenia Cebil Gris*. (Tesis doctoral) pág. 36. Buenos Aires, 1915.

100 c.c. del licor obtenido. Al mismo tiempo se determinó el peso de extracto seco de un igual volumen del licor primitivo. La diferencia entre los dos pesos, que da la proporción de materias astringentes fijadas por la piel, se consideró como tanino.

Las evaporaciones se efectuaron a la temperatura del agua hirviendo, en cápsulas chatas de porcelana y llevadas a sequedad perfecta. Los residuos se secaron en estufa a vapor, hasta peso constante y se dejaron enfriar en desecador de Cl_2Ca antes de pesarlos.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Residuo total	0.1526
» no tanante	0.1114
Diferencia.	0.0412 grs.

Lo que da para 100 grs. de corteza una cantidad de tanino igual a 1 gr. 648.

Método de F. Jean. -- Este método está basado en que, en presencia de un carbonato alcalino, las materias astringentes absorben el iodo con una facilidad proporcional al tanino que ellas encierren.

El modo operatorio seguido fué el siguiente: se disolvieron 2 grs. 5 de iodo con ioduro de potasio, extendiendo la solución con agua destilada hasta 1 litro.

Por otra parte, se pesó 0 gr. 1 de tanino puro y seco y se disolvió en 100 c.c. de agua destilada.

Se colocaron 10 c.c. de solución de tanino en un vaso aforado al volumen de 50 c.c.; se agregó 3 c.c. de una solución saturada de bicarbonato de sodio, y se hizo caer gota a gota en la mezcla la solución de iodo contenida en una bureta graduada, hasta que una gota de la mezcla depositada sobre un papel de filtro en el que se extendió por frotamiento un poco de engrudo de almidón, dejó una mancha con circunferencia azulada. Alcanzado este punto, se completó hasta el curase con agua destilada y se agregó de nuevo la solución de iodo hasta obtener la coloración azul, indicio del final de la operación.

Se repitió la experiencia sobre 50 c.c. de agua destilada, adicionada de 3 c.c. de solución de bicarbonato de soda, a fin de apreciar el gasto de iodo hecho en pura pérdida, antes de obtener la coloración del papel almidonado, gasto que se restó del primero; obteniendo así exactamente la cantidad de iodo absorbido por el tanino mismo. Hecha esta corrección se tituló la materia astringente a ensayar, empleando el mismo procedimiento y operando sobre 10 c.c. de su solución. Después de haber corregido el volumen de solución de iodo empleado para la titulación, por una segunda operación, se determinó la cantidad de astringente análogo al ácido gálico que no se combina con la piel, de manera de poder obtener la cantidad en tanino fijable por la piel; eso se hizo después de haber absorbido el tanino del licor por medio de la piel.

Operando en esa forma, obtuve para la muestra de ensayo una cantidad de tanino igual a 0 gr. 0021, o sea para 100 gr. de sustancia, 0 gr. 840.

Tomando el promedio de los dos resultados obtenidos, se tiene:

$$\frac{1.648 + 0.840}{2} = 1 \text{ gr. } 244.$$

Clasificación y reacciones del tanino. — Aceptando entre las distintas clasificaciones de los taninos, aquella basada en los productos de hidrólisis o descomposición de los cuerpos tánicos, merced a lo cual se dividen éstos en taninos catéquicos y pirogálicos, traté de averiguar el lugar que le correspondía al tanino del Xylosma.

De todas las reacciones de clasificación en general poco netas, preferí la indicada por el profesor Stiasny, de Viena, que permite separar rápidamente los taninos en pirogálicos y catéquicos (1).

En efecto, el Prof. Stiasny ha mostrado que la formaldehida clorhídrica no precipita más que los taninos catéquicos.

Para efectuar esta reacción se hizo hervir 10 minutos en un

(1) L. JACOMET, «Matières tannantes, cuirs, gelatines, colles, noirs, cirages».

Erlenmeyer provisto de un refrigerante ascendente, 50 c.c. de la solución tanante, de una concentración de 3 grs. aproximadamente de materia asimilable por la piel, en un litro de agua, con 10 c.c. de formaldehida al 40 % y 10 c.c. de ácido clorhídrico diluido (1:1).

Siguiendo este procedimiento, los taninos catéquicos deben precipitar totalmente, mientras que los pirogálicos pasan en solución en el filtrado, donde se reconocen con el alumbre férrico y el acetato de sodio por la coloración azul violácea que se puede observar si se tiene cuidado de no agitar la probeta en la cual se hace la reacción.

En el caso del tanino del *Xylosma* se obtuvo inmediatamente un precipitado abundante, mientras que en el líquido filtrado, no se produjo la coloración azul violácea; prueba de que se trata de un *tanino catéquico*.

Reacciones. — La disolución acuosa de la substancia tanante, obtenida como hemos visto, se precipitó por el acetato de plomo, con el objeto de purificar el producto antes de efectuar las reacciones, se lavó rápidamente y luego se descompuso la combinación plúmbica por el hidrógeno sulfurado.

Se evaporó luego el líquido, obtenido después de la filtración del sulfuro de plomo, hasta consistencia siruposa en baño-maria, se agitó con éter, a fin de privarle del ácido gálico que pudo contener, por decantación del disolvente, y se llevó a sequedad bajo la campana de ácido sulfúrico.

Con el residuo se preparó una solución acuosa al 1 por ciento y sobre ella se efectuaron las reacciones siguientes:

Agua de bromo. — Formación de un precipitado coposo de coloración marrón-amarillenta. Se operó sobre 2 ó 3 c.c. de solución agregando el reactivo hasta que la mezcla dejara sentir fuertemente el bromo.

El agua de bromo precipita los taninos que dan con el alumbre férrico un precipitado verde-oscuro. Ella precipita igualmente aquellos que dan con el alumbre férrico un precipitado azul-oscuro y que se consideran conteniendo pirocatequina.

Se puede luego considerar el bromo como un reactivo de los taninos pertenecientes al grupo de la pirocatequina (1).

Alumbre férrico. — Precipitado verde-oscuro.

Acido sulfúrico concentrado. — En frío, su acción es nula; en caliente, se observan algunos reflejos rojizos.

Acido clorhídrico. — Produce el mismo efecto que el ácido sulfúrico; al enfriarse el líquido, aparece un enturbiamiento color vinoso.

Licor de Fehling. — En frío produce una intensa coloración verde, y en caliente, precipitado de óxido cuproso.

Acetato básico de plomo. — Formación de un precipitado amarillo-parduzco que en caliente se vuelve amarillo-verdoso y gelatinoso.

Acetato neutro de plomo. — Precipitado gelatinoso amarillo-parduzco.

Nitrato Argéntico. — Precipitado y reducción de plata metálica.

Amoníaco. — Coloración parduzca.

Cloruro férrico. — Enturbiamiento verde-oscuro.

Molibdato de Amonio. — Coloración amarillo-rojiza.

Hidrato de bario. — Precipitado marrón gelatinoso.

Cloruro de oro. — Precipitado parduzco y reducción de oro.

Hidrato de calcio. — Débil coloración rojiza y precipitado verdoso-amarillento.

Sulfato de cobre. — Coloración verde-oliva y precipitado marrón.

Bicromato de potasio. — Coloración rojiza.

Cloruro estañoso y ácido clorhídrico. — Coloración amarillento-parduzca, y por calentamiento, un precipitado del mismo color.

Las reacciones apuntadas colocan el tanino del *Nylosma venosum* N. E. Brown, en el grupo de los taninos fisiológicos que Procter (2) denomina *catéquicos*.

(1) L. JACOMET, obra ya citada.

(2) H. R. PROCTER, «Journal Society Chem. Ind.», XIII, 487.

C. — Tratamiento por el agua.

La materia agotada, como hemos visto, primeramente por el éter y después por el alcohol, desecada a la temperatura ambiente, se introdujo en un balón y se trató por agua destilada en la proporción de 10 c.c. por cada gramo de substancia.

Se dejó macerar a la temperatura ambiente durante seis días, agitando frecuentemente, luego se calentó la mezcla durante un día a 35°. Se filtró en el mismo filtro empleado en las operaciones anteriores, lavando el residuo con agua tibia.

El licor filtrado se llevó a 200 c.c. por evaporación. Presentaba un color rojizo-oscuro, un aspecto mucilaginoso, un sabor algo amargo y una reacción ligeramente ácida; además, por agitación, producía espuma abundante.

Extracto acuoso. — 20 c.c. del licor filtrado evaporados a baño-maria en cápsula de cuarzo, dejan un residuo que secado a 110° hasta peso constante, pesa 0.3752.

Lo que da para 100 gr. de substancia:

$$\frac{0.3752 \times 200 \times 2}{20} = 7 \text{ gr. } 504.$$

Y sin cenizas (7.504 — 1.736) = 5 gr. 768.

Cenizas del extracto. — Se determinaron incinerando en horno de mufla el residuo precedente.

Obtuvo 0.0868 gr.

$$\text{Sea } \% \frac{0.0868 \times 200 \times 2}{20} = 1 \text{ gr. } 736.$$

COMPUESTOS PÉCTICOS.

El extracto acuoso primitivo da la serie de reacciones siguientes:

El *acetato neutro* y el *sub-acetato de plomo* dan un precipitado caseoso inmediatamente.

El ácido *clorhídrico* da un precipitado gelatinoso; el líquido separado por filtración, de este precipitado, tratado por el *alcohol*, produce un nuevo precipitado.

Precipita abundantemente por el *alcohol absoluto* y disuélvese con facilidad el precipitado en el agua.

Por el *hidrato sódico* toma una consistencia de jalea.

Estas reacciones bastan para concluir la presencia de cuerpos pécticos en el extracto, tan comunes, por otra parte, en los vegetales.

Se efectuó la determinación simultánea de ellos, precipitando 30 c.c. del extracto acuoso, con un volumen doble de alcohol absoluto.

Después de 24 horas de reposo, fué filtrado el precipitado, lavado con alcohol a 65°, secado a 100°, y pesado.

Obtúvose un peso igual a 0 gr. 0735.

$$\text{Hay luego } \% \frac{0.0735 \times 200 \times 2}{30} = 0 \text{ gr. } 980.$$

La insolubilidad en el agua, de la mayor parte del precipitado anterior de principios pécticos, me indujo a investigar la *albúmina vegetal* y luego a determinarla para restarla del peso de mucilago obtenido.

Deduciendo los albuminoides determinados, como se verá en seguida, se tiene para los compuestos pécticos un peso igual a $(0.980 - 0.602) = 0 \text{ gr. } 378.$

DEXTRINA.

El licor separado por filtración del precipitado mucilaginoso anterior, así como el alcohol que sirvió para el lavado, se evaporó a consistencia siruposa y se adicionó de cuatro volúmenes de alcohol absoluto. En estas condiciones, la dextrina soluble en alcohol diluido, y cuya presencia se había revelado, precipitó en forma abundante.

El precipitado formado, se dejó reposar algunas horas, para recogerlo luego sobre un filtro tarado, y pesarlo después de seco.

Obtuvo un peso de 0 gr. 1854.

$$\text{Sea } \% \quad \frac{0.1854 \times 100 \times 2}{30} = 1 \text{ gr. } 236.$$

ALBUMINOIDES SOLUBLES.

Se efectuó esta determinación sobre 40 c.c. del extracto acuoso llevado a sequedad y dosando en él, el nitrógeno por el método de Kjeldahl, siguiendo el procedimiento de ataque de Atterberg, modificación del de Gunning; se introdujo el extracto en un balón de 200 c.c. con 20 c.c. de ácido sulfúrico concentrado, con un gramo de mercurio y se calentó hasta disolución; se agregó 15 gramos de $\text{SO}_4 \text{K}_2$ y la mezcla se calentó hasta obtener el líquido incoloro.

El balón de ataque enfriado y que contenía todo el ázoe en combinación orgánica transformado en amoniaco fijado por el ácido sulfúrico, se decantó sobre un aparato destilatorio, en el cual se había previamente echado 60 c.c. de agua e introducido un hilo de zinc destinado a regularizar la ebullición; se lavó varias veces el balón de ataque así como el embudo que sirvió para la decantación; obteniendo al final un volumen de 500 c.c., aproximadamente, en el cual se agregó 80 c.c. $\text{Na}(\text{OH})$ d = 1.35 y 25 c.c. K_2S al 4 %; se agitó rápidamente y se destiló, recogiendo el amoniaco sobre 10 c.c. de ácido sulfúrico N.10.

La destilación se prolongó hasta que pasaron 150 c.c., y la titulación se efectuó con una solución de soda en presencia de tintura de tornasol.

Obtúvose en hidrato de sodio N/10, 6.8 c.c. (cifra corregida), lo que da en N, 0 gr. 0095.

Sea, por ciento, 0 grs. 095, lo que da para los albuminoides solubles ($N \times 6.33$) un porcentaje de 0 grs. 601.

SAPONINA.

La tendencia a formar espuma por agitación, la acción emulsiva y la extrema lentitud en las filtraciones, que observara en las soluciones acuosas de diferentes ensayos, hicieronme suponer la existencia de algún cuerpo perteneciente a la gran familia de las saponinas.

Para el reconocimiento cualitativo hice uso de la reacción de Dragendorff (1), basada en la propiedad que tiene la saponina, de disolverse en pequeña cantidad en el cloroformo, agitándolo con una solución acuosa de ella.

Con el extracto acuoso algo concentrado de la corteza, agitado con cloroformo, evaporado este disolvente después de decantación en una cápsula de porcelana y humedeciendo el residuo con algunas gotas de ácido sulfúrico concentrado, se obtuvo una coloración rojiza bastante intensa.

El residuo de la evaporación anterior es escaso, amorfo, friable, brillante, y presenta una débil coloración verdoso-rojiza.

El *ácido clorhídrico* produce sobre él, una coloración amarilla que pasa al amarillo-rojizo.

El *ácido nítrico*, produce igualmente una coloración amarillo-rojiza.

Disuelto el residuo en agua y tratado con:

Hidrato de bario, da un precipitado blanco-amarillento pulverulento, que por desecación, se vuelve grisáceo.

(1) DRAGENDORFF et SCHLAGDENHAUFFEN, obra citada, pág. 55.

Nitrato de plata, agregando una solución de esta sal se observa rápidamente su reducción en frío.

Licor de Fehling, en frío da una coloración verde-esmeralda intensa. Si la solución se acidula con ácido clorhídrico y se calienta, el líquido neutralizado, reduce el licor de Fehling.

El *acetato y sub-acetato de plomo* producen un precipitado amarillento gelatinoso.

La solución no precipita por los reactivos de *Mayer*, de *Bouchardat* y de *Marmé*, para los alcaloides.

Determinación cuantitativa. — La determinación cuantitativa de este cuerpo se hizo por el método clásico de Christophson y Otten, operando de la manera siguiente:

10 gramos de corteza reducidos a polvo, se hicieron hervir con agua destilada, tres veces; se filtraron los líquidos, y por evaporación en baño-maría, se redujeron a un pequeño volumen; luego, se agregó alcohol, y se filtró. El precipitado obtenido se trató varias veces por el alcohol a 83 p. 100 hirviendo — éste pasa intensamente coloreado en rojo; — los líquidos alcohólicos después de filtrados se reunieron al líquido proveniente de las decocciones, y se destiló todo para recoger el alcohol. El residuo tomado por el agua se evaporó a un pequeño volumen y se trató con agua de barita saturada.

Se dejó reposar la combinación formada de saponina y de barita, y se recogió sobre un pequeño filtro tarado y seco.

Se lavó el precipitado con agua de barita y se desecó a 105-110° hasta peso constante, obteniendo un peso de 0 grs. 4800 correspondiente a la saponina barita.

Se calcinó el precipitado en cápsulas de porcelana tarada y se pesó el residuo de carbonato de bario, obteniendo 0 grs. 4248.

Restando este peso del precedente encontrado para la combinación barítica, y agregando al resto el peso del anhídrido carbónico combinado a la barita en el carbonato, se tendrá el peso de saponina que existe en la combinación barítica.

Teniendo para el anhídrido carbónico del carbonato de bario

un peso de 0 grs. 0946, resulta para la saponina 0 grs. 1588, o sea, por ciento, 1 gr. 588.

* * *

Se me permitirá, a pesar de los resultados consignados, que manifieste aquí mis dudas sobre si el cuerpo de que nos ocupamos es una saponina verdadera o sólo una *seudo-saponina*.

No existe, por otra parte, una gran concordancia en los trabajos hechos hasta el presente sobre las saponinas.

Recordaré que el profesor Perrot, admirado por las divergencias considerables de los autores, propuso como tema del premio Ménier, en 1906, «Las plantas a Saponina», lo que provocó la aparición de dos memorias: una de M.^{me} Ducher, y la otra, de R. Combes.

M.^{me} Ducher, indica ensayos de localización de la Saponina en las plantas y reconoce que los métodos microquímicos son muy defectuosos, y que las mismas reacciones coloreadas no son concluyentes. Termina diciendo que los reactivos especiales de localización de las saponinas están todavía por encontrarse.

Hay que tener en cuenta, por otra parte, dice, «que estos reactivos (ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico y algunas gotas de percloruro de hierro, reactivo de Millon, etc.) actúan al mismo tiempo sobre otros cuerpos diferentes a la saponina, entre otros, sobre los albuminoides y los alcaloides, haciendo los errores más grandes».

Por su parte, R. Combes, dice que la definición de la palabra saponina es extremadamente vaga «ni la composición química ni los productos de desdoblamiento son bien conocidos; las propiedades y reacciones son muy diferentes; no existen caracteres comunes a todos los cuerpos y particulares a una serie, y, además, las propiedades que se le han atribuido se encuentran en otros cuerpos».

La parte más interesante de su trabajo consiste en el nuevo método que propone para la localización de las saponinas en los cortes, sumergiendo éstos en una solución, sea de acetato

neutro, sea de acetato básico de plomo, según que se quiera determinar saponinas ácidas solas, o a la vez saponinas ácidas y neutras. Después de 24 horas de contacto, los cortes con las saponinas así fijadas por el óxido de plomo, se lavan con agua a 60°; luego, sucesivamente, con alcohol absoluto, éter y cloroformo. Se llevan los cortes así tratados — los líquidos anteriores no modifican ni disuelven la combinación plúmbica formada — sobre el porta-objeto del microscopio, se recubre y se agrega por entre las dos láminas una gota de ácido sulfúrico concentrado: se forma SO_4Pb blanco, y la saponina puesta en libertad toma al mismo tiempo la coloración característica que da en presencia del ácido sulfúrico concentrado.

G. Masson ⁽¹⁾ establece que el hecho de ser amorfa, soluble en el agua, insoluble en el éter, soluble en el alcohol acuoso hirviendo y de precipitar en parte por el enfriamiento del líquido, de poseer propiedades emulsivas y espumantes muy pronunciadas, no puede suficientemente caracterizar una clase de cuerpos especiales, sobre todo si se puede llegar a diferenciar estos cuerpos, llamados indistintamente saponinas, de otros característicos no menos importantes, que él llama *saponoides* o *seudo saponinas*, verdaderas sales de ácidos orgánicos.

Establece para estos saponoides su insolubilidad en el agua, y sobre todo, lo que constituye uno de sus caracteres esenciales, su solubilidad en el alcohol anhidro; pero, observa que en el curso de las extracciones, ellos arrastran siempre una cierta cantidad de álcali que solubilizándolos en el agua e insolubilizándolos en el alcohol anhidro, hace la separación incompleta. Esta especie de disociación, debida a la presencia de un álcali, puede llevar a considerar un principio único como constituido por dos cuerpos distintos: el uno, soluble; el otro, insoluble; y luego, la parte *soluble*

(1) G. MASSON, «Recherches sur quelques plantes a saponines». — Thèse pour l'obtention du diplôme de docteur de l'Université de Paris, 1910. (Debo la consulta de este importante trabajo, a la gentileza del profesor Leopoldo Herrero Ducloux).

en el agua, puede ser tomada por una saponina, mientras que no es en realidad más que una solución alcalina de *saponoide*. Es así que la saponina de la Saponaria Oficial se ha dado como levógira y como reductora del Licor de Fehling, mientras ella es en realidad dextrógira y no reductora. Ella se indica también como soluble en el alcohol absoluto, lo que es un error. Probablemente, agrega Masson en sus conclusiones, en lugar de operar sobre la saponina se ha operado sobre una mezcla de saponoides con azúcares reductores.

Pasando en revista los diferentes procedimientos empleados hasta el presente para obtener y separar las dos variedades de saponinas, llamadas « *neutras y ácidas* », agrega que tratando por el alcohol hirviendo a 85° una planta o su extracto acuoso, se obtiene bastante fácilmente por enfriamiento la saponina verdadera, cuando existe; pero ella es muy impura: al contrario, la mayor parte de los saponoides quedan en solución y pasan desapercibidos.

Si se emplea la barita que forma con los cuerpos buscados — lo que no siempre es verdad — un compuesto insoluble que se descompondrá por una corriente de anhídrido carbónico, la experiencia hace ver que la descomposición de este precipitado que se lleva a cabo de una manera completa cuando se trata de una *saponina* verdadera, *cuerpo neutro*, no se efectúa más que imperfectamente, si el cuerpo combinado a la barita es un *saponoide*, *cuerpo ácido*.

En cuanto a la precipitación por los acetatos neutro y básico de plomo, y a la extracción de la planta por el éter acético, considera, como el empleo de la barita a que nos hemos referido, como procedimientos, si bien recomendables en ciertos casos particulares, que no pueden ser generalizados.

En lugar, dice, de que las saponinas estén como indican muchos trabajos, muy extendidas en el reino vegetal, parece, al contrario, que el número es más restringido, mientras que los saponoides se encontrarían más frecuentemente.

Separa por eso estos dos grupos de cuerpos en dos series distintas: *saponinas* y *saponoides*.

Los caracteres diferenciales principales, son los siguientes:

Las saponinas son blancas, los saponoides coloreados.

Las saponinas son muy solubles en el agua, insolubles en el alcohol absoluto, éter etílico y acético.

Los saponoides no combinados con algún álcali son insolubles en el agua, solubles en el alcohol absoluto, éter acético, y algunos en el éter etílico, solubles en las soluciones acuosas alcalinas.

El tanino que parece no tener acción sobre las saponinas, forma, al contrario, con los saponoides, combinaciones insolubles en el agua y solubles en el alcohol.

Muchas plantas cuyos extractos son emulsivos y forman espuma, contienen saponoides, pero no he encontrado, dice Masson, plantas con saponinas que no contengan también saponoides.

Me he extendido en estas consideraciones que permiten mirar bajo un punto de vista nuevo, las saponinas y los cuerpos que se les aproximan, porque participo de la creencia de que el cuerpo que da a los extractos acuosos e hidro-alcohólicos de la corteza del *Xylosma venosum*, las propiedades precitadas, pertenece a la serie de los saponoides de que nos habla G. Masson.

Por mi parte he ensayado la investigación de ambos cuerpos siguiendo las marchas que propone Masson ⁽¹⁾, obteniendo resultados negativos para el caso de las saponinas verdaderas, y positivos para el de los saponoides.

Por otra parte, no he podido obtener este cuerpo más que íntimamente mezclado a una gran cantidad de una materia colorante roja, que habría que aislar para hacer un estudio serio, lo cual requeriría a su vez mayor cantidad de material.

La persistencia con la cual esta materia colorante acompaña

(1) G. MASSON. Tesis citada, pág. 111 y siguientes del libro «Travaux du laboratoire de matière médicale de l'école supérieure de pharmacie de Paris», Tome VII, Paris, 1910.

y sigue a este cuerpo en sus transformaciones, constituye una de las más grandes dificultades para su caracterización y hasta puede pasar desapercibido si no se procede con todo cuidado.

D. — Tratamiento por el hidrato sódico.

El residuo insoluble de los tratamientos anteriores, aún húmedo, se puso en una vasija con 500 c.c. de agua destilada y 10 grs. de hidrato sódico, dejando el todo en digestión durante dos días y agitando de vez en cuando. Previamente se determinó el peso de dicho residuo seco a 110°, sobre 3 grs. del mismo.

Pasado el tiempo indicado, se filtró, se recogió el residuo y se lavó; determinóse la cantidad de materia disuelta procediendo sobre 3 grs., como se ha dicho, y hallando la diferencia entre las dos pesadas.

En esas condiciones, 39.393 grs., dejan un residuo de 33.320 grs.

El hidrato de sodio al 2 %, es, luego, susceptible de disolver:
 $(39.393 - 33.320) = 6 \text{ grs. } 073.$

○ sea %, 12 grs. 146.

El líquido filtrado se llevó al volumen de 500 c.c.

CUERPOS PÉCTICOS Y MATERIAS ALBUMINOIDEAS.

30 c.c. del líquido alcalino se neutralizaron por el ácido acético y se agregó 3 volúmenes de alcohol a 90°, dejando formar el precipitado durante 24 horas.

Se echó sobre un filtro tarado; se lavó en seguida con alcohol a 75°, secando luego y pesando el precipitado formado, sin entrar a dosar separadamente los albuminoides, dadas sus proporciones reducidas y considerándolos en conjunto con los cuerpos pécticos.

El peso obtenido fué de 0 gr. 750; o sea %, 2 grs. 500.

FLOBAFENES.

Evaporado a seco el líquido filtrado de la separación precedente, con el alcohol utilizado para el lavado del precipitado, deja un residuo obscuro de materias insolubles en el agua, que siguiendo a Dragendorff-Schlagdenhauffen ⁽¹⁾, se filtró, secó, y pesó, como flobafenes.

El peso de 0 gr. 0086, así obtenido, da, por ciento $\frac{8.6}{30} = 0$ gr. 287 de flobafenes.

Se considera con la denominación de flobafenes, a productos formados por la descomposición del tanino.

Stohlen y Hofstetter (1844), llaman así a los productos rojopardos obtenidos por cocimiento y evaporación de las soluciones acuosas de taninos después de varios días.

Esta formación de flobafenes insolubles fué considerada por Körner y Nierenstein como un fenómeno de oxidación, y por Kunz-Krause y Etti, como una transformación ocasionada por deshidratación.

E. — Tratamiento por el ácido clorhídrico.

La materia que quedó como residuo del ensayo por el hidrato sódico, se puso en suspensión en 500 c.c. de agua acidulada con 1 p. 100 de ácido clorhídrico a una temperatura moderada (30°).

Después de dos días se filtró y lavó la substancia residual.

El líquido filtrado y las aguas de lavado, se llevaron al volumen de 500 c.c. por evaporación.

⁽¹⁾ DRAGENDORFF et SCHLAGDENHAUFFEN. obra citada. pág. 75.

EXTRACTO CLORHÍDRICO (H Cl 1 %).

20 c.c. del licor clorhídrico evaporados en baño-maria, dejan un residuo, que, secado a 110° hasta peso constante, pesa 0 gr. 1374.

Lo cual da para 100 grs. de substancia $0.1374 \times 50 = 6$ grs. 870.

Cenizas del extracto clorhídrico. — Incinerando en horno de mufla el residuo precedente, se obtuvo 0 grs. 0306.

Sea % $0.0306 \times 50 = 1$ gr. 530.

ALMIDÓN.

La investigación del almidón por el agua iodada, no dió resultado en el licor clorhídrico, probablemente debido a un posible ataque de este compuesto en el tratamiento por el hidrato de sodio.

Su existencia me quedó revelada en otro ensayo que hice con ayuda del microscopio; las granulaciones observadas con 405 diámetros son pequeñas y casi redondeadas, poco numerosas, y se colorean en azul con el agua de iodo.

La determinación se efectuó en muestra especial, transformándolo en dextrosa por el ácido clorhídrico y dosando ésta con el licor de Fehling, procediendo así:

3 gramos de polvo de corteza se despojaron de su materia grasa por medio del éter.

Se extrajeron los hidratos de carbono solubles con 50 c.c. de agua fría durante una hora. El residuo se filtró y lavó repetidas veces con agua.

La parte insoluble se hizo hervir por dos horas y media con 200 c.c. de agua y 20 c.c. de ácido clorhídrico en un balón provisto de un refrigerante a reflujo.

Se neutralizó con soda, se filtró luego, llevando a 250 c.c., y sobre 100 c.c. del filtrado, se determinó la dextrosa por el licor de Fehling, pesando el cobre precipitado y multiplicando aquélla por 0.9 para obtener el almidón.

Obtúvose en esas condiciones 0 grs. 1194 de cobre, el que representa para 100 gramos de sustancia, 5 grs. 657 de dextrosa, o sea 5 grs. 091 de almidón.

Sin entrar aquí a considerar las posibles causas de error que este método pueda englobar, debido, sobre todo, a una accidental transformación en azúcar, de una parte de la celulosa de la corteza — que llevaría a una cantidad elevada de almidón, — consigno el dato obtenido en las condiciones anotadas.

OXALATO DE CAL.

Una porción del líquido ácido filtrado, se sobresaturó por el amoníaco, produciéndose un enturbiamiento insoluble en el ácido acético, prueba ésta de la existencia de oxalato cálcico.

Llama, por otra parte, la atención, como lo hice notar anteriormente, la gran cantidad de oxalato de cal cristalizado que se observa al microscopio en las células de la corteza, ya directamente, ya después de coloración; como puede verse en los dibujos correspondientes (figs. 3 y 4).

Él se presenta bajo formas diversas, ya en octaedros muy aplastados, ya en prismas ortorrómbicos o clinorrómbicos.

La observación microscópica del residuo extraído, me demostró que no todo el oxalato de cal había sido disuelto por el tratamiento indicado.

Fué por eso que me decidí a efectuar la determinación de los oxalatos en una muestra especial, con el objeto, además, de conocer la porción de ellos soluble en agua.

El método seguido fué el de Berthelot y André ⁽¹⁾, el preferido, por otra parte, por el doctor E. Herrero Ducloux, en sus trabajos sobre análisis de vegetales ⁽²⁾.

(1) M. BERTHELOT, «Chimie végétale», III, 217 y siguientes. Paris, 1849.

(2) ENRIQUE HERRERO DUCLOUX, «Datos sobre la Iodina Rhombifolia (Hook)», 17. Buenos Aires, 1911.

Este método consiste en precipitar el ácido oxálico al estado de oxalato de cal en presencia de ácido bórico y de clorhidrato de amonio.

Se dosaron los oxalatos solubles y los insolubles, operando de la siguiente manera:

Para extraer los oxalatos solubles, sometí en cápsula de porcelana, 10 gramos del polvo de la corteza, a la acción de 100 c.c. de agua, que se llevó lentamente a 100°, a cuya temperatura se mantuvo durante 1 hora, dejando luego en maceración 24 horas más; luego, se decantó y se filtró. Se repitió el ataque con agua caliente, y los líquidos resultantes se filtraron; después de acidulados con ácido clorhídrico, se llevaron a la ebullición y se filtraron de nuevo.

Para extraer los oxalatos insolubles tomé una porción de 20 gramos de substancia, y la traté por el agua acidulada con ácido clorhídrico al 6 %, de la misma manera y con las mismas precauciones indicadas para los oxalatos solubles.

La precipitación de los oxalatos solubles y de la totalidad de los oxalatos se hizo agregando a las soluciones obtenidas, amoniaco en exceso; produciéndose un precipitado de oxalato de cal mezclado a otras sales de cal insolubles en licor amoniacal, materias colorantes, sales orgánicas y otras impurezas. Para disolver estas sales extrañas se agregó 50 c.c. de una solución concentrada de ácido bórico; se aciduló luego fuertemente con ácido acético; se añadió luego acetato cálcico; y se calentó durante una hora en baño-maria, y se filtró.

El precipitado de oxalato de cal así obtenido, no es puro; por eso se redisolvió en ácido clorhídrico diluido, se filtró y se reprecipitó por el amoniaco; se aciduló ligeramente con ácido acético; se calentó como precedentemente, y el precipitado de oxalato de calcio recogido sobre un filtro, se calcinó transformándolo luego en sulfato.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Para los oxalatos solubles: 0 grs. 0532 de sulfato de calcio.

Sea $\%$, 0 grs. 532.

Para oxalatos insolubles: 0 grs. 4996 de sulfato de calcio.

Sea $\%$, 2 grs. 498.

Datos, que, interpretados en ácido oxálico, en oxalato de potasio (oxalatos solubles) y oxalato de calcio (oxalatos insolubles), dan para 100 gramos de substancia los resultados siguientes:

Oxalatos solubles .	en $C_2 O_4 H_2$	0 grs. 352
»	»	» $C_2 O_4 K_2$ 0 grs. 649
Oxalatos insolubles	» $C_2 O_4 H_2$	1 gr. 653
»	»	» $C_2 O_4 Ca$ 2 grs. 351

Los resultados obtenidos, muestran que la riqueza en oxalatos de la corteza de *Xylosma venosum* es considerable, sobre todo, en la parte que se refiere a los insolubles.

F. — Tratamiento por el agua de cloro.

El residuo que ha quedado insoluble después del tratamiento por los diversos vehículos, previamente lavado con agua, como hemos visto, se secó y pesó. Él contenía la lignina, la suberina, la substancia cuticular y la celulosa, de cuya caracterización me ocupé ya al considerar el estudio histológico de la corteza.

LIGNINA, SUBERINA Y SUBSTANCIA CUTICULAR.

Se utilizó el agua de cloro en la cual estos compuestos son solubles a la par que la celulosa es insoluble.

El residuo finamente pulverizado, se puso en digestión con el agua de cloro recientemente preparada, en la proporción de 100 c.c. de agua de cloro por 1 gr. de substancia.

Se decantó el líquido y se repitió la operación dos veces más, durando dos días cada tratamiento.

Finalmente, se pasó el residuo a un filtro tarado, se lavó con

agua conteniendo 0 grs. 003 de K (OH), luego, con agua destilada, y, por último, se secó y pesó.

La pérdida de peso que representa la lignina, suberina y substancia cuticular, fué de 6 grs. 600. Sea $\%$, 13 grs. 200.

CELULOSA.

Fué determinada sin detenernos en procedimientos de purificación, desecando el residuo insoluble, cuyo peso se determinó; y después, calcinando y pesando de nuevo para conocer las materias minerales y dosar por diferencia la materia celulósica.

Obtuvieronse los siguientes resultados:

Antes de la calcinación. .	23 grs. 170
Después de la calcinación 2 »	109

Lo que suministra los siguientes resultados para 100 gramos de substancia primitiva:

Celulosa	42 grs. 122
Cenizas residuales 4 »	218

* * *

Los resultados del análisis inmediato, obtenidos, pueden expresarse, en resumen, así:

A. — Materias solubles en $C_2 H_5 - O - C_2 H_5$	1.440
B. — » » » $C_2 H_5 (OH)$	2.218
C. — » » » $H_2 O$	7.504
D. — » » » $H_2 O + Na (OH)$	12.146
E. — » » » $H_2 O + H Cl$	6.870
F. — » » » $(H_2 O) Cl + K (OH)$	13.200
G. — Celulosa	42.122
Cenizas residuales	4.218
Agua	10.053
	99.770

CAPÍTULO IV.

Análisis de las cenizas de la corteza.

Como según experiencias verificadas en el curso del tiempo, las cenizas de las plantas contienen solamente, en general, un número reducido de metales y de ácidos, y sólo por excepción se investigan en ellas constituyentes que se encuentran con menos frecuencia, y siempre en pequenísimas cantidades (Bario, Stroncio, Litio, Cesio, Rubidio, Iodo, Bromo, Fluor, Boro, etc.), adopté para el análisis de las cenizas, el método que Fresenius describe en su obra analítica (1) y que parece ser el más recomendable (2).

Considera Fresenius, entre las substancias que se encuentran más ordinariamente en los vegetales, las siguientes:

Metales: potasio, sodio, calcio, magnesio, hierro, manganeso (3).

Acidos y cuerpos análogos: Silice, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido carbónico, cloro.

La variedad de otros elementos que con cierta frecuencia suelen encontrarse, y la débil proporción de algunos de ellos, hacen, por otra parte, difícil la aplicación de un método general que englobe la investigación y determinación de todos ellos; de ahí que como lo establece Fresenius, para resolver esta cuestión, se

(1) R. FRESENIUS, «Traité d'analyse chimique quantitative», II, 455. Paris, 1860.

(2) ADOLFO DOERING, «Los constituyentes inorgánicos de algunos árboles y arbustos argentinos y observaciones sobre los métodos más recomendables para el análisis de las cenizas vegetales», en el *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias*, II, 72. Córdoba, 1875.

(3) Habría que agregar también el aluminio, cuya existencia ha sido negada por M. Berthier, pero cuya presencia fué constatada por Sanssure, Malagutti y Durocher, y que según conclusiones de nuestra compañera, Maria L. Cobanera, en su tesis doctoral, es un componente normal en las cenizas vegetales.

debe sobre todo buscar la rapidez, teniendo por base el grado de exactitud necesaria.

Preparación de las cenizas. — Tres son las condiciones que es necesario llenar para preparar las cenizas objeto de un análisis:

1.º Que las partes de la planta a quemar estén secas, fragmentadas y desprovistas de todas las impurezas que mecánicamente puedan adherirse;

2.º Que las cenizas encierren la menor cantidad posible de partes no completamente incineradas;

3.º Durante la incineración es necesario evitar las pérdidas posibles por la elevación de la temperatura.

Para llenar el primer resultado, no fué necesaria ninguna operación, por cuanto la corteza de que nos ocupamos podía considerarse exenta de toda impureza mecánica, y se operaba sobre material ya seco y perfectamente pulverizado y tamizado.

Para obtener la segunda y tercera condición, es necesario efectuar la incineración a la temperatura más baja posible sin pasar del rojo sombrío, bajo la acción de una corriente de aire ni muy rápida ni muy lenta, para evitar que las cenizas sean por ella arrastradas o sean reducidas si la operación dura largo tiempo.

Si se pasa del rojo sombrío no sólo se fundirán los cloruros, los carbonatos y los fosfatos alcalinos, y se dificultará la combustión del carbón, que queda entonces como envuelto en estas sales, sino que pueden fácilmente volatilizarse los cloruros metálicos y los carbonatos alcalinos, a la par que una parte del ácido fosfórico.

Sin entrar aquí a indicar los distintos métodos de que puede hacerse uso para preparar las cenizas, salvando las causas de error mencionadas, me limitaré a referir solamente el que por mi parte he seguido.

Aproximadamente 100 gramos de polvo de corteza ⁽¹⁾ se car-

(1) Debe recordarse que el porcentaje de las cenizas, solubles, insolubles y totales, se determinó en la muestra utilizada para el dosage del agua. (Véase pág. 28).

bonizaron en una cápsula poco profunda de porcelana, en una mufla que se calentó lentamente. Cuando cesó el desprendimiento de productos combustibles, se elevó un poco la temperatura, pero sin pasar de rojo-sombra; después se trató varias veces por el agua hirviendo para extraer la mayor parte de las sales solubles, se secó el residuo y se calcinó impunemente al rojo vivo. El líquido filtrado se redujo por evaporación a un pequeño volumen y se agregó al residuo, con el que se mezcló, para luego evaporar y secar a 105-10° hasta peso constante.

DETERMINACIONES.

Algunos ensayos preliminares me bastaron para comprender que las cenizas no encerraban sino los elementos que de ordinario se encuentran en ellas, y para reconocer que debía clasificarlas entre las cenizas donde dominan los carbonatos.

Alcalinidad en SO₄ H₂. - La solución acuosa de las cenizas era alcalina.

Se calculó esta alcalinidad en SO₄ H₂, determinándola sobre 0 grs. 25 de cenizas en solución en el agua destilada, agregando un ligero exceso de ácido sulfúrico N/10 en presencia de helianlina y evaluando el ácido no combinado con hidrato sódico N/10, haciendo con un ensayo en blanco la corrección necesaria.

Fué necesario consumir 2.8 c.c. de SO₄ H₂ N 10, que corresponde para 100 gramos de cenizas, a:

$$2.8 \times 0.0049 \times 400 = 5.488 \text{ de SO}_4 \text{ H}_2$$

* * *

Para dosar todos los elementos se tomaron dos muestras: *A* y *B*. En *A*, se determinaron todos los elementos exceptuando el ácido carbónico y el cloro.

En *B*, se determinó el ácido carbónico y el cloro.

A. — *Determinación de la sílice (Si O₂) y del carbón.* — Cuatro gramos de cenizas fueron atacados en cápsula de porcelana, por ácido clorhídrico diluido (1:5) y adicionado de unas gotas de ácido nítrico; fué necesario para efectuar esta operación cubrir la cápsula con un embudo invertido, cuyo tubo sostenía otro embudito pequeño por el cual se introducía el ácido. Se evitaron así las pérdidas por proyección, que hubieran sido considerables dada la riqueza en carbonatos de las cenizas en cuestión.

Se calentó un poco; se lavaron los accesorios recogiendo las aguas de lavado en la cápsula; se llevó a sequedad en baño-maria, y se repitió el ataque con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico puro y unas gotas de ácido nítrico; se evaporó en baño-maria, y se llevó después a la estufa, donde se mantuvo el residuo a 120° C., durante 2 horas.

Después de enfriamiento, se atacó de nuevo con ácido clorhídrico concentrado, en frío, durante media hora, removiendo la masa y agregando luego 200 c.c. de agua destilada; se calentó en baño-maria, agitando, y se filtró el líquido ácido a través de filtro tarado seco. Se lavó el residuo con agua caliente intercalando algunos lavados con ácido clorhídrico al 20 por ciento; se secó el filtro con el residuo, entre 105 y 110° C., y se pesó; se llevó a la mufla; se mantuvo allí al rojo vivo, y después, sobre un mechero de Meker, se dejó enfriar, y se pesó de nuevo. El último peso se consideró como anhídrido silíceo (Si O₂) y la diferencia entre las dos pesadas como carbón (1).

Obtuvieronse los siguientes resultados:

Anhídrido silíceo (Si O₂) 0 grs. 0853.

$$\text{Sea } \% \frac{0,0853 \times 100}{4} = 2 \text{ grs. } 132.$$

(1) El procedimiento de ataque indicado así como el fraccionamiento que hago del líquido ácido, está calcado de la marcha sistemática seguida por el Dr. Enrique Herrero Ducloux y el Sr. Leopoldo Herrero Ducloux, en «Datos analíticos de la yerba-mate y sus falsificaciones», 142. Buenos Aires, 1915

Carbón 0 grs. 0107.

$$\text{Sea } \% \frac{0.0107 \times 100}{4} = 0 \text{ grs. } 267.$$

El líquido ácido se llevó a 500 centímetros cúbicos y se hicieron tres fracciones de la siguiente manera:

- a) De 250 centímetros cúbicos;
- b) De 125 centímetros cúbicos, y
- c) De 125 centímetros cúbicos.

La primera, dedicada a la determinación del anhídrido sulfúrico (SO_3); la segunda, a la del anhídrido fosfórico, óxido férrico y alúmina en conjunto ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), óxido manganeso (MnO), óxido de calcio (CaO) y óxido magnésico (MgO); y la última, a la del anhídrido fosfórico (P_2O_5).

Determinación del ácido sulfúrico en SO_3 . — Esta determinación, que requiere mucho cuidado y atención si se quiere llevar a cabo sin incurrir en sensibles errores, por lo difícil que resulta de purificar el precipitado de sulfato de bario, el cual arrastra siempre hierro que lo colora, se efectuó eliminando primero este elemento por el amoníaco bajo forma de hidrato, que se separó por filtración.

Los 250 c.c. de la fracción *a*, después de la eliminación previa de hierro, como queda dicho, se acidularon con ácido clorhídrico, se llevaron a la ebullición y se precipitaron con cloruro de bario, agregándolo gota a gota hasta que estuvo en exceso, y manteniendo el líquido en ebullición. Se dejó depositar el precipitado a un dulce calor y se decantó el líquido claro sobre un filtro; se lavó varias veces el precipitado con agua acidulada caliente; se recogió el precipitado, terminando el lavado con agua caliente.

Después de desecación, se quemó el filtro en crisol de platino; se destruyó el sulfuro formado por reducción del sulfato, agregando dos gotas de ácido sulfúrico; se agregó el precipitado, calcinó y pesó.

Obtúvose 0 grs. 0313 de SO_4Ba ; sea, por ciento, 1 gr. 565, que corresponde a 0 gr. 536 de (SO_3).

Determinación del anhídrido fosfórico, óxido férrico y alúmina ($P_2O_5 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$). — Los 125 centímetros cúbicos de la fracción *b* fueron adicionados de ácido nítrico, diluidos con agua a 300 centímetros cúbicos y llevados a ebullición; se agregó amoníaco con precaución poco a poco y de modo que la ebullición persistiese, y se mantuvo así hasta que el olor casi desapareció. Se filtró rápidamente en caliente lavando con agua hirviendo y conservando los líquidos filtrados; el precipitado obtenido se redisolvió con ácido clorhídrico y se precipitó de nuevo por el amoníaco, procediendo como queda dicho.

El precipitado obtenido se secó, se calcinó separado del filtro y se pesó, considerándolo como suma de anhídrido fosfórico, óxido férrico y alúmina ($P_2O_5 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$).

Obtúvose para los 125 c.c. que representan 1 gramo de cenizas, 0 grs. 0292.

Sea $\%$, 2 grs. 920.

Determinación del óxido férrico (Fe_2O_3). — Se determinó el (Fe_2O_3), utilizando el precipitado complejo ($P_2O_5 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$) y aplicando el método clásico de Margueritte, fundado, como es sabido, en que si en una disolución de una sal de protóxido de hierro conteniendo un exceso de ácido, se agrega permanganato de potasio; éste es reducido y la sal ferrosa se transforma en sal férrica, bastando sólo saber qué cantidad por ciento de esta solución puede transformar de protóxido de hierro en peróxido, para conocer fácilmente una cantidad de hierro desconocida.

La reducción se efectuó por medio del hidrógeno naciente, siguiendo a Fresenius ⁽¹⁾ en los detalles del método operatorio citado.

Se utilizó una cantidad de permanganato equivalente a 1 gr. 730 de Fe_2O_3 $\%$.

Determinación del óxido manganeso (MnO). — Los líquidos reservados después de la separación del precipitado complejo

(1) R. FRESERIUS, «*Traité d'analyse chimique quantitative*», I, 500. Paris 1909.

($P_2O_5 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$), se evaporaron a sequedad, calcinando ligeramente y redisolviendo el residuo en ácido clorhídrico con una pequeña cantidad de ácido nítrico.

A la solución así obtenida, neutralizada con amoníaco, se agregó un exceso de agua de bromo y más amoníaco; llevando a ebullición.

El manganeso se depositó al estado de bióxido hidratado, se lavó el precipitado por decantación, y luego se redisolvió en ácido clorhídrico con una pequeña cantidad de ácido nítrico; se diluyó la solución y precipitó de nuevo, como queda dicho, secando y calcinando el segundo precipitado de bióxido hidratado para transformarlo en óxido salino y calcularlo en óxido manganeso (Mn O).

Obtuve 0 grs. 149 de Mn_2O_4 para 100 grs. de cenizas, o sea 0 grs. 138 de (Mn O) óxido manganeso.

Determinación del óxido cálcico (Ca O). — Los líquidos resultantes de la separación del manganeso se llevaron a ebullición; se agregó un ligero exceso de oxalato de amonio, luego, un poco de amoníaco (en ligero exceso) prolongando la ebullición por 5 minutos más y dejando luego depositar el precipitado.

Se recogió el oxalato de cal así obtenido sobre un filtro, se lavó, secó, incineró con el filtro, y, finalmente, se calcinó ligeramente.

Se transformó el precipitado en sulfato, observando las precauciones conocidas ⁽¹⁾ y se le pesó bajo este estado para calcularlo como óxido cálcico (Ca O).

Obtúvose 0 grs. 6924 de $SO_4 Ca$, sea, expresado en Ca O, para 100 grs., igual a 28 grs. 519.

Determinación del óxido magnésico (Mg O). — El líquido liberado de la cal, se evaporó para reducirlo a pequeño volumen, agregando luego un exceso de amoníaco y una pequeña cantidad de fosfato de sodio (soluc. al 10 %), se agitó la mezcla, y se dejó reposar. Así precipitó la magnesia al estado de fosfato amónico magnésiano cristalino y adherente a las paredes del vaso. Se filtró

(1) FALKENBERG, obra ya citada, pág. 233.

y lavó el precipitado con agua amoniacal (2:1). Se secó, incineró, y luego se calcinó el precipitado en crisol de porcelana.

La masa calcinada se consideró como pirofosfato de magnesio: $Mg_2P_2O_7$, del que se calculó la magnesia (MgO) correspondiente, multiplicando por 0.3624.

Obtúvose, por ciento, 3 grs. 950 de $Mg_2P_2O_7$, o sea 1 gr. 431 de MgO .

Determinación del anhídrido fosfórico (P_2O_5). — Los 125 c.c. de la fracción *c*, se precipitaron como en el caso de la *b*, con amoniaco, pero sin detenernos en la purificación del precipitado complejo ($P_2O_5 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$), puesto que ahora no era necesario. Se redisolvió el precipitado en ácido nítrico y se determinó al ácido fosfórico al estado de pirofosfato de magnesio, después de precedente precipitación, como fosfomolibdato de amonio.

Este método ideado por Sonnenschein, ha sufrido, en el curso del tiempo, gran número de modificaciones. Me contento con recordar sintéticamente la de Woy, que he empleado por ser una de las más rápidas y exactas.

Si se trata la solución de un fosfato con nitrato de amonio, una cantidad suficiente de ácido nítrico y un pequeño exceso de molibdato de amonio, precipita inmediatamente a la ebullición incipiente todo el ácido fosfórico, como fosfomolibdato de amonio amarillo.

La manera como efectué la precipitación del fosfomolibdato de amonio, se diferencia de la prescripción de Woy (1) en que utilicé el reactivo nitro-molibdico, haciendo una sola precipitación en vez de dos.

El fosfomolibdato de amonio obtenido, se disolvió en amoniaco, y después de haber neutralizado éste por el ácido clorhídrico, se agregó de nuevo una cierta cantidad de amoniaco (5 c.c.), según lo aconseja Fresenius (2); en seguida la mixtura magnesiana,

(1) TREADWELL, «Trattato di chimica analitica», II. 336. Milano.

(2) FRESERIUS, obra citada, II, 467.

calentando hasta la ebullición incipiente, y, finalmente, se agregó una nueva cantidad de amoníaco, hasta que el volumen de éste llegó al cuarto del volumen primitivo.

El precipitado de fosfato amónico magnesiano se secó, se transformó por calcinación en pirofosfato, y como tal, se pesó.

Obtúvose para 100 gramos de cenizas 1 gr. 014 de $Mg_2 P_2 O_7$, lo que representa 0 grs. 646 de $P_2 O_5$.

Determinación del óxido de aluminio ($Al_2 O_3$). — Se obtuvo el porcentaje de este óxido por diferencia entre el peso total de los óxidos de hierro y de aluminio y el anhídrido fosfórico que conocíamos por la fracción *b*, y el peso del óxido férrico determinado volumétricamente, como se ha indicado.

Resulta, así, para el óxido de aluminio ($Al_2 O_3$) un peso igual a 0 grs. 544 por ciento.

B. — Determinación del ácido carbónico en (CO_2) y del Cloro (Cl) — Para efectuar estas determinaciones, se hizo uso de la segunda porción (*B*) de las cenizas.

Anhídrido carbónico (CO_2). — Se determinó por pérdida de peso, utilizando el aparato de Mohr y el ácido nítrico para la descomposición del carbonato o carbonatos.

Operando sobre 1 gramo de cenizas, se anotó una pérdida de peso correspondiente al anhídrido carbónico, igual a 0 grs. 2346, o sea $\%$, 23 grs. 460.

Cloro (Cl). — Filtrado el contenido del aparato o calcímetro, en el cual se hizo la disolución con ácido nítrico para la determinación anterior, se calentó dulcemente en baño-maria y se precipitó el cloro con nitrato de plata en exceso. Se dejó reposar al abrigo de la luz y se recogió sobre un filtro el precipitado de cloruro de plata; se lavó y desecó a 100° . Se incineró el filtro, las cenizas fueron tratadas luego por unas gotas de $NO_3 H$ y HCl evaporando a seco, para agregar después el precipitado, que se calcinó hasta fusión de los bordes, y se pesó.

Obtúvose 0 grs. 0125 de cloruro de plata, que representan, para 100 gramos de cenizas, 0 grs. 300 de cloro (Cl).

* * *

Puede admitirse como composición de las cenizas de la corteza de *Xylosma venosum*, la siguiente:

	Por ciento.
Cenizas totales.....	12.108
» solubles en agua.....	2.124
» insolubles.....	9.984
Alcalinidad en (SO ₄ H ₂).....	5.488
Carbón.....	0.267
Sílice en (Si O ₂).....	2.132
Acido clorhídrico en (Cl).....	0.309
» carbónico en (CO ₂).....	23.460
» sulfúrico en (SO ₃).....	0.536
» fosfórico en (P ₂ O ₅).....	0.646
Oxido férrico en (F ₂ O ₃).....	1.730
» de aluminio en (Al ₂ O ₃).....	0.544
» de manganeso en (Mn O).....	0.138
» de calcio en (Ca O).....	28.519
» de magnesio en (Mg O).....	1.431

CONCLUSIONES GENERALES.

La corteza del *Xylosma venosum* N. E. Brown, contiene un principio de naturaleza alcalóidica amorfa, al cual debe su sabor amargo característico, y que no ha sido señalado hasta ahora por ningún investigador en ninguna especie de la familia de las Flacourtiáceas.

Dicho principio se encuentra en la proporción de 0 grs. 390 por ciento, y es de poca acción fisiológica.

Encierra esta corteza un tanino catéquico en la proporción de 1 gr. 244 por ciento.

Ella contiene, además, por ciento: 10 grs. 052 de agua, 0 gramos 884 de materia grasa, 0 grs. 209 de una resina soluble en éter, 1 gr. 522 de flobafenes, 0 grs. 130 de una resina soluble en alcohol, 0 grs. 980 de compuestos pécticos solubles en agua, 1 gr. 236 de dextrina, 0 grs. 601 de albuminoides solubles en agua, 2 grs. 500 de compuestos pécticos y materias albuminoides solubles en hidrato sódico, probablemente 1 gr. 588 de saponoides, 5 grs. 091 de almidón, 0 grs. 649 de oxalato de potasio, 2 grs. 351 de oxalato de calcio, 13 grs. 200 de lignina, suberina y substancia cuticular, 12 grs. 108 de cenizas, con la composición que dejo expresada, 42 grs. 122 de celulosa, y una materia colorante roja.

Dada la naturaleza del principio alcalóidico y su débil acción fisiológica, creo puede él colocarse, y, por ende, la corteza, entre los eupépticos en el grupo de los amargos.

La Plata, Mayo de 1916.

BENITO S. ONDARRA.

La Plata, Mayo 31 de 1916.

Presentada en la fecha, pase a estudio de la Comisión examinadora de tesis, para que se expida dentro del plazo de un mes, fijando las proposiciones accesorias, de acuerdo con las disposiciones vigentes.

SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO
Director.

CARLOS E. HEREDIA
Secretario.

La Plata, Junio 30 de 1916.

La mesa examinadora que subscribe ha estudiado la tesis del ex alumno Benito S. Ondarria, y resuelve aceptarla.

E. HERRERO DUCLOUX. — A. COGLIATI.
P. T. VIGNAU. — AUGUSTO SCALA. —
R. GANS.

PROPOSICIONES ACCESORIAS.

- 1.^a — Identidad entre la quebrachina y la yohimbina.
- 2.^a — Métodos de separación de las saponinas.
- 3.^a — Lipoides vegetales.

